

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

**Силаева Анна Александровна**

**Медь-полимерные покрытия, получаемые методом  
катодного электроосаждения**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Квасников Михаил Юрьевич

Москва, 2019

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	9
1.1 Металл-полимерные покрытия и композиционные материалы.....	9
1.1.1 Способы получения металл-полимерных покрытий и композитов ...	14
1.2. Медь-полимерные покрытия и композиты .....	17
1.2.1 Наноразмерные медные наполнители в полимерных покрытиях и композитах с повышенной теплопроводностью.....	19
1.2.2 Фунгицидные и анти бактериальные покрытия с CuНЧ .....	22
1.2.3 Антикоррозионные покрытия с CuНЧ.....	23
1.3 Получение лакокрасочных покрытий методом электроосаждения полимерных электролитов .....	26
1.3.1 Анодное электроосаждение .....	28
1.3.2 Катодное электроосаждение .....	30
1.3.3 Влияние природы металла подложки на процесс пленкообразования при электроосаждении и свойства покрытий.....	32
1.4 Электроосаждение из водных растворов неорганических солей металлов при получении гальванических металлических покрытий.....	34
1.4.1 Меднение.....	36
1.4.2 Никелирование .....	41
1.4.3 Кадмирование.....	42
1.4.4 Электролитическое покрытие сплавами.....	43
1.5 Вывод из литературного обзора .....	45
<b>2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b> .....	47
2.1 Объекты исследования .....	47
2.2 Процесс катодного электроосаждения.....	51
2.3 Методы исследования .....	52
<b>3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ</b> .....	57
3.1 Определение оптимальных параметров нанесения и состава композиций .....	57
3.2 Выбор оптимального напряжения нанесения .....	57
3.3 Выбор оптимального состава композиции.....	59
3.4 Физико-механические свойства полученных покрытий.....	60
3.5 Характеристики медь-полимерных покрытий.....	62

3.6	Определение оптимальных режимов нанесения и свойств на различных подложках. ....	65
3.7	Механизм и особенности формирования медь-полимерных покрытий ...	71
3.7.1	Эквивалент осаждения.....	72
3.7.2	Определение гель-фракции медь-полимерного покрытия .....	73
3.7.3	Исследование процесса термоотверждения медь-полимерных покрытий .....	78
3.7.4	Механизм осаждения меди во время формирования покрытия.....	81
3.8	Пигментированные медь-полимерные покрытия.....	85
3.9	Биметалл-полимерные покрытия .....	92
3.10	Разработка разового технологического регламента на процесс получения теплопроводящих медь-полимерных покрытий .....	99
	<b>ВЫВОДЫ</b> .....	101
	<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ</b> .....	103
	<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	105
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А</b> .....	113
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б</b> .....	134
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В</b> .....	135

## **ВВЕДЕНИЕ**

Современное материаловедение развивается в настоящий момент времени таким образом, что большинство новых материалов представляют собой сложные по составу многокомпонентные системы, где каждое составляющее за счет определенных характеристик и своей природы, оказывает определенное и даже определяющее воздействие на материал в целом, его конечные свойства. Изучение таких систем и технологий их создания представляет большой интерес и является перспективным направлением научных разработок. К таким системам относятся в частности лакокрасочные полимерные покрытия.

Технологический прогресс, расширение областей деятельности человека ставит перед наукой новые задачи и предъявляет все повышающиеся требования к материалам. Лакокрасочные покрытия являются уникальным композиционным материалом, небольшое количество которого, по отношению к целому изделию, способно обеспечить сохранение свойств изделия, а в некоторых случаях даже придать новые свойства, которые в свою очередь зависят от свойств лакокрасочного покрытия. Обеспечить требования к лакокрасочным покрытиям и расширить возможные функции их применения можно за счет использования и изучения новых подходов получения лакокрасочных покрытий.

Одним из наиболее сложных с технологической точки зрения, но при этом экологически полноценным методом получения лакокрасочных покрытий является метод электроосаждения полимерных электролитов. Этим методом возможно получать покрытия равномерной толщины на изделиях сложной конфигурации.

Привлекательной целью является создание металл-полимерных покрытий, где частицы металла равномерно распределены в покрытии, еще более привлекательным является процесс, в ходе которого частицы металла формируются непосредственно в процессе нанесения покрытий. Зачастую

решение некоторых технологических задач лежит на стыке различных научных направлений и областей знания. За счет наличия технологического подобия процессов катодного электроосаждения полимерных электролитов и электролитического восстановления металлических покрытий из неорганических солей металлов, а именно, процессы проходят в водной среде, формирование покрытий происходит на токопроводящей подложке-катоде, возможность совместного осаждения на катоде и металла, за счет его восстановления, и полимерного связующего, за счет химических процессов, показалась реальной с научной и технологической точек зрения.

В качестве металла для получения металл-полимерных покрытий была выбрана медь, как доступный металл с одним из наиболее высоких значений теплопроводности и прочими характерными свойствами.

#### **Актуальность темы исследования**

В настоящее время теплоотводящие устройства, такие как радиаторы, конвекторы, теплообменники и т.д. окрашиваются лакокрасочными материалами методом электроосаждения. Привлекательным является возможность повышения теплопроводности таких покрытий за счет получения металл-полимерных покрытий взамен полимерных. Таким образом, создание медь-содержащих полимерных покрытий с повышенной теплопроводностью, наносимых методом электроосаждения, является актуальной темой для научного исследования.

**Цель данной научной работы** - получение медь-полимерных покрытий сочетанием в одном технологическом процессе электроосаждения на катоде водорастворимого аминосодержащего олигомерного пленкообразователя с электролитическим осаждением меди из их общего электролита, изучение процесса и свойств получающихся покрытий.

В соответствие с поставленной целью необходимо было решить следующие задачи:

- показать принципиальную возможность совместного осаждения полимерных электролитов и солей металлов при электроосаждении из общего электролита на катоде;

- получить методом катодного электроосаждения медь-полимерные покрытия и определить оптимальный состав лакокрасочной металлополимерной композиции и условия процесса;

- исследовать механизм электроосаждения при формировании медь-полимерных покрытий и изучить влияние медьсодержащего неорганического электролита на процесс электроосаждения металлополимерной композиции;

- изучить физико-механические и теплопроводящие свойства медь-полимерных покрытий, полученных как на стальной, так и на других подложках;

- определить возможность получения биметалл-полимерных теплопроводных покрытий на основе меди и никеля, меди и кадмия с повышенными защитными свойствами.

**Научная новизна.** Впервые предложен оригинальный метод получения металлополимерных покрытий сочетанием в едином технологическом процессе электроосаждения на катоде аминоксодержащих полиэлектролитных пленкообразователей и электролитического осаждения металлов. Установлен механизм формирования медь-полимерных покрытий во время процесса электроосаждения. Определен оптимальный состав лакокрасочной композиции для получения покрытий. Определены морфология, структура и свойства образующихся медь-полимерных покрытий. Установлено наличие наноразмерных частиц металла в медь-полимерном покрытии. Установлено, что в покрытии медь равномерно распределена по всей толщине покрытия. Получены медь-полимерные покрытия высокими эксплуатационными характеристиками. Установлено, что медь-полимерные покрытия по сравнению с полимерными покрытиями обладают увеличенной в 1,5-2 раза теплопроводностью, большей твёрдостью, при неизменной адгезии и

эластичности. Показана принципиальная возможность получения биметалл-полимерных покрытий совместным электроосаждением на катоде композиций аминоксодержащих полиэлектролитных пленкообразователей с ацетатами меди и никеля, а также с ацетатами меди и кадмия из их общих электролитов.

### **Практическая значимость**

Разработана композиция для получения медь-полимерных покрытий методом катодного электроосаждения с увеличенной теплопроводностью для окраски бытовых конвекторов и технологический регламент на ее применение. Проведена окраска опытной партии конвекторов на предприятии ЗАО «Сантехпром» (г. Москва) с повышенной теплоотдачей.

### **Методология и методы исследования**

В работе использованы методы исследований ДСК, ТМА, рентгеноспектральный анализ, атомно-эмиссионная спектрометрия, АСМ, Определение теплопроводности осуществлялся импульсным методом в условиях нестационарного температурного поля. Оценку качества и определения физико-механических свойств покрытий проводили с помощью следующих методов ГОСТ, для лакокрасочных покрытий: ГОСТ 9.414-2012 «Метод оценки внешнего вида ЛКП»; ГОСТ Р 53007-2008 «Метод испытания на быструю деформацию (прочность при ударе)»; ГОСТ Р 52740-2007 «Метод определения прочности покрытий при изгибе вокруг цилиндрического стержня»; ГОСТ 31149-2014 «Определение адгезии методом решетчатых надреза»; ГОСТ Р 54586-2011 «Метод определения твердости покрытия по карандашу»; ГОСТ 6507-1 2007 «Метод измерения микротвердости по Викерсу»; ГОСТ Р 9.905-2007 «Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей» ГОСТ 9.403-80 метод А.

**Степень достоверности и апробация результатов:** Результаты работы были доложены на XI, XII, XIII Международных конгрессах молодых учёных по химии и химической технологии (Москва, «МКХТ-2015, 2016, 2017»); Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых

ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов» 2017 г; VII Всероссийская Каргинская конференция "Полимеры-2017"; «XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» 2016г; VII Бакеевская конференция «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты», 2018 г.

Часть исследований была выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (проект № 14.574.21.0019 и 14.574.21.0133).

По материалам диссертации опубликовано 9 научных статей, 6 из которых входят в перечень ВАК и тезисы 8 докладов на научных конференциях, получен 1 патент РФ.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 112 страницах, содержит 37 рисунков, 27 таблиц и 85 библиографических ссылок.



# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Металл-полимерные покрытия и композиционные материалы

Металл-полимерные системы представляют собой это гетерогенные системы, в которых реализуются поверхностные явления на границе раздела полимер - металлическая фаза [1-3]. Свойства металл-полимерных систем зависят от природы полимера и характеристик металлического наполнителя, степени наполнения и характера распределения металлической фазы, а также ее структуры, некоторые из этих показателей определяются в значительной степени способом получения конкретной системы.

Металл-полимерные системы способны сочетать полезные свойства полимеров и металлов, такие как простота в изготовлении изделий, электропроводность, теплопроводность, прочность и эластичность. Наполненные наноразмерными частицами полимеры называют нанокompозитами из-за их двухфазной природы [4-6].

Металл-полимерные системы (композиты, покрытия, функциональные составы и т.д.) могут быть получены несколькими способами [1,7-8]:

- механическое перемешивание металлических частиц (может быть в виде суспензии) с полимерной фазой (раствор, расплав, порошок);
- термическое или электролитическое восстановление металлов из их соединений, непосредственно в среде полимера (растворе, расплаве);
- пропитка металлических жгутов, тканей или пористых металлических структур раствором или расплавом полимера.

Получать изделия из таких систем можно любым известным способом, подходящим для данной системы – формование, литье под давлением, экструзия, нанесение покрытий из растворов.

Для некоторых задач, которые ставит промышленность, может стать наилучшим решением использование материалов, содержащих наноразмерные металлические частицы, поскольку для них характерны такие явления как,

плазмонный резонанс, суперпарамагнетизм и т. д., благодаря чему они могут придать материалам уникальные свойства.

Маленький размер нанонаполнителей (1-30 нм), в частности нанометаллических частиц обуславливает сложности при работе с ними. Существует ограниченное количество способов, позволяющих эффективно использовать свободные нанометаллические наполнители [9]. Наноразмерные металлы очень нестабильны, они агрегируют из-за высокой свободной поверхностной энергии а также могут легко окисляться в условиях загрязненного воздуха, влажности, SO<sub>2</sub> и т. д. Использование диэлектрической матрицы позволяет решить проблемы стабилизации наноразмерных частиц. Для создания функциональных материалов, полимеры являются перспективной матрицей для наноразмерных металлических частиц, поскольку они могут иметь множество полезных характеристик: обладать электроизолирующими и теплоизолирующими свойствами или наоборот электропроводимостью и теплопроводимостью, могут иметь гидрофобную или гидрофильную природу, могут демонстрировать высокую твердость или эластичность.

Свойства металлов подвергаются значительным изменениям при уменьшении до нано-размеров, поэтому их композиты с полимерами представляют большой интерес как функциональные материалы.

Новые свойства, наблюдаемые в наноразмерных металлических частицах (мезоскопические металлы) создаются квантово-размерными эффектами (т. е. удержанием электронов и поверхностными эффектами). Эти явления зависят от размера частиц и их силу можно регулировать, меняя размерность частиц. Квантово-размерные эффекты возникают в наноразмерных металлических частицах вследствие ограниченного пространства для перемещения электронов, которое сопоставимо с их длиной волны Де Бройля; следовательно, их состояния квантуются как и в атомах. Поверхностные эффекты обусловлены увеличением общей поверхности – с уменьшением размера, число поверхностных атомов превышает число внутренних атомов. В результате

свойства вещества определяются характеристиками поверхностных атомов, в отличие от свойств микро и макрообъектов, чьи свойства определяют внутренние атомы. Поверхностная природа наноразмерного объекта значительно отличается от объекта макромира. Атомы на поверхности массивного кристаллического твердого тела расположены главным образом на базальных плоскостях, но они почти полностью преобразуются в краевые и угловые атомы при уменьшении до нано-размера [10].

Из-за очень низкого координационного числа крайние и угловые атомы химически реактивны, суперкаталитически активны, сильно поляризуемы и т. д., в сравнение с атомами на базальных плоскостях. Интересными эффектами являются зависящие от размера ферромагнетизм и суперпарамагнетизм характерные для всех металлов (включая диамагнитные металлы, такие как серебро); хроматизм наблюдаемый у серебра, золота и меди из-за поглощения плазмона; фото- и термолюминесценция; и суперкаталитический эффект (сверхтонкие катализаторы характеризуются необычайно более высокой каталитической активностью и отличной селективностью по сравнению с соответствующими тонкоизмельченными порошками). Кроме того, из-за исчезновения зонной структуры металлы становятся термически и электрическими изоляторами при очень малых размерах. Они имеют высокую химическую реактивность (гетерогенные реакции становятся стехиометрическими, новые схемы реакций становятся возможны, например: наноразмерные благородные металлы очень реактивны), являются суперпоглощающими и показывают совершенно разные термодинамические параметры (например, они плавятся при гораздо более низких температурах). Многие из этих уникальных химико-физических характеристик наноразмерных металлов остаются неизменными после встраивания в полимеры (например, оптические, магнитные, диэлектрические и теплопроводящие свойства), поэтому они и могут использоваться для придания специальных свойств полимерам [11].

Отправной точкой для понимания механизмов, связанных с появлением новых свойств в металлополимерных наноструктурированных системах, является характеристика их структуры. Для исследования микроструктурных особенностей наноуполненных и нанокомпозиционных материалов в основном используют просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), рентгеновскую дифракцию (РСА) и оптическую спектроскопию (УФ-Видимой части спектра). Эти три метода очень эффективны при определении морфологии частиц, кристаллической структуры металлов, состава и размера частиц в композитах.

Из многих методов, которые были использованы для изучения структуры металл-полимерных нанокомпозитов, просвечивающая электронная микроскопия несомненно, была наиболее полезной. Этот метод в настоящее время используется для изучения внутренней морфологии нанокомпозитов. Высококачественные изображения можно получить из-за присутствия в образце областей, которые не допускают высоковольтного прохождения электронного луча (т.е. металлических областей) и областей, совершенно прозрачных для электронного луча (то есть полимерная матрица). Проникающая электронная микроскопия с высоким разрешением (HR ПЭМ) позволяет провести морфологические исследования с разрешением 0,1 нм, и, таким образом, этот метод позволяет точно определить размер, форму и атомную решетку наночастиц.

Широкоугольная рентгеновская порошковая дифракция одна из самых универсальных методик, используемых для характеристики структуры нанокристаллических металлических порошков. Сравнение размера кристаллитов, определенных на дифрактограмме РСА, с использованием Формулы Шеррера с размером зерна, полученным из изображения, с помощью ПЭМ, позволяет установить, имеют ли наночастицы моно- или поликристаллический характер.

Большинство металлических кластеров характеризуются поверхностным плазмонным резонансом, который представляет собой колебание электронов плазмы поверхности, индуцированных электромагнитным полем; следовательно, их микроструктура может быть косвенно исследована с помощью оптической спектроскопии (УФ-видимой части - спектроскопия). Характерное поглощение (форма, интенсивность, положение и т. д.) строго связано с природой, структурой, топологией и т. д. кластерной системы. Фактически, частота поглощения является отпечатком конкретного металла, возможное расщепление пиков отражает явления агрегации, интенсивность пика связана с размером частиц, длина волны поглощения связана с формой частицы, сдвиг поглощения с повышением температуры свидетельствует о плавлении кластера, и так далее. Для биметаллических частиц информация о внутренней структуре (интерметаллическая или сердцевидная / оболочка), и составе можно судить по частоте поглощения. В отличие от автономных методов (например, ПЭМ, РСА) этот метод позволяет проводить измерение и мониторинг кластеров в режиме on-line и in situ в морфологической эволюции системы. Этот метод может быть успешно использован при изучении механизмов зарождения и роста кластера.

Описанный ряд основных методов, позволяющих охарактеризовать нанокондиты далеко не полон. Достижения в рамановской спектроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии и многих других методах также позволили достичь определенных результатов в технологии получения (новые возможности получения знаний о структуре нанонаполненных покрытий, формах и размерах образующихся частиц позволила развивать технологии их получения) нанонаполненных полимерных материалах.

Из-за полосы поверхностного поглощения плазмона атомные кластеры металлов могут использоваться в качестве пигментов для оптических

пластмасс. В этой области нашли применение том числе интерметаллидные кластеры (например, Pd / Ag, Au / Ag).

Значительный интерес вызывают наноразмерные металлы (например, золото, серебро) нелинейной оптической поляризуемости, вызванной квантовым улучшением металлического электронного облака. При облучении светом при определенной пороговой мощности, оптическая поляризация отличается от обычной линейной зависимости своей силой. При введении этих частиц в прозрачные полимерные матрицы, нелинейные оптические устройства могут быть выполнены в легко обрабатываемой форме. Эти материалы используются для получения ряда устройств для фотоники и электрооптики. Наконец, внедрение в полимер наночастиц металлов представляет собой простой, но эффективный способ использования мезоскопических свойств наноразмерных металлов. В том числе и создание антибактериальных полимерных наноструктурированных композитов, содержащих наночастицы меди или серебра, различные каталитические системы.

Большое разнообразие расширенных функциональных возможностей современных материалов может стать доступным благодаря этому классу материалов [9]. Свойства металл-полимерных нанокомпозитов непосредственно зависят от способов их получения, поскольку от этого может зависеть как размер полученных частиц или их кластеров, так и распределение их в матрице полимера.

#### 1.1.1 Способы получения металл-полимерных покрытий и композитов

Было разработано ограниченное число методов получения металлополимерных нанокомпозитов. Обычно такие методы состоят из высокоспецифических подходов, которые можно классифицировать как методы *in situ* и *ex situ*. В *in situ* методы осуществляются в две стадии: на первой стадии полимер синтезируется в растворе, содержащем ионы металлов, введенные до или после синтеза. Затем ионы металлов в полимерной матрице восстанавливаются химически, термически или помощью УФ облучения. В

процессах *ex situ* металлические наночастицы химически синтезированы, а их поверхность пассивирована органическими веществами. Полученные наночастицы диспергируют в полимерном растворе или жидком мономере, который затем полимеризуют.

Традиционная схема получения наночастиц металла позволяет получать металлические наночастицы, чья поверхность пассивирована монослоем молекул ПАВа, например *n*-алкантиола (т. е.  $C_nH_{2n+1}-SH$ ). Пассивация поверхности играет важнейшую роль, поскольку она позволяет избежать агрегации и явления поверхностного окисления или загрязнения. Кроме того, частицы металла приобретают гидрофобность и поэтому могут легко смешиваться с полимерами.

Считается, что методы *ex situ* для синтеза нанокomпозитов металл / полимер часто предпочтительней методов *in situ*, из-за более высокого качества (внешний вид, оптические свойства и т.д.), которым обладают конечные *ex situ* продукты.

В [12] Описаны методы получения различных металл-полимерных нанонаполненных композитов. Один из методов позволяет получить свободные от внутрисистемных контактов между частицами дисперсий пассивированных кластеров золота в полистироле, он основан на традиционной методике синтеза коллоидного золота, то есть спиртовом восстановлении тетрахлораурата водорода в присутствии поливинилпирролидона в качестве полимерного стабилизатора. Основная функция стабилизатора заключается в том, чтобы избежать агломерации кластеров, но также позволяет выделить кластеры в ходе соосаждения. Было обнаружено, что полученные наноразмерные частицы золота в полимерной оболочке, могут быть растворены в алкан-тиоловых спиртовых растворах до получения тиол-derivатизированных золотых кластеров путем абсорбции тиолом металлических частиц.

В отличие от других подходов к синтезу тиолауратов, приведенных в литературе, этот метод позволяет полностью контролировать пассивированный

золотой кластер, поскольку количество тиоловых молекул эквивалентно кластерам золота, а размер металлических частиц может четко регулироваться путем изменения состава реакционной смеси. Тот же метод может быть использован также для получения нано-кластеров других металлов.

Во втором подходе, описанном в [13] используются гомолептические меркаптиды в качестве эффективной добавки для металлизации пластика. Этот метод позволяет получать дисперсию монодисперсных наночастиц в полимерной матрице с размерами и коэффициентами заполнения, которые могут регулироваться путем изменения количества растворенного прекурсора тиолата и оптимизации времени или температуры. Алкантиолаты переходных металлов представляют собой органические соединения характеризующиеся сочетанием химических и физических свойств действительно подходящих для образования наноразмерных металлических частиц в полимерной матрице. Эти соединения просты в получении и имеют гидрофобную природу, совместимую с большинством полимеров. Кроме того, термолиз меркаптида происходит при умеренно низких температурах (150-200 °C), но эти соединения достаточно стабильны при комнатной температуре, и, следовательно, могут обрабатываться и храниться без особой осторожности.

В работах [14] описаны методы получения металл-полимерных нанокомпозитов, как в массе так и в растворе. Основные преимущества растворимых систем, особенно если они сохраняют растворимость после образования наночастиц, заключаются в их потенциальном использовании для микрогетерогенного катализа, создания магнитных жидкостей, или образования тонких осажденных или свободных пленок (последние были получены в мицеллах блок-сополимеров и некоторых функциональных коллоидах полисилсесквиоксана). Свойства наночастиц могут сильно зависеть от окружающей полимерной наносреды, в частности в ходе модификации поверхности наночастиц полимерными функциональными группами.



Следовательно, тип полимера, внутренняя структура полимера на наноуровне играет решающую роль в свойствах материала.

Изменение типа и характеристик полимера позволяет разработать сложные металл-полимерные нанокомпозиты с перестраиваемыми свойствами.

Использование нанонаполнителей – металлов в виде стабилизированных дисперсий или порошков, полученных методом *ex-situ* представляется технологически более выгодной, поскольку позволяет вводить в системы достаточное количество металла, при этом исключаются возможные при методе *in-situ* влияния на процесс получения металл-полимера различных факторов, определяющих стабильность частиц и системы в целом. Но для некоторых технологий получения материалов, покрытий или композитов метод *in-situ* может стать отличным технологическим решением, поскольку формирование наноразмерных металлических частиц и полимера происходит в одной системе, образуя таким образом композит, а также могут реализовываться совершенно иные взаимодействия частица металла-полимер. Благодаря тому, что стабилизация частиц металла осуществляется непосредственно макромолекулами полимера, который и является будущей матрицей композиционного материала.

## 1.2. Медь-полимерные покрытия и композиты

Медь вводят в полимерные покрытия и композиты для различных целей, одной из наиболее распространенных целей введения является повышение теплопроводности. Среди возможных вариантов различают композиты с наноразмерными частицами меди и микроразмерными, соответственно такие композиционные материалы различаются и по свойствам и по технологиям получения.

Медные наноматериалы (CuNM) получили значительное внимание, как наполнители из-за низкой стоимости и доступности меди по сравнению с золотом и серебром. Опубликован обширный ряд работ, посвященных получению медь-содержащих наноматериалов с различным применением.

Сообщается об отличных свойствах, таких как высокая тепло-и электропроводность [15,16], противогрибковое и антибактериальное действие и т. д. [17]. Авторы [18] изучили получение гибридной системы металл-полимер (наночастицы меди и полиаминосалициловой кислоты) с использованием метода *in situ*, где в качестве исходных веществ использовали сульфат меди и аминсалициловую кислоту, соответственно. Такая гибридная система использовалась для устройства, с электропроводными свойствами. Поведение вольт-амперных характеристик устройства на основе металл-полимера изучали по механизму Пуля-Френкеля и определяли омическую емкость.

Показано, что медь-содержащие наноматериалы уменьшают шероховатость поверхности стали для повышения свариваемости и повышения коррозионной стойкости [19]. Медьсодержащие нанонаполнители в изменяющих фазовое состояние материалах используют для повышения теплопроводности, облегчающей передачу тепла и повышающей эффективность хранения энергии [20-22], CuNM также были добавлены в жидкости для повышения их тепловой эффективности [23], наночастицы меди (CuNC) увеличивают гидрофильность, которая также способствует в дальнейшему проявлению противоположающихся эффектов (80-95%) [24]. Полимерные покрытия содержащие наночастицы меди показывают замедление роста бактерий как грамотрицательных, так и грамположительных [25], нанокompозит на основе меди может увеличивать их микротвердость и стойкость к истиранию на 35% - 88% [26]. Следовательно, медьсодержащие нанонаполненные материалы могут значительно повысить эффективность использования функциональных материалов в современном строительстве.

В последнее десятилетие широко изучаются медьсодержащие нанонаполненные материалы, и многие обзоры сосредоточены на различных морфологиях и методах получения медьсодержащих нанонаполненных материалов. Например, группа Wiley рассмотрела условия получения наномедных частиц, продолговатой формы из раствора и показала взаимосвязь

структуры и свойств в таком объекте [27]. Cheng и др. [28] представил всеобъемлющий обзор текущего прогресса в разработке 1D медной наноструктуры., где подробно рассматриваются синтез, физические свойства и применение 1D медных наноструктур. Еще один обзор, представленный группой Moon [29] посвящен химическим методам синтеза нано- частиц меди и их перспективным применениям в электричестве, включая прозрачные электроды и гибкую / растяжимую электронику.

Группа Lee представила обзор, посвященный электронным и оптические свойствам нано-медных проводников, а также их применения в прозрачных, проводящих пленках [30]. Кроме того, Varma и др. [31] рассмотрели Cu и Cu-производные наночастицы, включая синтез, характеристику и их всевозможные применения в катализе. Зеленые технологии синтеза наночастиц меди были рассмотрены Fahmy и др. Изучали различные биологические восстановители, используемые для получения CuНЧ, и некоторые из их каталитических и биомедицинских применений [32]. Guo и др. ввели флуоресцентные CuНЧ. Изучили синтез и применение зондирующего иона металла [33]. Pathan et al. также рассмотрели методы синтеза CuНЧ и их люминесцирующие свойства [34].

Несмотря на многочисленные работы, опубликованные на настоящий день в современной промышленности нет достаточного применения материалов, содержащих нано-частицы меди. Хотя многие научные группы сообщили о повышении специальных и эксплуатационных свойствах CuНМ, по сравнению с традиционными материалами.

1.2.1 Наноразмерные медные наполнители в полимерных покрытиях и композитах с повышенной теплопроводностью.

Полимерные смолы являются связующим, используемым для большого разнообразия защитных покрытий, обеспечивая высокую прочность и электрическую изоляцию. Но полимерные смолы как правило требуют высокой степени наполнения (> 30% по объему) неорганическими наполнителями для

достижения желаемой теплопроводности, если это необходимо, высокая степень наполнения отрицательно сказывается на физико-механических свойствах и внешнем виде покрытий. По этой причине существует потребность в наполнителе, который может обеспечить повышение теплопроводности при невысокой степени наполнения покрытия.

Из-за доступности и высокой теплопроводности, медьсодержащие наноматериалы – перспективные наполнители для достижения высокой теплопроводности полимерных покрытий. Chen и др. [35] синтезировали наночастицы меди диаметром 20 нм и 40 нм в длину, ввели их в эпоксидную смолу для формирования теплопроводящего полимерного композита. Как показано, композит на основе эпоксидной смолы, с содержанием 0,12 объемных % наночастиц меди, показал теплопроводность 2,59 Вт/мК, что соответствует 4-кратному улучшению теплопроводности по сравнению с простой эпоксидной смолой.

Ahn и др. [36] синтезировали наночастицы меди в ходе разложения нитрата меди (II) гидразином. Поверхность наночастиц меди была впоследствии покрыта диоксидом титана для улучшения электрической изоляции и улучшения смачивания частиц полимером. Авторы исследовали зависимость теплопроводности от концентрации наночастицы меди в эпоксидной смоле. Выяснили, что теплопроводность полученных композитов, увеличивается экспоненциально с увеличением наполнения медных наночастицы, модифицированных диоксидом титана. В сравнении с необработанными медными наночастицы, модифицированные показывают улучшенное взаимодействие с эпоксидной матрицей. Экспериментальные данные по теплопроводности оказались даже выше для обеих моделей, чем предсказанные теоретически, поскольку при построении теоретической модели не была учтена развитая поверхность полученных образцов.

Медь-полимерные композиты на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и линейного полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) с различным

содержанием меди были приготовлены путем смешивания в расплаве [37]. Было обнаружено, что распределение частиц медного порошка относительно равномерны как при низком, так и в высоком содержании меди. Наблюдалось кластерное образование частиц меди при более высоком содержании, а также образование перколяционных структур меди в матрицах ПЭ. Результаты ДСК показывают, что содержание Cu мало влияет на температуры плавления ПЭНП и ЛПЭНП в этих композитах. По результатам определения энтальпии плавления можно заключить, что частицы меди действуют как зародышеобразователи, что приводит к повышению кристалличности полиэтилена. Термическая стабильность ПЭНП, заполненного порошком меди, лучше, чем для незаполненного полимера. Композиты ЛПЭНП обладают лучшей стабильностью только при более низком содержании Cu. Как правило, композиты обладают более слабыми механическими свойствами (кроме модуля Юнга) по сравнению с ненаполненными полимерами. Теплопроводность и электропроводность композитов были повышены, по сравнению с чистой полиэтиленовой матрицей как для ПЭНП, так и для ЛПЭНП. Из этих результатов критическая концентрация была определена как 18,7 об.% меди для обоих полимеров.

Авторы в [38] исследовали теплопроводность и удельную теплоемкость полипропиленовой матрицы, наполненной медными частицами двух различных размеров. Также проводилось параллельное исследование зависимости электропроводности. Наибольшая способность к переносу тепла наблюдалась для композитов, заполненных меньшими частицами. Исследования электропроводности показали, что размер наполнителей также влияет на порог перколяции.

Можно сделать вывод, что введение наночастиц меди в полимерное лакокрасочное покрытие приведет к возрастанию теплопроводности, при оптимальном распределении наночастиц меди в полимерной матрице. Как описано выше уже небольшое наполнение может значительно увеличить

теплопроводность материала, причем размер частиц также влияет на конечные свойства.

### 1.2.2 Фунгицидные и антибактериальные покрытия с CuНЧ

Raputica и др. [39] получали CuНЧ с размером  $9.25, \pm 1,79$  нм, посредством химического синтеза в водной среде. Фунгицидные свойства полученных покрытий с наночастицами меди сравнивали с действием наночастиц серебра в покрытии было протестировано ингибирование распространения и диффузии различных микроорганизмов с помощью измерения диаметра зоны поражения. Результаты показали, что серебро более эффективно против грибов *E. coli* и *S. aureus*, тогда как медь лучше противостоит *B. subtilis*. Taghiyari и др. также изучил ингибирование наночастиц серебра и меди в древесностружечных плитах (ДСП) как агентов против гриба *Trametes versicolor* [40]. И серебряные и медные наночастицы показали существенное уменьшение эффекта потери массы, хотя образец с наночастицами меди показал более существенное уменьшения массы, при этом демонстрируя большую фунгицидную способность меди в препятствии росту гриба *hурhае* по сравнению с серебром. Исследования также показали, что твердость образцов значительно уменьшается после воздействия грибов. При введении наночастиц меди данный показатель снижается не так существенно. В другой работе Yoon и др. [41] исследовал антибактериальный эффект препарата коммерчески полученной меди. Обнаружили, что жизнеспособность грибов уменьшается при увеличении концентрации наночастиц меди, и что рост грибов *E. coli* и *B. subtilis* был полностью предотвращен, при концентрации выше, чем 70 мкг/мл и 60 мкг/мл для серебряного и медного НЧ, соответственно.

Получение антибактериальных покрытий является очередной важной задачей, которую может решить использование наночастиц меди и могут быть критически важными для того, чтобы предотвратить распространение болезни в подверженных риску пространствах, таких как больницы, клиники и прочее.

Zielecka и др. [42] изучили возможность применения наноразмерных частиц меди как антибактериальной добавки в архитектурные краски и пропитки. Присутствие хорошо распределенных наночастиц меди было подтверждено методами СЭМ и энергодисперсионной рентгеноспектральной спектроскопии. Результаты антибактериального действия наносфер из диоксида кремния, содержащих иммобилизованные наночастицы меди, показал что рост морских водорослей на образцах краски, содержащей 0,5 частей на миллион наночастиц меди, был полностью остановлен в то время как контрольные образцы были интенсивно покрыты морскими водорослями. На поверхностях, покрытых краской, содержащей наночастицы меди в концентрации 0,1 частей на миллион рост микроорганизмов был отмечен на 10% исследуемой поверхности.

### 1.2.3 Антикоррозионные покрытия с CuНЧ

Aravindan и др. [43] изучил влияние растворяющего состава на противодействие коррозии нержавеющей стали покрытой медь-содержащим полипирролом (Cu-PPy). Изменяется характер потенциодинамической поляризации для чистой стали, стали с PPy и покрытой Cu-PPy нержавеющей стали, измеренной после 300 ч поляризации в NaCl. Результаты показали, что Cu-PPy (1:4) покрытие функционирует как эффективный барьерный слой между поверхностью электрода и коррозионной средой за счет блокирования анодной реакции.

Shi и др. [44-45] получили пленку с частицами меди в ходе электрохимического осаждения. Изучили морфологию медь-содержащей пленки, полученной при различной продолжительности осаждения, что указывает на то, что как площадь покрытия, так и формы депонированных медных кластеров преимущественно регулировались с изменением продолжительности осаждения. В типичной поляризационной кривой более высокий потенциал коррозии и более низкая плотность тока коррозии соответствует лучшему сопротивлению коррозии и более низкой скорости

коррозии. Скорость коррозии для образцов с медь-содержащей пленкой ниже, чем у для образцов с немодифицированной медью пленкой.

Наночастицы меди применяют в строительстве и промышленности, включая накопители тепловой энергии, получение теплопроводных покрытий и композитов, противогрибковые/бактериальные добавки и для создания антикоррозионных покрытий. Исследования показали, что маленький объем вводимых добавок медьсодержащих нанонаполнителей и наночастиц меди, в состоянии значительно улучшить теплопроводимость накопителей тепла и полимерных композиционных материалов, делая их более функциональными и расширяя спектр их применения. Кроме того наночастицы меди были также изучены как нанодобавки в фасадные и интерьерные краски для формирования противогрибковых/антибактериальных покрытий. Для мест повышенного бактериального риска применение таких покрытий весьма актуально на внутренних поверхностях.

Таким образом, как показано в описанных работах создание композиционного металл-полимерного наноструктурированного материала, а в частности покрытия является распространенным направлением в научных исследованиях. Эффекты, которые характерны для наноструктурированных и нанонаполненных металл-полимерных систем, уникальны, а получаемые материалы обладают необычными характеристиками и демонстрируют значительное различие по сравнению с немодифицированными полимерными материалами.

Получение наноразмерных частиц металла, в частности меди требует сложных химических стадий, тщательного технического контроля параметров синтеза и затраты дополнительных стабилизаторов для их получения и последующего введения. По этой причине исследование возможности получения нано-медь-полимерного композиционного материала в рамках одной технологической стадии, которую легко контролировать является интересной темой для исследования. Возможно при электроосаждении полимерных



электролитов на катоде можно также провести восстановление меди, а формирующаяся полимерная матрица станет стабилизатором для формирования наноразмерных металлических частиц. Это позволит сформировать новый функциональный класс покрытий.

### 1.3 Получение лакокрасочных покрытий методом электроосаждения полимерных электролитов

Электроосаждение является одним из наиболее сложных и современных методов окрашивания. Процесс формирования покрытий в ходе электроосаждения, заключается в осаждении лакокрасочного материала в виде концентрированного осадка на поверхности изделий под воздействием постоянного электрического тока. Метод основан на способности полиэлектролитов изменять свою растворимость в воде в зависимости от величины рН. Основной электрохимический процесс – это электролиз воды, в результате которого анодное пространство подкисляется, а катодное подщелачивается. В результате карбоксилсодержащие олигомерные электролиты, переводимые в водорастворимое состояние в щелочной среде при взаимодействии с аминами, в кислой среде прианодного слоя теряют растворимость и осаждаются на аноде. Соответственно аминоксодержащие полиэлектролиты, приобретающие растворимость в воде при взаимодействии с кислотами, в щелочной среде прикатодного слоя осаждаются на катоде в виде аминоксодержащих плёнкообразователей. Наполнители и пигменты лакокрасочной системы приобретают соответствующий заряд за счёт адсорбционного взаимодействия с плёнкообразователем и осаждаются за счёт электрофореза. Электроосаждённые на электроде осадки обезвоживаются за счёт электроосмоса и синерезиса. Таким образом, при электроосаждении лакокрасочного материала практически одновременно протекают процессы электролиза, электрофореза, электроосмоса и синерезиса.

В настоящее время электроосаждение имеет доминирующее значение в автомобилестроении (почти все выпускаемые в мире автомобили окрашиваются с применением этого способа), сельскохозяйственном машиностроении, приборостроении и других отраслях, характеризующихся массовым (поточным) производством изделий. Электроосаждение является одной из основных технологий нанесения грунтовки на стальные кузова автомобилей, включая другие стадии:

- Одна или несколько стадий обезжиривания
- Кристаллическое фосфатирование
- Нанесение грунтовочного покрытия методом электроосаждения
- Нанесение шпатлевки и последующих слоев покрытия методом пневмотического распыления.

Такая многостадийность позволила повысить уровень защиты от коррозии и улучшить декоративный вид изделия. Электроосаждение возможно только тогда, когда объект окрашивания является положительным или отрицательным электродом, и способен проводить электрический ток. [46].

Способ электроосаждения позволяет механизировать и автоматизировать окрасочный процесс, покрывать изделия достаточно сложной конфигурации, получать плотные покрытия равномерной толщины по всей поверхности. Способ производителен и экономически выгоден, особенно при больших объемах окрасочных работ. Также, благодаря системе ультрафильтрации и практически полному отсутствию органических растворителей, метод является экологически полноценным. Ограничения способа электроосаждения заключаются в специфике применяемых лакокрасочных материалов, сложности и большой стоимости оборудования, возможности получения только однослойных покрытий, причем на изделиях из токопроводящих материалов.

Процесс электроосаждения лакокрасочных материалов на основе водорастворимых пленкообразователей имеет ряд особенностей: он протекает в водных средах, не связан с электрохимическим разрядом (в отличие от гальванических процессов), сопровождается химическими превращениями пленкообразователя на электроде или в приэлектродном пространстве. Для нанесения пригодны пленкообразующие вещества, способные после нейтрализации в водной среде диссоциировать на ионы с образованием полианионов.

Выход осадка зависит от продолжительности электроосаждения и от количества поглощенного электричества и лимитируется электрическим

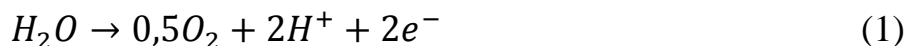
сопротивлением полученного слоя. Изоляция электрода приводит к резкому уменьшению плотности тока и снижению скорости электроосаждения. Таким образом, электроосаждение можно рассматривать как процесс с саморегулирующимися значениями толщины и сплошности покрытий.

Существует две разновидности процесса окраски таким методом, в зависимости от того, чем является окрашиваемое изделие: анодное и катодное электроосаждение [47].

### 1.3.1 Анодное электроосаждение

До недавнего времени определяющим являлось анодное электроосаждение, проводимое с использованием карбоксилсодержащих пленкообразователей. В *настоящий* период анодное осаждение все более уступает катодному; разработаны и соответствующие поликатионные пленкообразователи.

Основными электрохимическими процессами, протекающими при анодном осаждении в водной среде, являются: электролиз воды:

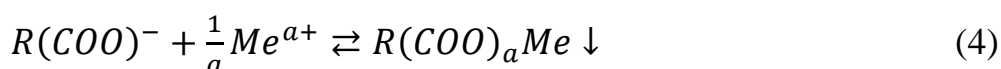
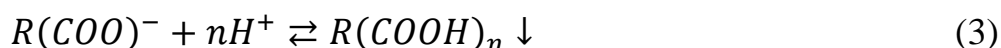


и анодное растворение металла:



Помимо этих процессов могут протекать и другие - анодное окисление металла (например, при окрашивании алюминия), декарбоксилирование и окисление пленкообразователя (при больших потенциалах анода).

В прианодном пространстве в результате электролиза воды pH раствора резко понижается (приблизительно до 2). Благодаря накоплению ионов водорода и металла создаются благоприятные условия для образования кислотной и солевой форм пленкообразующего вещества:



Поскольку степень ионизации образующихся продуктов мала, они осаждаются в виде нерастворимых осадков на поверхности анода, которым служит покрываемое изделие [48-49].

Образование кислотной или солевой формы определяется многими факторами, важнейшими из которых являются природа покрываемого металла и характер его поверхности. Различают три группы металлов в зависимости от того, по какому механизму происходит на них осаждение пленкообразователей.

К первой группе относят нерастворимые и пассивирующиеся в процессе электроосаждения металлы (Pt, Al, пассивированное Fe). Главным электрохимическим процессом в этом случае является электролиз воды; осадок формируется в основном из кислотной формы пленкообразующего вещества (поликислот). Во вторую группу входят металлы, характеризующиеся повышенной склонностью к анодному растворению при используемых потенциалах (Zn, Ni, Ag, Fe) [50].

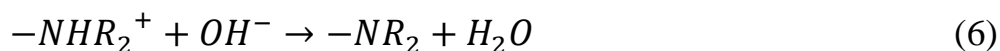
В этом случае кроме разложения воды электричество расходуется на растворение металла, но концентрация образующихся ионов недостаточно велика, поэтому осаждение пленкообразователя осуществляется в кислотной и солевой формах с преобладанием первой из них. Третью группу составляют медь и ее сплавы. Для них характерно сильное анодное растворение, отсутствие пассивации и образование осадка в виде средних и основных солей. Выделяющиеся при этом ионы металла, реагируя с анионами связующего, образуют средние или основные соли.

Результаты, полученные рядом авторов [49-52], хорошо согласуются с рассмотренным механизмом образования осадка при электроосаждении на различных анодах водорастворимых плёнкообразователей.

Различные по природе катионы обладают неодинаковой коагулирующей способностью, что проявляется в структуре и свойствах осадков и образующихся из них пленок.

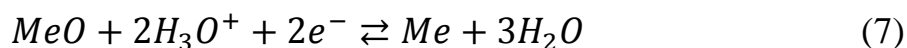
### 1.3.2 Катодное электроосаждение

При катодном электроосаждении используют водорастворимые пленкообразователи, образующие при диссоциации поликатионы. В процессе осаждения протекают следующие реакции в прикатодном пространстве:



Последняя реакция, связанная с превращением пленкообразователя, обусловлена повышением содержания ионов  $OH^-$  в прикатодном пространстве (рН достигает 9-10). Образующиеся при этом олигомерные основания нерастворимы в воде и отлагаются на катоде в виде осадка.

Наряду с указанными процессами возможно катодное восстановление оксидов металлов за счет присутствующих в растворе ионов гидроксония:



Восстановлению подвержены, в частности, оксиды железа, алюминия, меди, никеля.

Таким образом, в отличие от анодного процесса, при катодном не происходит растворения металла и его фосфатов (если поверхность предварительно обработана фосфатирующими составами); также исключается окисление пленкообразователей. В этом главные достоинства катодного осаждения перед анодным. Вместе с тем восстановительные процессы, приводящие к разрушению оксидных пленок на поверхности металлов, не всегда благоприятно сказываются на защитных свойствах покрытий. Так, катодные покрытия на алюминии не имеют существенных преимуществ перед анодными, тогда как на стали солестойкость катодных покрытий в 2 раза и более выше, чем анодных [53].

Лакокрасочные материалы. В зависимости от того, проводят электроосаждение анодное или катодное, применяют соответствующие

лакокрасочные материалы. Они должны обладать необходимой рассеивающей способностью, электрической проводимостью и другими требуемыми свойствами [54].

В настоящее время основой большинства ЛКМ для катодного электроосаждения являются эпоксидные смолы, модифицируя их аминоалканами (N-мети- лэтаноламин, диэтаноламин) и полиаминами (дипропилентриамин), первичные аминогруппы которых блокированы кетонами (кетиминами). Присоединение протекает по вторичным аминогруппам. Получают аддукты - соединения, содержащие аминогруппы. Для обеспечения растворимости их нейтрализуют кислотами - муравьиной, уксусной, реже пропионовой или молочной. [55].

Структура молекулы нейтрализованного эпоксидного пленкообразователя представлена на рисунке 1.

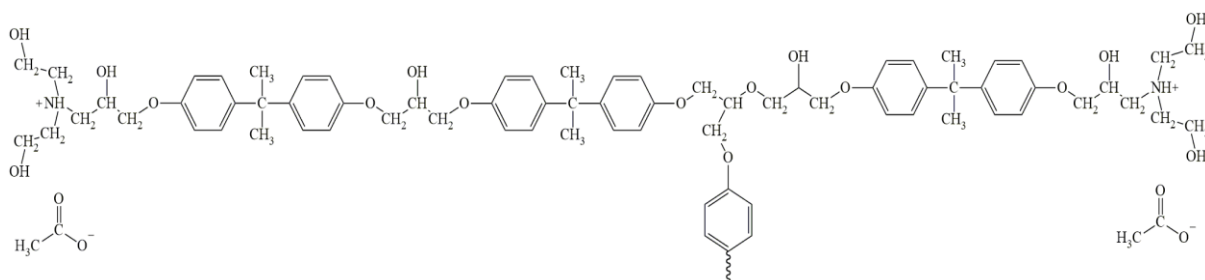


Рисунок 1 - структура молекулы нейтрализованного эпоксидного пленкообразователя

При термоотверждении пленкообразователя реакция сшивки протекает именно по гидроксильным и аминным группам. В качестве отвердителя выступает блокированный диизоцианат (ТДИ, МДИ-аддукты и МДИ-гомологи). Блокирующими агентами для них служат высшие спирты (предпочтительно 2-этилгексанол) и моноэфиры этиленгликоля. В составы, обычно, вводят катализаторы отверждения, чаще дибутилоксид олова, иногда - органические соли висмута. При высокотемпературном отверждении (180 – 200 °С) происходит разблокировка изоцианатных групп при участии катализаторов. После чего функциональные группы эпоксиаминного аддукта взаимодействуют с изоцианатными группами. Блокированные изоцианаты не

растворимы в воде, их совмещают с модифицированными эпоксидными смолами для получения эмульсии для электроосаждения.

Материал, полученный на основе нейтрализованной модифицированной эпоксидной смолы, пригоден для электроосаждения. Но для диспергирования пигментов применяют несколько отличное по составу связующее, состоящее из низкомолекулярной эпоксидной смолы и четвертичного аммониевого основания. Пигментная паста, содержащая этот аддукт, пигменты (диоксид титана, сажа), наполнители (каолин) и функциональные добавки, представляет собой второй состав, который в смеси с первым (водной дисперсией нейтрализованной эпоксидной смолы) помещают в ванну для катодного электроосаждения [56].

В ходе экспериментов было выявлено, что при катодном электроосаждении получают пленки с наиболее высокими антикоррозионными свойствами и прочими положительными характеристиками. Самое интересное то, что даже покрытия с небольшой толщиной (не более 20 мкм) было достаточно для обеспечения отличного комплекса свойств.

### 1.3.3 Влияние природы металла подложки на процесс пленкообразования при электроосаждении и свойства покрытий

При катодном электроосаждении природа подложки существенного влияния не оказывает на процесс окраски (в разных источниках данные неоднозначны). Более подробно изучено влияние подложки на процесс анодного электроосаждения.

При окрашивании электроосаждением пленкообразователь осаждается в кислотной форме на стальную и анодно-нерастворимые подложки, а в солевой форме пленкообразователь осаждается при электроосаждении на такие металлы, как Cu, Zn и Cd. Таким образом, имеет место различие в процессах пленкообразования (образования осадка) из водорастворимых ЛКМ на анодах из разных металлов, а, следовательно, и в свойствах полученных покрытий.



Были проведены исследования, где изучался механизм процесса формирования электроосажденных покрытий на различных металлических подложках, таких как: сталь, медь и алюминий при анодном электроосаждении.

В ходе работы было доказано, что природа металла оказывает существенное влияние на физико-механические свойства полученных осадков на используемые металлические подложки. Наиболее низкий уровень по физико-механическим свойствам у осадка, полученного на алюминиевой подложке.

При различных температурах термоотверждения определяли износостойкость полученных покрытий на стальной, медной и алюминиевой подложках. По измеренным данным было видно, что наибольшая износостойкость наблюдалась для покрытия на стальной подложке, а наименьшая для покрытий на алюминиевой подложке. Размеры структурных агрегатов одинаковы в покрытии на стальной и алюминиевой подложках, но плотность упаковки на алюминии выше, это можно объяснить тем, что в покрытии отсутствуют примеси оксидов железа, которые разрыхляют структуру покрытия на стальной подложке. Структура покрытий, образованных на медной подложке, значительно отличается по своей морфологии от покрытий, сформированных на стальной и алюминиевой подложках. Структурные агрегаты в 3 - 4 раза больше, чем на стальной и алюминиевой подложках. Так как на меди меньше число контактов с подложкой и более высокие внутренние напряжения это объясняет, что адгезия хуже.

В случае анодно-растворимых металлов, если на аноде осаждение покрытия идет при помощи механизма образования кислотной формы, в процессе термоотверждения в оксиды переходят гидроксиды металла, которые присутствуют в электроосажденной пленке. Оксиды играют роль наполнителя и разрыхляют трехмерную сетку.

Необходимо учитывать природу подложки при выборе конкретной технологии окраски методом катодного электроосаждения. Специальная подготовка поверхности нужна для анодно-растворимых металлов, чтобы обеспечить осаждение пленкообразователя в кислотной форме. Также надо учитывать природу подложки при выборе режима сушки полученных осадков, нанесенных электроосаждением. При сушке осадков, полученных на сплавах алюминия, необходима более высокая температура (большая продолжительность), чем для осадков на стальной подложке [56-57].

В диссертации Барт Т.В. показано, что химический состав электродных осадков зависит от металлической подложки в случае анодного и катодного электроосаждения. Природа подложки влияет на кинетику и механизм процесса термоотверждения. От природы подложки так же зависят физико - механические и защитные свойства покрытий [58-59].

Рассмотрев механизмы процессов электроосаждения выявили, что процесс катодного электроосаждения полимерных электролитов схож с процессом получения гальванических покрытий, поскольку покрытие формируется на заряженной подложке-катоде под действием электрического тока. Процессы, которые протекают при электроосаждении полиэлектролитов, могут послужить основой для получения металл-полимерного покрытия *in-situ*, когда наночастицы металла формируются в ходе электрохимического восстановления в среде низкомолекулярного полимера, затем происходит формирование наноструктурированного металл-полимерного покрытия при термоотверждении.

#### 1.4 Электроосаждение из водных растворов неорганических солей металлов при получении гальванических металлических покрытий

Для того чтобы защитить изделие от коррозионного разрушения и улучшить декоративные свойства, повысить твердость поверхности и увеличить сопротивление механическому износу, также для придания

антифрикционных свойств, способности отражения и прочих целей используют электролитические процессы нанесения металлических покрытий.

Металлическим покрытиям характерна четко выраженная кристаллическая структура, потому процесс восстановления металла на катоде получил название электрокристаллизация.

При возникновении кристаллов, сначала происходит образование зародышей критической величины. Но так как катод, который соприкасается с раствором, прибывает в пассивном состоянии, то первые критические зародыши появляются при небольшом перенапряжении. Для дальнейшего роста не требуется дополнительная поляризация, и в процессе перенапряжение снижается до устойчивой величины.

От структуры металлопокрытий сильно зависят их свойства. Выявлено, что чем более плотная и мелкая структура гальванических (электролитических) осадков, тем выше защитные, декоративные и механические свойства.

Гальваническая система может существовать в двух состояниях, равновесном и неравновесном. В состоянии равновесия между электролитом и электродами возникает ДЭС, и в нем протекает реакция:



В равновесном состоянии реакция идет в обоих направлениях с одинаковыми скоростями. Так как во всех электрохимических реакциях принимают участие заряженные частицы, то частота их перехода через границу электрод - электролит эквивалентна току.

Равенство скоростей электродной реакции в прямом и обратном направлениях приводит к тому, что никаких изменений на электродах и в электролите не происходит [60-61].

На процесс электроосаждения оказывает влияние режим нанесения, а именно плотность тока, температура раствора, перемешивание раствора. Указанные параметры влияют на структуру и свойства осадков.

Чем выше плотность тока, тем более мелкозернистые осадки металла будут образовываться на катоде. Это можно объяснить тем что увеличивается число активных, одновременно растущих центров на поверхности подложки.

Но бесконечное повышение плотности тока невозможно. Будут образовываться рыхлые осадки на краях или образуется сплошная губчатая масса на всей поверхности изделия.

При повышении температуры, если остальные условия постоянны, происходит образование более крупнозернистых осадков. Снижается катодная поляризация.

Для того, чтобы поддерживать постоянную концентрацию и устранять концентрационную поляризацию, используют перемешивание электролита. В ваннах с перемешиванием возможно получить более мелкозернистый осадок.

Переменный ток положительно влияет на осадок. Если переменный ток накладывается на постоянный, то возникает асимметричный ток, при котором создаются мелкозернистые и полублестящие осадки с хорошими физико-механическими свойствами.

#### 1.4.1 Меднение

Медь является пластичным, легко поляризуемым металлом. Плотность меди при 20 °С составляет 8,96 г/см<sup>3</sup>, атомная масса 63,54, температура плавления 1083 °С, удельное электрическое сопротивление при 20 °С  $1,68 \cdot 10^{-8}$  Ом-м.

Медь может быть одно- или двухвалентна в химических соединениях. Электрохимический эквивалент одновалентной меди 2,372 г/А-ч, двухвалентной - 1,186 г/А-ч [62].

На воздухе во влажной атмосфере в присутствии агрессивных соединений медь легко окисляется. При наличии в воздухе сернистых соединений медь быстро покрывается серым или темно-коричневым налетом сульфида меди CuS. Под воздействием воды и углекислоты медь постепенно покрывается зеленым налетом гидрокарбонатов [63].

Медь интенсивно растворяется в азотной кислоте, медленнее - в хромовой. Концентрированная серная кислота хорошо реагирует с медью, особенно при нагревании. Разбавленные серная и соляная кислоты на медь практически не действуют. Однако в присутствии кислорода или окислителей скорость коррозии становится заметной. Медь неустойчива в аммиаке; в других щелочах она быстро темнеет, но растворяется весьма медленно.

Покрытия, полученные в процессе меднения, обычно, не обладают защитными или декоративными свойствами. Только после полировки можно добиться высокой степени блеска для них. Никель, хром, серебро осаждаются на медь, образуя покрытия с повышенной адгезией, что обуславливает их применение в качестве первичного слоя при осаждении никеля, серебра и др. Если в покрытии присутствуют поры, то железо образует с медью гальванопару, что приводит к интенсивной коррозии при большой влажности [64-65].

Меднение широко применяется при защите некоторых участков конструкций от науглераживания в процессе цементирования. Медные покрытия используются в особых случаях.

В гальванотехнике разработано множество электролитов меднения, подразделяющихся на две группы: кислотные простые и основные комплексные, где медь входит в состав отрицательных или положительных комплексных ионов.

Сульфаты, фторбораты, нитраты, кремнефториды, сульфамиды и хлориды меди применяются как простые кислотные электролиты. Они просты по составу, стабильны, осаждение проводят при высокой плотности тока, а при повышенной температуре и интенсивном перемешивании выход покрытия возрастает до 100%.

Основными компонентами кислых электролитов являются соль меди и соответствующая кислота. В кислых электролитах осаждение меди происходит в результате разряда двухвалентных ионов при положительных значениях

потенциалов, мало изменяющихся с повышением плотности тока. Катодная поляризация не превышает 50 - 60 мВ. Поэтому осадки меди из кислых электролитов имеют крупнокристаллическую структуру, но вместе с тем они достаточно плотны [66-67].

Недостатками кислых электролитов является низкая рассеивающая способность и невозможность непосредственного меднения стали, цинковых сплавов и других металлов, имеющих более отрицательный потенциал, чем медь. Это объясняется тем, что при погружении этих металлов в кислый электролит происходит контактное выделение меди в виде пористого рыхлого, плохо сцепленного с основой осадка. Поэтому перед меднением в кислых электролитах детали из стали или цинка и цинкового сплава покрывают тонким слоем меди (около 3 мкм) из комплексного цианидного электролита, в котором вследствие высокого электроотрицательного значения потенциала контактного вытеснения меди железом не происходит. Применяют также осаждение никеля от 1 до 5 мкм из обычного кислого электролита. Никелевое покрытие в результате способности легко пассивироваться приобретает менее электроотрицательный потенциал и поэтому не так быстро, как цинк и железо, вытесняет медь из кислых электролитов.

Пирофосфатные электролиты просты по составу, устойчивы, безвредны. Медь выделяется из пирофосфатных электролитов при повышенной катодной поляризации в виде плотных мелкозернистых и относительно равномерных по толщине осадков. Рассеивающая способность этих электролитов близка к цианидным. Триполифосфатные, гексаметафосфатные электролиты недороги, устойчивы в работе, осадки имеют мелкозернистую структуру.

Комплексные медьсодержащие ионы обладают низкой степенью диссоциации. Их восстановление протекает при повышенной катодной поляризации.

В таком случае выход по току меньше, по сравнению с кислотными, и сильно понижается при увеличении плотности тока. Это приводит к

равномерному распределению металла на поверхности катода. Образующийся из-за повышенной катодной поляризации в комплексных электролитах осадок меди имеет мелкозернистое строение. Существует множество комплексных щелочных электролитов, например цианиды, пирофосфаты, триполифосфаты, аммиакаты, этилендиамиды, оксалаты, цитраты меди и т.д.

В комплексных щелочных электролитах медь находится в составе комплексных ионов, степень диссоциации которых мала. Для восстановления этих комплексных анионов требуется повышенная катодная поляризация.

Константы нестойкости  $K_H$  комплексных ионов, характеризующих степень их активности, очень малы:

В связи с этим равновесный потенциал меди в комплексных электролитах сдвинут в сторону электроотрицательных значений.

Выход металла по току в этих электролитах меньше, чем в кислых, и резко снижается с повышением плотности тока. Эти факторы способствуют получению равномерного распределения металла по поверхности при осаждении. Вследствие высокой катодной поляризации осадки меди из комплексных электролитов имеют мелкозернистую структуру. Разработано большое количество комплексных щелочных электролитов: цианидные, пирофосфатные, триполифосфатные, аммонийные, этилендиаминовые, оксалатные, цитратные и др.

Цианидные медные электролиты обладают весьма высокой рассеивающей способностью. При их применении медь осаждается непосредственно на железных и стальных деталях и создается хорошее сцепление с основным металлом. Осаждение меди из цианидных электролитов происходит при высокой катодной поляризации. Осадки из цианидных электролитов отличаются мелкокристаллической структурой и незначительной пористостью. Однако цианидные электролиты готовятся из ядовитых, дефицитных и дорогих солей и требуют частой корректировки. Кроме того, цианидные электролиты характеризуются пониженным выходом по току.

Цианидные электролиты могут работать при комнатных температурах и невысоких концентрациях только при довольно низких плотностях тока. Выход по току при меднении в цианидных электролитах обычно не превышает 60-70 %.

В аммонийных и этилендиаминовых электролитах осадки получаются плотными и мелкозернистыми. Аммонийные электролиты недостаточно устойчивы из-за летучести аммиака, этилендиаминовые и полиэтиленполиаминовые - относительно дороги и экологически опасны.

Основной недостаток указанных электролитов кроме полиэтиленполиаминового - трудность получения прочного сцепления со стальной основой [68- 69].

Никель — металл серебристо-белого цвета; удельный вес никеля 8,9; атомный вес 58,69; валентность 2; стандартный потенциал — 0,25 о; электрохимический эквивалент 1,095 г/а-ч; температура плавления 1450°. Твердость матовых осадков никеля 150—250 кПа/мм<sup>2</sup>, блестящих — 500—550 кгс/мм<sup>2</sup>.

На воздухе при нормальной температуре внешний вид никеля почти не изменяется, при наличии же в атмосфере различных газовых загрязнений, в частности SO<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub>, наблюдается быстрое потускнение, а затем и коррозия никеля. При нагревании выше 500° никель окисляется [70].

В щелочных растворах, а также в расплавленных щелочах никель устойчив. Он нестойк в окислительных средах. Азотная кислота любой концентрации растворяет никель. С разбавленными растворами серной кислоты (до 50%) на холоду никель не реагирует, при повышении же температуры начинается его растворение. Соляная кислота действует на никель значительно сильнее, чем серная. Он устойчив в растворах хлористых, серноокислых и азотноокислых солей. С никелем заметно реагируют горячие жиры и уксусная кислота, оставляя на нем темные пятна. В окислительных средах никель подвергается коррозии.



#### 1.4.2 Никелирование

Никелирование широко применяется в приборостроении и в машиностроении для защитно-декоративных целей. После цинкования никелирование является самым распространенным видом отделки. Никелевые покрытия могут быть отполированы до высокого блеска.

Никелем покрывают хирургические инструменты, предметы Домашнего обихода, молочную посуду, детали самых различных приборов и аппаратов, авто-, мото- и велочасти; в полиграфическом производстве никелирование нашло широкое применение как средство повышения поверхностной твердости клише и стереотипов. В оптической промышленности широко распространено как обычное, так и черное никелирование.

Электродный потенциал никеля более положителен, чем железа поэтому никелевые покрытия по отношению к железу являются катодными и защищают основу лишь «механически», изолируя ее от воздействия внешней атмосферы.

Никелевые покрытия на черных металлах отличаются большой пористостью, которая уменьшается с повышением толщины слоя никеля. Толщина слоя никеля, при которой покрытие становится беспористым, зависит от класса чистоты обработки поверхности деталей. В среднем можно принять, что беспористые никелевые покрытия получаются при толщине слоя в 20 мкм и более. Следует отметить, что пористость зависит также от состава электролита и режима электролиза.

Для никелирования применяют электролиты, в которых никель находится главным образом в виде двухвалентного катиона  $Ni^{2+}$ .

В состав электролитов кроме никелевых солей входят компоненты, предназначенные для повышения электропроводности, стабилизации кислотности, улучшения растворимости анодов, придания блеска осадкам, а также для предотвращения различных дефектов, встречающихся при никелировании (антипиттинговые добавки), и др.

Из различных никелевых солей для приготовления никелевых электролитов наибольшее распространение получила сернокислая соль. В зарубежной промышленной практике находят применение электролиты на основе борфтористого никеля, отличающиеся повышенной рассеивающей способностью и высокой производительностью [71-72].

#### 1.4.3 Кадмирование

Кадмий – ковкий и весьма пластичный металл. Плотность – 8,6 г/см<sup>3</sup>, температура плавления – 321 °С. Не растворяется в щелочах. Его атомная масса составляет 112,4, в соединениях двухвалентен, стандартный потенциал равен – 0,40 В. Соли и пары кадмия ядовиты [73].

Кадмий относится к числу относительно редких цветных металлов. Его высокая стоимость ограничивает его области применения. В основном его используют в производстве щелочных (кадмиево-никелевых) аккумуляторов, для антикоррозионных покрытий (кадмирование) и для приготовления специальных припоев [73,74].

Покрытие кадмием широко применяется в радиотехнической, электронной и других отраслях промышленности. Продукты коррозии кадмия менее объемисты, чем продукты коррозии цинка, кадмий легче паяется с применением неагрессивных флюсов. Кадмирование весьма эффективно для защиты железа в морской воде и морской атмосфере. Высокая пластичность кадмия создает непревзойденные условия для легкой и плавной затяжки всех резьбовых соединений, эксплуатируемых при температуре до 250°С [75].

Электролитическое кадмирование проводится в кислых и цианистых электролитах. Кислые кадмиевые электролиты не допускают применения в процессе электролиза повышенных плотностей тока. Осадки, полученные из них, отличаются грубой структурой. Из кислых электролитов осадки удовлетворительной структуры можно получить только при введении специальных добавок – коллоидов. Как без добавок, так и с добавками, кислые

электролиты кадмирования имеют малую рассеивающую способность и для покрытия сильно профилированных изделий не пригодны [75-76].

Плотность тока в кислых электролитах, работающих в стационарных условиях, обычно не превышает 2 А/дм<sup>2</sup>, а выход металла по току близок к 100%.

Цианистые кадмиевые электролиты позволяют получать плотные осадки мелкозернистого строения даже без применения специальных добавок и обладают высокой рассеивающей способностью, еще большей, чем аналогичные цинковые электролиты. Плотность тока в цианистых электролитах составляет 1-2 А/дм<sup>2</sup>, выход металла по току 90-95%. Введение специальных добавок в цианистые кадмиевые электролиты позволяет получить блестящие покрытия. В то же время эти электролиты отличаются всеми недостатками, присущими цианистым электролитам: непостоянством состава в следствие разложения цианидов, ядовитостью и сравнительной дороговизной. Однако преимущества, которыми обладают кадмиевые цианистые электролиты, настолько значительны, что данные электролиты нашли широкое применение в современной промышленности [75, 77].

#### 1.4.4 Электролитическое покрытие сплавами

В зависимости от того, какие свойства необходимо придать материалу, а также области применения этих материалов, необходимо провести подборку оптимального состава нанесения.

##### 1.4.4.1 Сплавы медь-никель

Как известно, сплавы, содержащие в своем составе медь и никель, могут выполнять как защитные, так и декоративные функции. Медно-никелевые сплавы обладают также высокой коррозионной стойкостью и влагостойкостью. Основными электролитами для процесса электролитического осаждения являются кислотные растворы солей, такие как тиосульфатные, лимоннокислые, пирофосфатные и другие. Состав покрытий зависит от

соотношения металлов в электролите. Концентрация в электролите металлов не влияет на состав покрытия. Также известно, что при увеличении pH раствора уменьшается количество осажденной меди, а при увеличении температуры в интервале 20-60°C наблюдается падение содержания меди в осадке. Из-за разности потенциалов никеля и меди (0,59В) затрудняется их совместное осаждение [78-79].

Было замечено, что при увеличении содержания никеля в покрытии увеличивается такой показатель, как микротвердость сплава.

#### 1.4.4.2 Сплавы медь-кадмий

Чистая нелегированная медь представляет собой мягкий и пластичный материал, который содержит обычно приблизительно 0,7% примесей.

Медь-кадмиевые сплавы являются высоколегированными сплавами меди. Обычно они содержат приблизительно 98 - 99% меди и около 1,5% кадмия в своем составе. При добавлении даже такого незначительного количества кадмия, материал становится более устойчивым к размягчению при повышенных температурах, причем, чем больше добавка кадмия, тем более термостойкий материал можно получить.

Стоит также отметить, что небольшие добавки кадмия не влияют на теплопроводность медных сплавов. Однако материалы, содержащие в своем составе одновременно и медь и кадмий, могут выполнять повышенные антифрикционные свойства. По этой причине они часто используются в нагревательных элементах, высокопрочных линиях передач, а также в качестве имитации золота или других ценных декоративных покрытий.

Микроструктура кадмиевой меди похожа на чистые медные материалы. Для осаждения такого сплава обычно используют цианистый или сульфатный электролит при температуре 18-25°C и катодной плотности тока 0,2-1 А/дм<sup>2</sup> [78-79].

## 1.5 Вывод из литературного обзора

Металл-полимерные композиты и покрытия, особенно наноструктурированные, являются одним из новых видов материалов, способных решить некоторые важные промышленные задачи, благодаря спектру уникальных свойств, которые могут проявлять такие материалы. Введение свободных наноразмерных металлов в полимерные системы представляет проблему из-за большой свободной поверхности и высочайшей химической активности. Получение металло-полимерных композитов в одном технологическом процессе позволяет добиться оптимального распределения частиц и получить материал с максимальными свойствами. Одним из наиболее распространенных методов для получения наноструктурированных систем с наночастицами металлов в составе является метод *In situ*, в котором в двух стадийном процессе происходит формирование частиц в полимерной среде. Варьируя параметры процессов, концентрации и соотношения компонентов, можно получать материалы с различной степенью наполнения и размерами частиц. Из описанных работ следует, что для некоторых полимерных систем характерно предельное значение объемной концентрации наноразмерных частиц, для некоторых систем оно составляет 20 %, а для других не более 5 %.

Медь, как один из легкодоступных металлов, а также благодаря ряду свойств, а именно высокой теплопроводности, электропроводности, оптическим характеристикам, антибактериальным и фунгицидным свойствам, стала объектом изучения нанотехнологических исследований. При переходе на наноуровень размера наполнения свойства проявляемые ранее на микроуровне усиливаются значительно, это касается и медных наночастиц. Получение защитных полимерных покрытий со свойствами, которые могут проявляться при применении наночастиц меди, особенно повышение теплопроводности, является весьма привлекательной и актуальной задачей. В качестве способа получения был выбран электрохимический метод *in situ*, когда наночастицы меди формируются в среде полимера. Технологиями, на которые следует

ориентироваться являются катодное электроосаждение полиэлектролитов и формирование гальванических металлических покрытий из водных растворов. При этом средой для формирования частиц металла является полиэлектролит, а образование металлических частиц происходит за счет электрохимических процессов.

На основании проведенного анализа литературных данных можно заключить, что катодное электроосаждение полиэлектролитов и электроосаждение металлов из водных растворов имеют одинаковый общий принцип протекающих процессов – за счет электрического тока в водном растворе происходит осаждение покрытия на отрицательно-заряженной подложке. Но технологические параметры этих процессов существенно различаются. В таблице 1 приведены контролируемые технологические параметры этих процессов.

Таблица 1 параметры процессов электроосаждения полиэлектролитов и металлов.

Параметры	Электроосаждение ЛКМ	Металлические покрытия
рН	5-5,8	3-8
Электропроводность, мкСм/см	До 2000	От 3500
Время процесса, мин	2-3	30-90
Температура, °С	28-32	50-60
Напряжение, В	160-240	10-30
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	1-2	> 10
Концентрация, масс. %	16-18	15-35
Эквивалент осаждения, мг/Кл	15-50	1

Такие значительные различия предполагают тщательное исследование процесса совместного электроосаждения полиэлектролита и металла, подбор оптимальных параметров и соотношений компонентов. Представляется возможным провести процесс совместного осаждения металлов и полиэлектролита при соблюдении оптимальных условий проведения процесса.

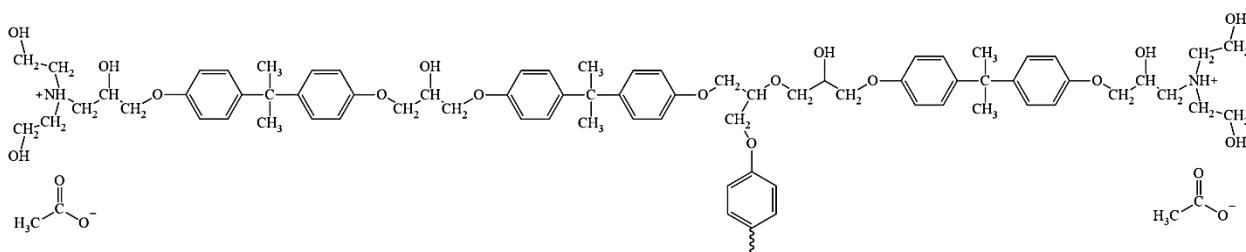
Таковыми условиями являются: состав композиции, напряжение при электроосаждении, температура нанесения, время осаждения.

Также возникает вопрос о возможности соосаждения и формирования сплава двух металлов в среде полиэлектролита в процессе *in-situ*. Формирование в одном процессе частиц различных металлов может позволить получать покрытия с сочетанием преимуществ обоих металлов. Если возможно провести соосаждение металлов независимо друг от друга в среде полиэлектролита, то осаждение сплава также представляется реализуемой задачей, при определенных условиях.

## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Объекты исследования

В качестве полиэлектролитного плёнкообразователя использовались однотипные лакокрасочные материалы для катодного электроосаждения фирм BASF, PPG, FraiLacke, представляющее собой эпоксиаминный аддукт с молекулярной массой 1700-2500, модифицированный блокированным изоцианатом и переведённый в водорастворимое состояние взаимодействием с уксусной кислотой. Концентрация раствора полиэлектролита составляла 11-16 % (с.о.), pH=4,8-5,5, электропроводность  $\mu = 1200-1500$  мкСим/см. Примерная химическая структура приведена на рисунке 2:



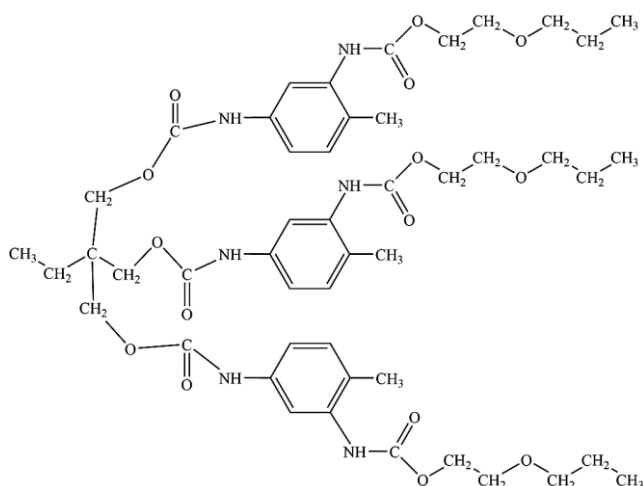


Рисунок 2 - Эпоксиминовый аддукт модифицированный блокированным полиизоцианатом

Эмульсия для электроосаждения представляет собой бесцветную жидкость с характерным специфическим запахом аминосодержащих соединений;

Имеет следующие характеристики:

- 1) Температура вспышки 67°C (ISO 3679);
- 2) Температура возгорания по растворителю 200 °С;
- 3) Нижний концентрационный предел взрываемости: 35 г/м<sup>3</sup>
- 4) Плотность –  $\rho = 1,043 \text{ г/см}^3$  при 20°C;
- 5) Растворимость - смешивается с водой.
- 6) Вязкость – 30,3 сек. при 20°C (ISO 2431)

Полиэлектролит переведен в водорастворимое состояние за счет реакции нейтрализации с уксусной кислотой, именно поэтому для проведения совместного электроосаждения металлов и полиэлектролитов использовали ацетаты металлов, поскольку наличие посторонних ионов приводит к коагуляции пленкообразующего.

Для получения наполненного полимерного покрытия в комплекте к эмульсии пленкообразующего поставляется пигментная паста, в состав которой помимо пленкообразующего входят пигменты сажа и диоксид титана.



Диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) - это вещество белого цвета с температурой плавления  $1870^\circ\text{C}$ , используется в качестве пигмента, не растворим в воде и кислотах. При нагревании окрашивается в желтый цвет, исчезающий после охлаждения.

Основные свойства диоксида титана: высокая отбеливающая способность; хорошая совместимость с любым пленкообразователем; хорошая укрывистость; высокая атмосферо- и влагостойкость; нетоксичность; химическая стойкость.

Сажа - это аморфный углерод, продукт неполного сгорания или термического разложения углеводородов в неконтролируемых условиях. Сажа используется в качестве пигмента, она обладает высокой степенью дисперсности частиц. Внешне она представляет собой черный мелкодисперсный сухой порошок. Существует несколько разных промышленных способов получения этого продукта, но в их основе лежит один и тот же метод - термоокислительное или термическое (пиролиз) разложение газообразных или жидких углеводородов, технический углерод отличается своей долговечностью и стойкостью.

Ацетат меди(II) представляет собой темно-сине-зелёные кристаллы моноклинной сингонии, растворимые в воде (7,1 г/100г воды), также растворим в спиртах, эфире. Ацетат меди не горит, но окрашивает пламя в нежно-салатовый цвет. Имеет плотность  $1,93 \text{ г/см}^3$ . В воде частично гидролизует до основного ацетата; образует моно-, три- и пентагидраты; восстанавливается водородом до  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а затем до  $\text{Cu}^0$ ;

Ацетат никеля является неорганической солью металла никеля и уксусной кислоты с формулой  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Ацетат никеля(II) образует зелёные кристаллы. Растворяется в воде, не растворяется в этаноле. Для получения раствора ацетата никеля для последующего введения в композицию использовали кристаллогидрат состава  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Ацетат кадмия (кадмий уксуснокислый) – химическое соединение, представляющее собой бесцветные кристаллы, растворимые в воде и метаноле.

Ацетат кадмия получают благодаря взаимодействию  $\text{CdO}$  с уксусной кислотой. Химическая формула  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , обладает следующими физическими свойствами: молярная масса 230,50 г/моль, плотность 2,341 г/см<sup>3</sup>, температура плавления 255°C, температура разложения 235 - 290°C. Большая часть производимого в мире кадмия расходуется на гальванические покрытия и для приготовления сплавов.

В работе были использованы четыре различных материала катодов стали сталь марки 08КП (ГОСТ 1050-88), медь марки М1 (ГОСТ 859-2001), латунь марки Л63 (ГОСТ 15527-2004) алюминий марки АД1 ДПРХМ (ГОСТ 4784-97).

Сталь 08КП – сталь конструкционная углеродистая качественная (с содержанием углерода С- 0,05-0,11 %; Fe-98 %; Mn - 0,25-0,5 %, Si, S, P, As - до 0,1 %, Ni до 0,25 %; Cr до 0,1 %; Cu до 0,25 %. Углеродистые стали - самый распространенный конструкционный материал. По объему применения стали этого класса превосходят все остальные. К углеродистым относятся стали с содержанием 0,1-0,7% углерода. Применяется для сварных деталей, деталей, изготовляемых штамповкой и холодной высадкой без термической обработки или с последующей термической обработкой: фрикционных дисков, мелких крепежных [80-82].

Алюминий марки АД1 ДПРХМ - это технический алюминий с высокими антикоррозионными показателями и высокой пластичности, однако прочность его мала. АД1 включает в себя минимум 99,3 % Al, Fe до 0,3, Si до 0,3; Mn до 0,025; Ti до 0,15; Cu до 0,1; Mg до 0,05; Zn до 0,05. Из технического алюминия этой марки производят огромное число полуфабрикатов (листов, лент, полос, плит, профилей, панелей, прутков, труб, проволоки, штамповок и поковок) методом горячей или холодной деформации, а также слитков и слябов. Он хорошо деформируется, плохо режется и отлично поддается всем видам сварки. Чистота технического алюминия гарантирует его высокие антикоррозионные свойства, благодаря чему его часто применяют в качестве плакировочного материала для менее стойких к коррозии высокопрочных сплавов алюминия и

дюралюминия [83].

Латунь марки Л63 широко применяется во всех областях промышленности. Содержит 62,0-65,0 % Cu, Zn – 37,7-34,7 %, Pb, Fe, Ni, Sb, P, Bi суммарно до 0,277 %. Сплав обладает более высокими показателями пластичности и прочности, по сравнению с медью. Среди прочих двухкомпонентных латуней, этот сплав выделяется высочайшей прочностью на срез, высоким удельным сопротивлением и отличной обрабатываемостью. Теплопроводность и электропроводность сплава с 63 % Cu относительно невелика. Л63 эффективнее всего применять на производстве деталей, выполняемых путём деформирования, с высокими требованиями к коррозионной стойкости. Из него производят трубы бойлерные, цистерны, ленты радиаторные, электроды, проволоку для припоев, муфты и заклёпки, декоративные элементы в дизайне и архитектуре и другие изделия [80].

Медь марки М1 содержит в себе 99.9% Cu, Fe, Ni, S, As и т.д. в количестве до 0,005%. Этот конструкционный сплав обладает высокими показателями по электро – и теплопроводности, которые напрямую указывают на марку металла и его химический состав. Сплав М1 имеет высокую прочность при сжатии и обладает превосходной пластичностью. Этот металл применяется в неподвижных соединениях, где температурный режим достигает 250 градусов. Медный прокат востребован в технике, где присутствует очень низкая температура, при этом ее прочность, вязкость и пластичность остается прежней [80-81].

## 2.2 Процесс катодного электроосаждения

Композиции для получения медь-содержащих покрытий, методом катодного электроосаждения, готовили путем введения растворов ацетатов металлов в раствор пленкообразующего- эпоксиаминного аддукта, модифицированного блокированным изоцианатом.

Получение металлополимерных покрытий проводили на лабораторной установке для электроосаждения с объемом электролитической ячейки (ванны) 0,5 л. Схема установки приведена на рисунке 3. Катодами служили пластинки из стали 08КП толщиной до 1мм, алюминия марки АД1 ДПРХМ толщиной 0,5мм, латуни марки Л63 толщиной 1 мм, медь марки М1 толщиной 1 мм предварительно обезжиренные в соответствии с ГОСТ 9.402-2004. В качестве анода использовали нерастворимый электрод из нержавеющей стали 08Х10Н20Т2 (AISI 303). Процесс электроосаждения проводили при постоянном перемешивании и термостатировании ( $T=30-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) при различных значениях рН (5-8), в режиме постоянного напряжения ( $U=100-250\text{ В}$ ). Полученные покрытия промывали технической и дистиллированной водой, после чего проводили термоотверждение при температуре  $180-210\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

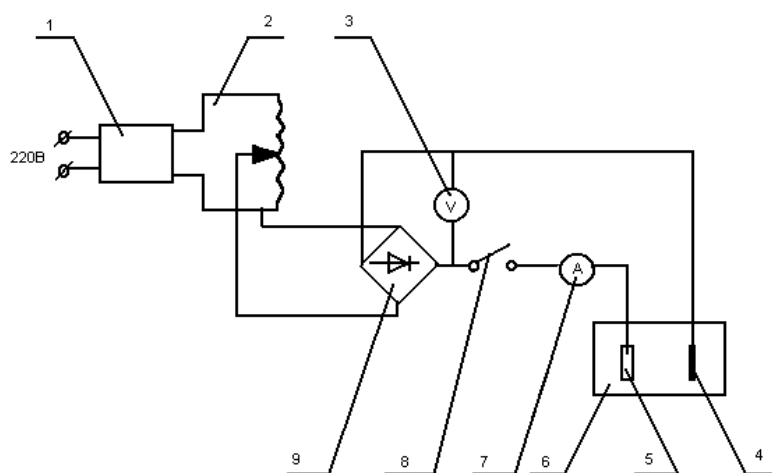


Рисунок 3 Принципиальная схема установки электроосаждения  
 1 - источник; 2 - выпрямитель; 3 - вольтметр; 4 - катод; 5 - анод;  
 6 - установка; 7 - амперметр; 8 - тумблер; 9 - диодный мост

### 2.3 Методы исследования

Для оценки качества покрытий и определения физико-механических свойств использовали методы ГОСТ для ЛКП: внешний вид покрытий по ГОСТ Р 9.414-2012; Р 53007-2008 «Метод испытания на быструю деформацию

(прочность при ударе)»; ГОСТ Р 52740-2007 «Метод определения прочности покрытий при изгибе вокруг цилиндрического стержня»; ГОСТ 31149-2014 «Определение адгезии методом решетчатого надреза»; ГОСТ Р 54586-2011 «Метод определения твердости покрытия по карандашу»; ГОСТ 6507-1 2007 «Метод измерения микротвердости по Викерсу».

Измерение удельной электропроводности водных растворов производится лабораторным с кондуктометром с диапазоном измерений в пределах от 0 до 2000 мкСм/см.

Оценку защитных свойств (солестойкость) покрытий производили методом погружения в 3-й % раствор хлорида натрия в воде и дистиллированную воду по ГОСТ 9.403-80 метод А (ГОСТ Р 51691—2008 );

Гель-фракцию определяли методом экстракции в аппарате Сокслета. В качестве растворителя был использован ацетон. Время экстракции составляет 6 часов.

Элементный состав покрытий определяли методом энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа на приборе Quanta 650 с модулем EDAX.

Кристаллическую структуру металлической фазы покрытий изучали методом РСА с помощью автоматического дифрактометра ДРОН-2 со специальной коллимацией дифрагированного пучка в режиме «на отражение» в угловом диапазоне  $2\theta = 1-90$  (CuK $\alpha$  – излучение,  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ).

Термомеханический анализ проводили на приборе Q400E фирмы Intertech (USA) при скорости 5 °С/мин с использованием "expansion" зонда и силой  $F = 0.02 \text{ N}$  в среде осушенного воздуха.

Процесс термоотверждения изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе NETZSCH DSC 204 F1. При скорости нагрева 10 град/мин.

Морфологию покрытия изучали методом атомной сканирующей микроскопии с помощью микроскопа марки Adviserscap «Brucker» в контактном режиме с использованием зонда NSG-10.

Определение концентрации элемента (Cu, Ni, Fe) в растворе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Измерения проводились на эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой IRIS Intrepid II производства фирмы «Thermo Electron» (США). Параметры линейной зависимости определялись по градуировочным растворам Cu, Fe, Ni в азотной кислоте (2%-й раствор) с содержанием по 10 мкг/мл каждого элемента.

Определение теплопроводности осуществлялся импульсным методом в условиях нестационарного температурного поля. Определение теплопроводности образцов осуществляли путем сравнительного измерения теплопроводности образца-эталоны и образца-эталоны вместе с испытуемыми образцами. В основе метода лежат закономерности нестационарного температурного поля при охлаждении (нагреве) твердого тела произвольной формы и величины, а также любой структуры в среде с  $T = \text{const}$  и различными методами регулирования режима. Спустя определенный промежуток времени, температура в любой точке твердого однородного, изотропного тела изменение с течением времени по закону простой экспоненты при охлаждении или нагреве его.

Метод определения заключается в пропускании тока постоянной мощности в течение 12-15 мин. через образец и измерении подъема температуры. Величина  $\lambda$ , рассчитанная по измеренным значениям  $q_1$  и  $t$  ( $\tau_1$ ),  $t$  ( $\tau_2$ ), относится к температуре среды (образца), при которой пропускается ток через образец. Метод позволяет определить истинную теплопроводность, т.е. отнесенную к определенной температуре среды (образца).

Определение скорости коррозии проводили с помощью коррозиметра с диапазоном измерения скорости коррозии - 2000 мкА в 3 % растворе NaCl двухэлектродным методом в течение 60 с.

Проникающая способность была измерена по методике, фирмы FIAT, метод Б в вертикальном цилиндре. Метод применяют для оценки проникающей способности лакокрасочных материалов по вертикальному распределению при нанесении их на сложнопрофильные изделия.

Для определения оптимального напряжения для нанесения покрытий методом катодного электроосаждения проводят нанесение композиций на серию подложек одного вида, при этом напряжение варьируется в пределах от 140В до 240В с шагом 10 В, время нанесения составляет 120 с (120 с – время рекомендуемое производителями). После промывки и термоотверждения взвешивают образцы с покрытием. По результатам измерений строят график, по которому определяют оптимальное напряжение. На графике присутствует излом, отражающий резкий рост массы покрытий. Данное явление обусловлено проявлением эффекта переосаждения. Оптимальным напряжением принимают напряжение на 10-20 В ниже данного излома.

Для определения оптимального времени электроосаждения на лабораторной установке проводят окраску 10 пластин при постоянном напряжении 200 В и при различном времени нанесения, в диапазоне от 10 с до 240 с, предварительно пластинки обезжиривают и взвешивают, после окрашивания образцы промывают, выдерживают при комнатной температуре и помещают в сушильную печь, где протекает отверждение при  $T=180^{\circ}\text{C}$  в течение 25 мин, после чего определяют массу покрытия.

Условный эквивалент осаждения (величина, показывающая, какое количество (масса) покрытия осаждается на катоде при протекании единицы количества электричества, или требуемое количество электричества, которое необходимо для образования единицы массы электроосажденной пленки)

выражается в мг/Кулон. Усл. эквивалент осаждения определяли при получении покрытий в режиме постоянной плотности тока.

Расчет усл. эквивалента осаждения проводили по формуле:

$$BT = P / (Q \cdot T), \quad (8)$$

Где BT-эквивалент осаждения (выход по току)

Q – ток осаждения, А

T – время осаждения, с

P – масса образовавшегося осадка, мг.

Соотношение пигмент-связующее определяли гравиметрически. Его определение необходимо для поддержания постоянного соотношения пигмента и связующего в рабочем растворе ЛКМ. В предварительно взвешенный тигель помещали образец ЛКМ, взвешивали. Выдерживали тигель в сушильном шкафу при 120 °С 60 мин, взвешивали. Помещали тигель в муфельную печь при 600 °С на 60 мин, остужали и взвешивали

Расчет вели по формулам:

Определение содержания нелетучей части, P (г):  $P = P_1 - P_0$ ;

Где: P<sub>0</sub>- вес тигля, г; P<sub>1</sub> – вес тигля с навеской после сушки, г.

Определение содержания пигмента, П (г):  $\Pi = P_2 - P_0$ ;

Где: P<sub>2</sub> –вес тигля с навеской после прокаливания, г

Содержание связующего, Св (г):  $Св = P_1 - \Pi$

Соотношение «пигмент - связующее» =  $\Pi / Св$

Сухой остаток приготовляемых растворов и композиций определяли в соответствии с ГОСТ 319339-2012 «Материалы лакокрасочные. Определение массовой доли нелетучих веществ».

Определение элементного состава проводили в институте физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН. Изучение морфологии покрытий проводили в институте физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН. Рентгеноструктурный анализ проводили в институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.



### 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 3.1 Определение оптимальных параметров нанесения и состава композиций

Для исследования свойств покрытий, полученных на основе медь-полимерных композиций и влияния меди на структуру ЛКП, были приготовлены составы с различным содержанием ионов меди. Для этого в 15% (по ГОСТ 319339-2012) раствор плёнообразующего вводили раствор ацетата меди с концентрацией 5,5% в объёме 5, 10, 20, 30, 50 и 100 мл. Общий объём композиции при этом составляет 500 мл.

После этого, в лабораторной ванне электроосаждения на основе полученных композиций, производилось нанесение лакокрасочных покрытий в ванне электроосаждения при температуре 32-35 °С в режиме постоянного напряжения. Характеристики композиций представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Характеристики приготовленных композиций

№	Объём 15% раствора связующего, мл	Объём 5,5% раствора ацетата меди, мл	Содержание $\text{Cu}^{2+}$ по отношению к полиэлектrolиту, %	Концентрация $\text{Cu}^{2+}$ , ммоль/л	Удельная электропроводность $\kappa$ , мкСм/см
1	500	0	0	0	1676
2	495	5	0,37	3	1720
3	490	10	0,74	6	1730
4	480	20	1,54	12	1850
5	470	30	2,33	18	1885
6	450	50	4,0	30	2170
7	400	100	9,0	60	2760

#### 3.2 Выбор оптимального напряжения нанесения

На первом этапе работы было необходимо определить оптимальные параметры электроосаждения приготовленных композиций. Для проведения дальнейших исследований определяли оптимальное напряжение нанесения

покрытий. Для этой цели из каждой разработанной композиции были окрашены образцы в потенциостатическом режиме при различных напряжениях в течение 2 минут при температуре 32 °С. Отверждение полученных покрытий производилось в сушильном шкафу при 180 °С в течение 20 минут. Используемое напряжение выбрано в интервале от 150 до 280 В. Полученные по результатам исследования зависимости представлены на рисунке 4.

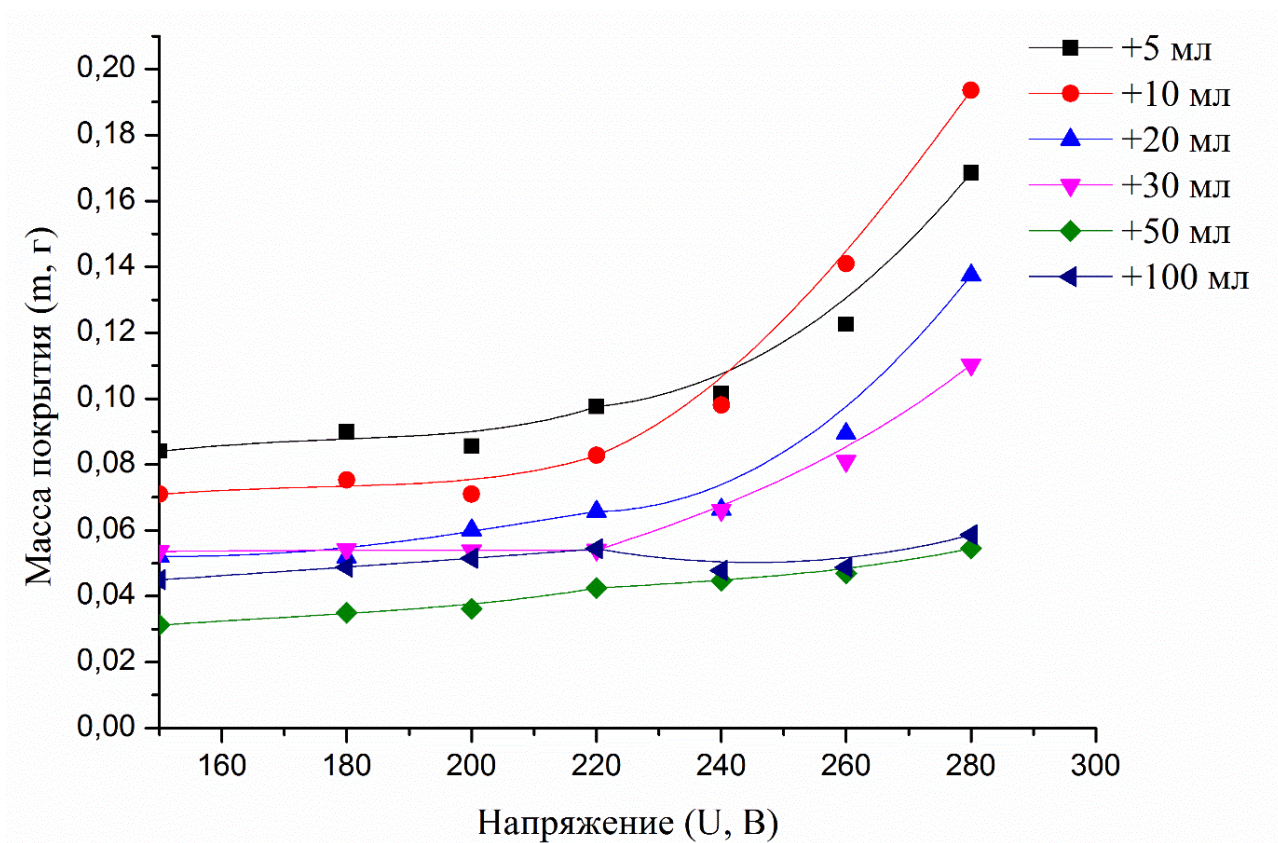


Рисунок 4 – Выбор оптимального напряжения электроосаждения

На представленной зависимости видно, что оптимальным интервалом напряжений в процессе электроосаждения медь-содержащих композиций является 180 - 200 В. Покрытия, полученные в этом режиме, обладают оптимальной толщиной и хорошим качеством, то есть имеют ровную, гладкую поверхность без кратеров и прочих дефектов. Стоит отметить, что напряжение переосаждения выше оптимальных значений на 20 - 40В, что также согласуется с методом выбора оптимального напряжения для электроосаждения, описанным в литературе.

В дальнейшем все физико-химические испытания покрытий проводились

на образцах, полученных в режиме оптимального напряжения 200 В.

Стоит отметить, что покрытия, полученные на основе композиции с добавкой более 50 мл 5,5% раствора ацетата меди, имели дефекты поверхности, а именно – кратеры, шагрень и риски. Наличие большого количества дефектных участков не позволило отнести покрытия к третьему классу декоративности, который обычно даёт метод электроосаждения. Поэтому исследование этой композиции в дальнейшем не проводилось.

Были проведены опыты по контактному осаждению меди из рабочих растворов. Выяснилось, что медь не осаждается на стальной подложке из композиций, а также из раствора ацетата меди при данном рН.

### 3.3 Выбор оптимального состава композиции

Для установления, что в тонком слое полученного покрытия действительно присутствует медь, был проведён энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ.

По результатам энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа было установлено, что в полученных покрытиях присутствуют соединения, содержащие медь. Результаты исследования приведены в таблице 3.

На рисунке 5 представлена зависимость содержания меди в покрытии от концентрации меди в композиции.

Таблица 3 - Результаты энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа

Содержание меди в исходной композиции, ммоль/л	Содержание $\text{Cu}^{2+}$ по отношению к полиэлектролиту, %	Содержание меди в полученном покрытии, % масс
6	0,74	0,48
12	1,54	1,2
18	2,33	1,5

Из представленной зависимости, видно, что с увеличением концентрации

ацетата меди растёт её содержание в отверждённом покрытии.

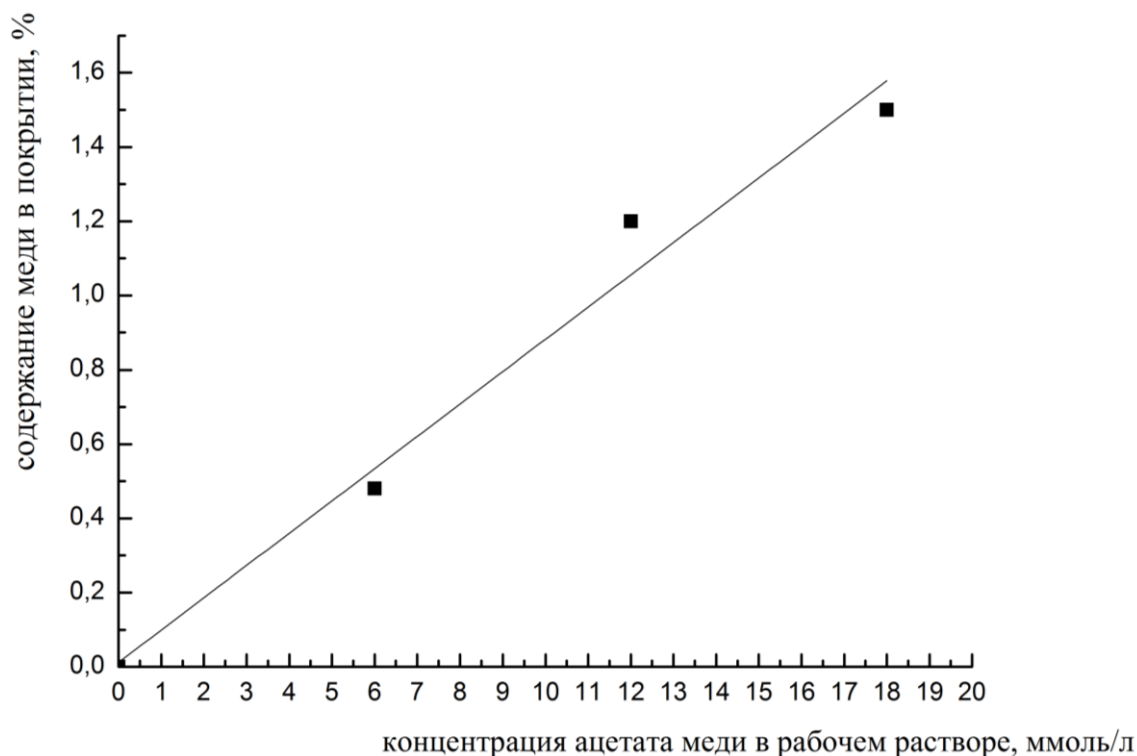


Рисунок 5 – Зависимость содержания меди в покрытии от концентрации раствора электролита в композиции

### 3.4 Физико-механические свойства полученных покрытий

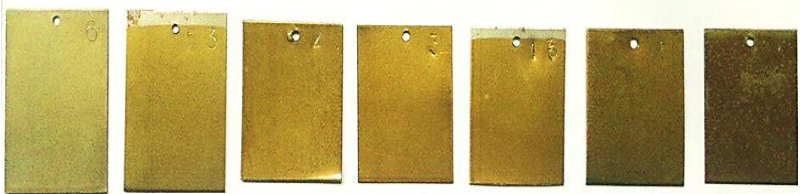
Для исследования физико-механических свойств из каждой опытной партии были отобраны образцы, полученные при оптимальных значениях напряжения электроосаждения.

В таблице 3 представлены значения физико-механических и защитных свойств для полимерного и медь-полимерного покрытий.

Проведенные исследования позволили выбрать состав и параметры процесса для дальнейших исследований. Приведенные в таблице 4 данные показывают, что при концентрации ацетата меди в рабочем растворе выше значения 30 ммоль/л (+50 мл) качество покрытий значительно снижается, ухудшается адгезия, внешний вид. Для дальнейших исследований **выбрали композицию с содержанием ацетата меди 18 ммоль/л (+30 мл)**, тогда в

покрытии обеспечивается максимальное содержание меди, при этом качество покрытия остается высоким.

Таблица 4 - физико-механические свойства медь-полимерных покрытий

Свойства	Полимерное покрытие	Концентрации ацетата меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в рабочем растворе, ммоль/л					
		3	6	12	18	30	60
Толщина, мкм ГОСТ Р 51694-2000, ISO 2808-97	23-25	16-18	16-18	12-14	10-12	7-9	8-10
Адгезия, балл ГОСТ 15140, ISO 2409	1	1	1	1	1	2	2
Прочность при изгибе, мм ГОСТ 6806, ISO 1519	2	1	1	1	1	1	2
Прочность при ударе, кг*с/см ГОСТ 4765, ISO 6272	70	100	100	100	100	100	100
Твёрдость по карандашу, Н ГОСТ Р 54586-2011	3-4	4	5	7	7	8	8
Внешний вид образцов							

Следует также отметить различие свойств полимерного покрытия и медь-полимерного, а именно видна тенденция на увеличение твердости покрытий, снижение толщины, увеличение прочности при ударе при увеличении содержания меди в рабочем растворе, при этом эластичность покрытий, характеризующаяся прочностью при изгибе, сохраняется.

### 3.5 Характеристики медь-полимерных покрытий

Как было указано ранее, при выборе металла для проведения совместного электроосаждения на катоде металла и полимерного связующего руководствовались идеей о возможности создания теплопроводящего покрытия. Соответственно для подтверждения предположения о возможности формирования таких покрытий исследовали теплопроводность медь-полимерных покрытий, полученных на стальной подложке. Результаты исследования приведены в таблице 5.

Таблица 5 Теплопроводность полимерных и медь-полимерных покрытий.

Данные образца	Температура, [°C]	Толщина образцов, мм	Rs образца, [м <sup>2</sup> *К/Вт]	λ образца [Вт/м*К]
Лаковое покрытие образец рН = 5,5	56,58	0,455	0,49e-003	0,929
	81,11		0,48e-003	0,948
	105,97		0,47e-003	0,968
Медь-полимерное покрытие рН = 5,5	57	0,436	0,49e-003	1,363
	81		0,48e-003	1,615
	106		0,47e-003	1,817

Для медь-полимерных покрытий, полученных методом катодного электроосаждения аминосодержащего полиэлектролита и электролитического осаждения меди коэффициент теплопроводности превышает коэффициент для полимерных покрытий в 1,5-1,9 раз.

Общее количество теплоты  $Q$ , которое передается через поверхность стенки, площадью  $A$  за время  $\tau$  выражается формулой:

$$Q = \frac{\lambda}{\delta} \cdot \Delta T \cdot A \cdot \tau. \quad (9)$$

Тогда общее количество теплоты  $Q$ , которое передается через слой полимерного покрытия, выражается следующим образом:

$$Q_{\text{полимер}} = \frac{[0,929 \div 0,968]_{(T_0)} \text{Вт/м} \cdot \text{К}}{0,455 \cdot 10^{-6} \text{м}} \cdot (T_0 - T_{\text{к пол.}}) \cdot A \cdot \tau =$$

$$= [2,04 \cdot 10^3 \div 2,13 \cdot 10^3 \text{Вт} \cdot \text{К}]_{(T_0)} \cdot (T_0 - T_{\text{к пол.}}) \cdot A \cdot \tau \quad (10)$$

Тогда общее количество теплоты  $Q$ , которое передается через слой медь-полимерного покрытия выражается:

$$Q_{\text{медь-полимер}} = \frac{[1,363 \div 1,817]_{(T_0)} \text{Вт/м} \cdot \text{К}}{0,436 \cdot 10^{-3} \text{м}} \cdot (T_0 - T_{\text{к медь-пол.}}) \cdot A \cdot \tau =$$

$$= [3,13 \cdot 10^3 \div 4,16 \cdot 10^3 \text{Вт} \cdot \text{К}]_{(T_0)} \cdot (T_0 - T_{\text{к медь-пол.}}) \cdot A \cdot \tau \quad (11)$$

$$\frac{Q_{\text{медь-полимер}}}{Q_{\text{полимер}}} = \frac{[3,13 \cdot 10^3 \div 4,16 \cdot 10^3 \text{Вт} \cdot \text{К}]_{(T_0)} \cdot (T_0 - T_{\text{к медь-пол.}}) \cdot A \cdot \tau}{[2,04 \cdot 10^3 \div 2,13 \cdot 10^3 \text{Вт} \cdot \text{К}]_{(T_0)} \cdot (T_0 - T_{\text{к пол.}}) \cdot A \cdot \tau} \quad (12)$$

$$\frac{Q_{\text{медь-полимер}}}{Q_{\text{полимер}}} = [1,53 \div 1,95]_{(T_0)} \frac{(T_0 - T_{\text{к медь-пол.}})}{(T_0 - T_{\text{к пол.}})} \quad (13)$$

$$\frac{(T_0 - T_{\text{к медь-пол.}})}{(T_0 - T_{\text{к пол.}})} < 1 \quad (14)$$

С учетом увеличения коэффициента теплопроводности и снижением толщины покрытия параметр  $\lambda/\delta$  для медь-содержащих покрытий может превышать тот же параметр для полимерных покрытий. Из этого следует, что общее количество теплоты, которое передается через поверхность, в зависимости от изменения температурного напора  $\Delta T$ , при прочих равных условиях ( $A, \tau$ ) может также увеличиваться в  $\approx 1,5-2$  раза по сравнению полимерным покрытием.

По методу вдавливания алмазного наконечника была определена микротвердость покрытия. В таблице 6 приведены результаты измерений.

Таблица 6 микротвердость медь-полимерных и полимерных покрытий.

Вид покрытия	Микротвёрдость, Н/м <sup>2</sup>
Полимерное	25,07
Медь-полимерное	39,145

Медь-полимерное покрытие показывает значительное увеличение микротвердости медь-полимерных покрытий в сравнении с полимерным.

На рисунке 6 приведены фотографии образцов полимерного и медь-полимерного покрытий на стальной подложке после экспозиции в 3% NaCl в течение 720 часов.

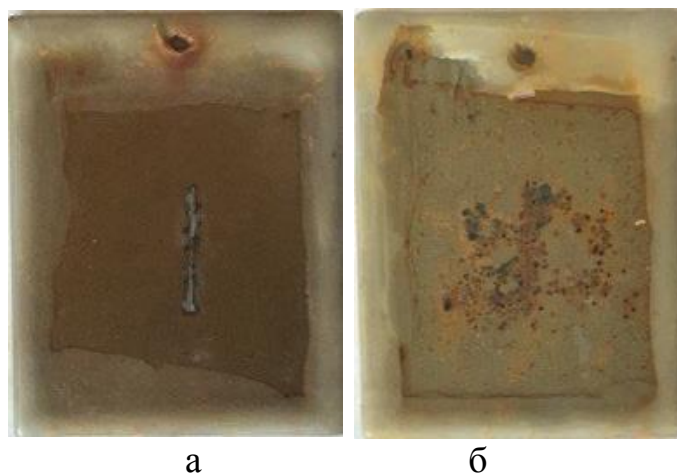


Рисунок 6 образцы после экспозиции в 3% NaCl: а – с медь-полимерным покрытием б – с полимерным покрытием

На образце с полимерным покрытием наблюдаются точечные очаги коррозии, охрупчивание ЛКП и распространение коррозии вдоль надреза, на образце с медь-полимерным покрытием наблюдаются вздутия и небольшое отслаивание покрытия в области надреза, но коррозионных разрушений подложки не наблюдается.

Способность материала проникать в труднодоступные места определяется таким показателем как рассеивающая способность лакокрасочного материала. Результаты измерений представлены в таблице 7.

При введении ацетата меди в состав раствора для нанесения покрытий проникающая способность уменьшается во всем интервале рабочих напряжений. Однако она остаётся достаточно высокой, чтобы обеспечить получение равномерной толщины покрытия на изделиях сложной конфигурации.

Таблица 7 Рассеивающая способность.



Вид композиции	Напряжение электроосаждения, В			
	150	180	220	260
Рассеивающая способность полимерной композиции, мм	15,8	16,5	17,35	18,55
Рассеивающая способность Медь-полимерной композиции, мм	11,75	12,65	14,1	14,95

### 3.6 Определение оптимальных режимов нанесения и свойств на различных подложках.

Для определения оптимальных условий нанесения композиции с массовой концентрацией 15% раствора полиэлектролита и композиции с выбранным соотношением полиэлектролита и ацетата меди, проводили процесс катодного электроосаждения на 4 видах металлических подложек: стальная, медная, латунная, алюминиевая в потенциостатическом режиме, ( $U=const$ ), при температуре 27–32°C и постоянном перемешивании.

На рисунке 7 приведены кривые зависимости массы полимерных покрытий от напряжения. По приведенным графикам определены оптимальные напряжения для нанесения эпоксиаминных полимерных электролитов (таблица 8).

Таблица 8 Оптимальные напряжения для электроосаждения полимерных покрытий на различных подложках

Тип подложки	сталь	медь	латунь	алюминий
Оптимальное напряжение, В	200	190	180	210

Полученные покрытия ровные, гладкие, глянцевые, дефекты отсутствуют. Наблюдается значительное снижение массы покрытия для алюминиевой подложки.

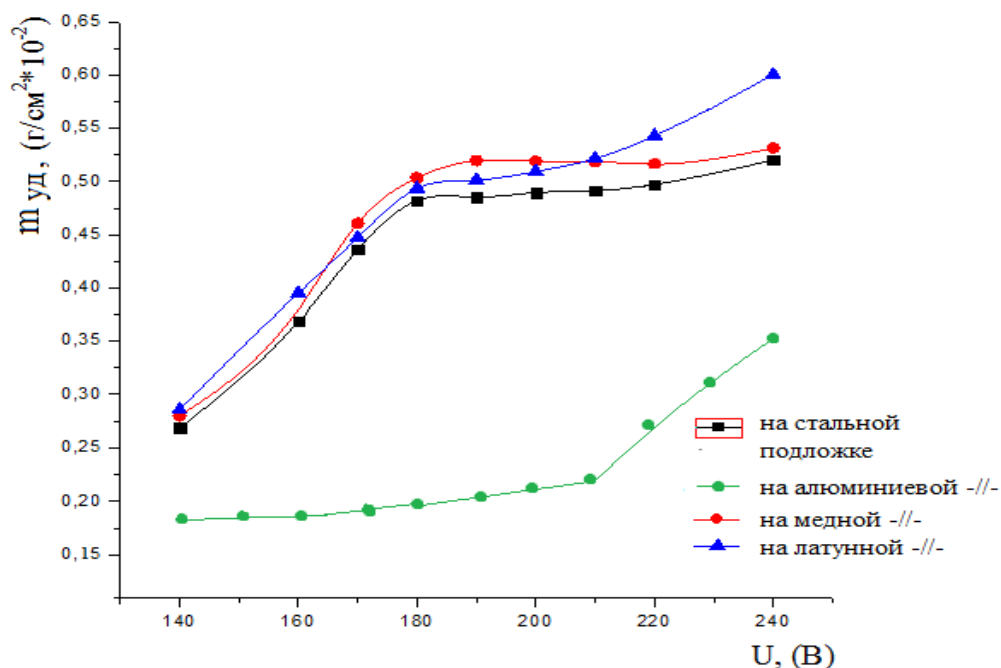


Рисунок 7 Зависимость удельной массы полимерных покрытий от напряжения электроосаждения

На процесс электроосаждения на алюминиевую подложку, может влиять наличие оксидов на поверхности алюминия, которые в прикатодном пространстве могут восстанавливаться.

На рисунке 8 представлена зависимость прироста удельной массы покрытия от времени нанесения при выбранном оптимальном напряжении на различных подложках.

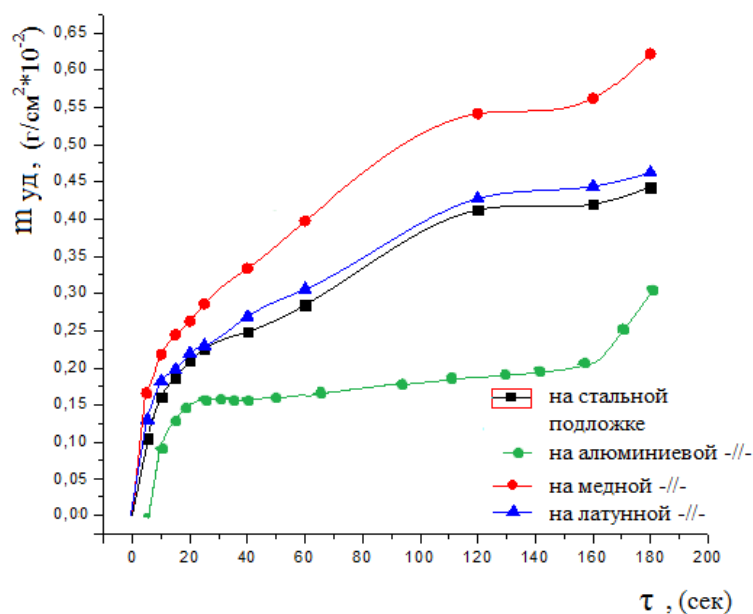


Рисунок 8 Зависимость удельной массы полимерного покрытия от времени нанесения

На рисунке 9 приведены кривые зависимости удельной массы медь-полимерных покрытий от напряжения. По приведенным графикам определены оптимальные напряжения для нанесения медь-полимерных покрытий (таблица 9).

Таблица 9 оптимальные напряжения осаждения медь-полимерных покрытий

Тип подложки	сталь	медь	латунь	алюминий
Оптимальное напряжение, В	200	240	210	220

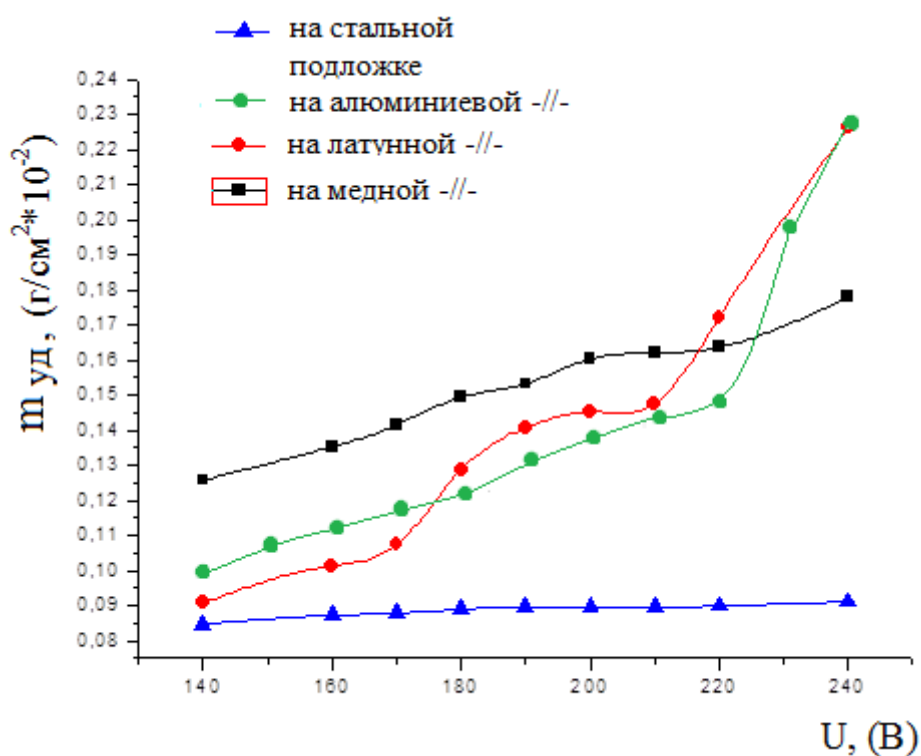


Рисунок 9 зависимость массы медь-полимерных покрытий от напряжения электроосаждения

На рисунке 10 представлена зависимость прироста удельной массы покрытия от времени нанесения при выбранном оптимальном напряжении на различных подложках.

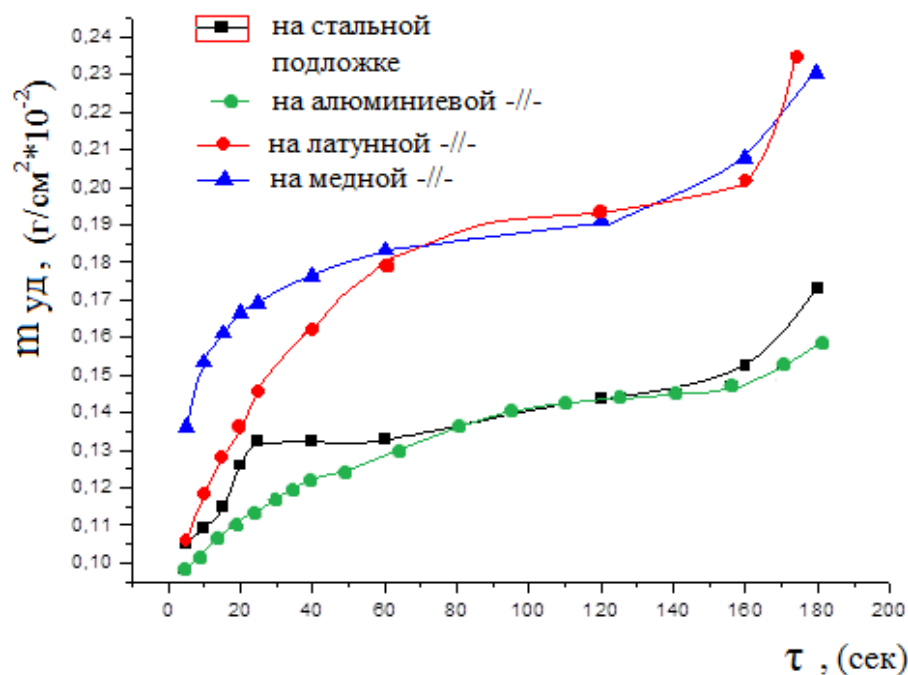


Рисунок 10 зависимость прироста удельной массы медь-полимерных покрытий от времени нанесения

Таким образом, были выбраны оптимальные параметры для нанесения медь-полимерных и полимерных покрытий на различные подложки (таблица 10).

Таблица 10 оптимальные параметры получения медь-полимерных и полимерных покрытий.

Тип подложки	Оптимальные параметры нанесения медь-полимерного покрытия		Оптимальные параметры нанесения полимерного покрытия	
	$U_{\text{опт}}, \text{В}$	$T_{\text{опт}}, \text{с}$	$U_{\text{опт}}, \text{В}$	$T_{\text{опт}}, \text{с}$
Медная	240	120	190	120
Латунная	210	160	180	130
Стальная	190	120	180	120
Алюминиевая	220	160	210	160

В таблице 11 представлены результаты измерения физико-механических характеристик для полимерного и медь-полимерного покрытия на различных подложках.

Таблица 11 Физико-механические характеристики покрытий

Вид покрытия	Полимерное				Медь-полимерное			
	Латунь	Медь	Сталь	Алюминий	Сталь	Латунь	Медь	Алюминий
Физико-механические свойства								
Толщина, мкм	30-36	28-35	23-25	8-14	13-15	13-15	25-31	8-12
Адгезия, балл	0	0	0	0	0	0	0	0
Прочность при ударе, кг*с/см	100	100	70	100	100	100	100	100
Твёрдость по карандашу, Н	8	8	5	4-5	7	8	8	5-6

Видно, что наибольшая толщина покрытия наблюдается на медной подложке, а наименьшая на алюминии и стали, что можно связать с большей электропроводностью меди по сравнению со стальной подложкой, что отражается на процессе электроосаждения, в случае алюминиевой подложки играет роль слой оксидов на поверхности металла.

Измерения скорости коррозии полимерных и медь-полимерных покрытий в 3% растворе NaCl представлены в таблице 12.

Таблица 12 Скорость коррозии покрытий на различных подложках

Полимерное покрытие				
Подложка	$S_{\text{электрода}}, \text{см}^2$	$T_{\text{измерения}}, \text{с}$	Разность потенциалов, мВ	$V_{\text{коррозии}}, \text{мкм/г}$
Стальная	8	60	25,1	3,72
Медная	8	60	97,65	4,75
Латунная	8	60	5,06	4,0
Алюминиевая	8,2	60	39,46	4,0

Медь-полимерное покрытие				
Подложка	$S_{\text{электрода}}, \text{см}^2$	$T_{\text{измерения}},$ с	Разность потенциалов, мВ	$V_{\text{коррозии}}, \text{мкм/г}$
Стальная	8	60	8,28	3,82
Медная	8	60	10,89	3,76
Латунная	8	60	33,22	3,85
Алюминиевая	8,2	60	34,99	3,82

Для полимерного покрытия наименьшая скорость коррозии в 3% растворе NaCl на стальной подложке, наибольшая - на медной, в то время как для медь-полимерного покрытия скорость коррозии на всех подложках практически не различается. Следует отметить, что скорость коррозии подложек с медь-полимерным покрытием ниже, чем для подложек с полимерным покрытием.

При исследовании процессов электроосаждения на различных подложках, определили, что металл подложки влияет на процесс электроосаждения как полимерных так и металл-полимерных покрытий, это обусловлено в первую очередь различными электротехническими характеристиками металлов – различное электрическое сопротивление, теплопроводность. Поэтому увеличение толщины на медной и латуной подложках, не вызвали удивления. Это же касается и повышенной твердости на них же, поскольку на процесс термоотверждения влияет температура не только внутри сушильной камеры, но и тепло, которое аккумулируется непосредственно в металле подложки, таким образом увеличивая количество энергии, сообщаемой отверждаемой системе ускоряя при этом процессы сшивки, таким образом повышая ее степень, что и ведет непосредственно к увеличению твердости и прочности. Что касается алюминиевой подложки, то в этом случае большое влияние оказывает способ подготовки поверхности, поскольку на его поверхности формируются оксиды, а в прикатодном пространстве и гидроксиды, снижающие его тепло и электропроводимость, что, как показано отражается на свойствах покрытий.

### 3.7 Механизм и особенности формирования медь-полимерных покрытий

Для изучения механизма осаждения медь-полимерных покрытий необходимо изучить скорость электроосаждения и влияние ацетата меди на этот процесс.

На рисунке 11 изображены зависимости массы покрытий от продолжительности процесса электроосаждения.

Видно, что добавка ацетата меди снижает массу получаемых покрытий. Причём стоит отметить, что модифицированные покрытия, в отличие от чистого полимерного ЛКП, набирают массу в первые 15 - 20 секунд, после чего она остаётся неизменной.

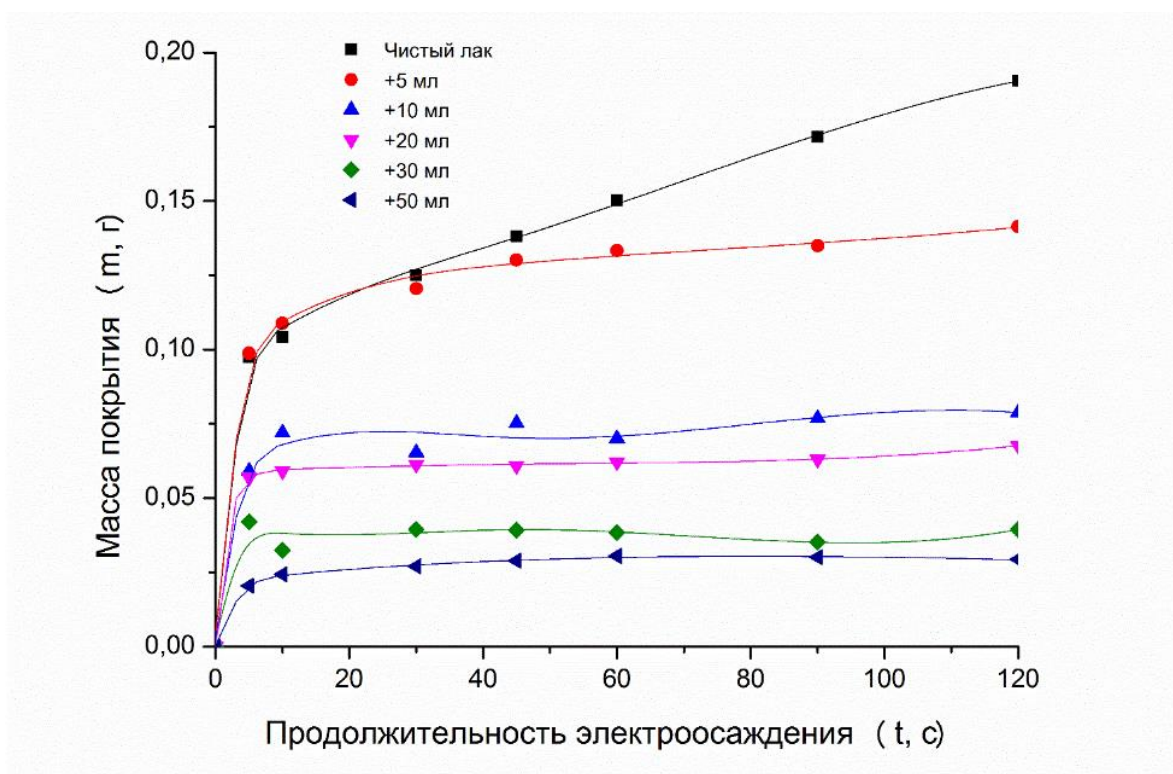


Рисунок 11 Зависимость привеса лакового и медь-полимерных покрытий при постоянном напряжении 180В от времени электроосаждения

### 3.8 Токовые кривые

Зависимость изменения силы тока от продолжительности («токовая кривая») процесса электроосаждения для полимерной и медь-полимерной

композиции приведена на рисунке 12. Для остальных концентраций вид кривых был аналогичен.

Видно, что при электроосаждении полиэлектrolита из-за образования полимерного осадка, сила тока быстро падает за счет изоляции электрода в течение 20 с.

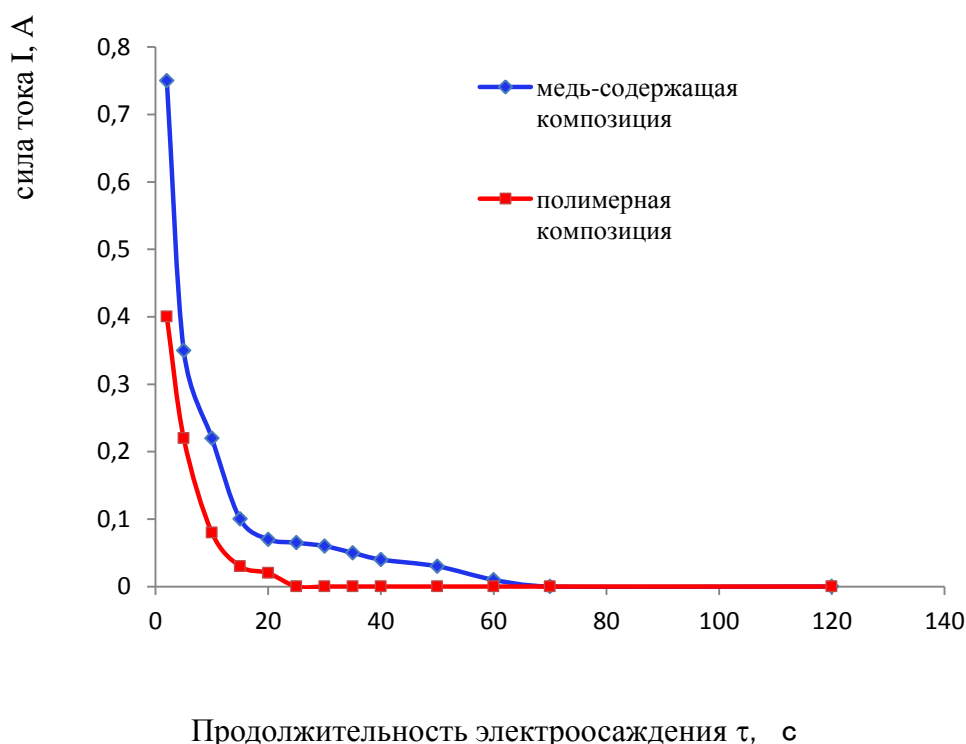


Рисунок 12 Токовые кривые полимерной и медь-содержащей композиции

При получении медь-полимерного покрытия наблюдается аналогичная зависимость, но время падения силы тока значительно дольше, как и начальное значение силы тока, это связано, очевидно, с тем, что осаждение меди уменьшает скорость нарастания электросопротивления металло-полимерного осадка.

### 3.7.1 Эквивалент осаждения

Эквивалентом осаждения называют такое количество вещества, выделившееся на электроде, отнесённое к величине заряда, пропущенного



через композицию с электролитом.

Определение эквивалента осаждения производилось на лабораторной установке в режиме постоянного тока. Результаты измерений представлены в таблице 13. Расчётная плотность тока в процессе составляла 1 А/дм<sup>2</sup>. Процесс проводился до момента достижения оптимальных значений напряжения 180 В.

Таблица 13 – Эквивалент электроосаждения

Состав композиции	ВТ, мг/Кл
Полиэлектролит	55,4
Cu-полимерная, рН 5,5 +18 ммоль/л	15,625
Раствор Ацетата Cu <sup>2+</sup>	1,0

По результатам определения эквивалента осаждения видно, что медь-полимерные композиции занимают промежуточное положение между чистым лаком и гальваническим осаждением меди. Также известно, что наряду с основными электродными процессами окисления и восстановления практически всегда протекают побочные процессы, на которые также тратится электрический заряд, среди них взаимодействие образовавшихся при электролизе веществ с электролитом, выделение наряду с металлом на катоде водорода и так далее.

### 3.7.2 Определение гель-фракции медь-полимерного покрытия

Испытания проводились с целью изучения влияния меди на частоту и характер сшивки при термоотверждении. Все образцы подвергались горячей сушке в сушильной камере при температуре 180°С в течение 20 минут. Результаты исследования содержания гель-фракции в отверждённых покрытиях в зависимости от добавки раствора ацетата меди в композицию представлены в таблице 14.

Таблица 14 Гель-фракция медь-полимерных покрытий

Концентрация ацетата меди в композиции, ммоль/л	Значение гель-фракции, %
3	72,27
6	92,60
18	99,86

В таблице 15 представлена зависимость содержания гель-фракции в полимерных покрытиях от температуры отверждения.

Таблица 15 Гель-фракция полимерных покрытий

Температура отверждения, °С	Гель-фракция, %
180	64,27
200	91,51
220	99,86

На рисунке 13 приведена зависимость изменения значений гель-фракции от концентрации меди в растворе

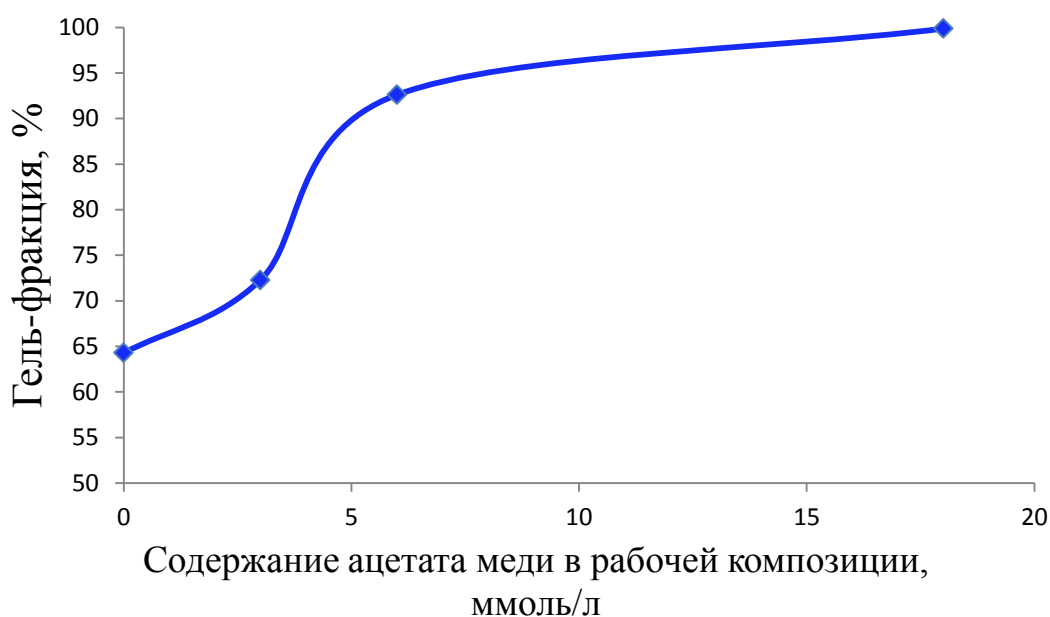


Рисунок 13 – Зависимость влияния добавки ацетата меди на гель-фракцию

Видно, что уже при концентрации ацетата меди 6 ммоль/л

гель-фракция достигает 95%, что указывает на структурирующую роль соединений меди в покрытии. При этом можно сделать заключение, что температура термоотверждения для медь-полимерного покрытия ниже на 40 градусов, по сравнению с полимерным.

Подтвердить предложение возможно с помощью методов физико-химического анализа.

Методом ТМА, способом дилатометрии, были получены зависимости изменения удельного объёма покрытий от температуры, полученных из композиций с различным содержанием раствора ацетата меди. Полученные зависимости представлены на рисунках 14 – 17.

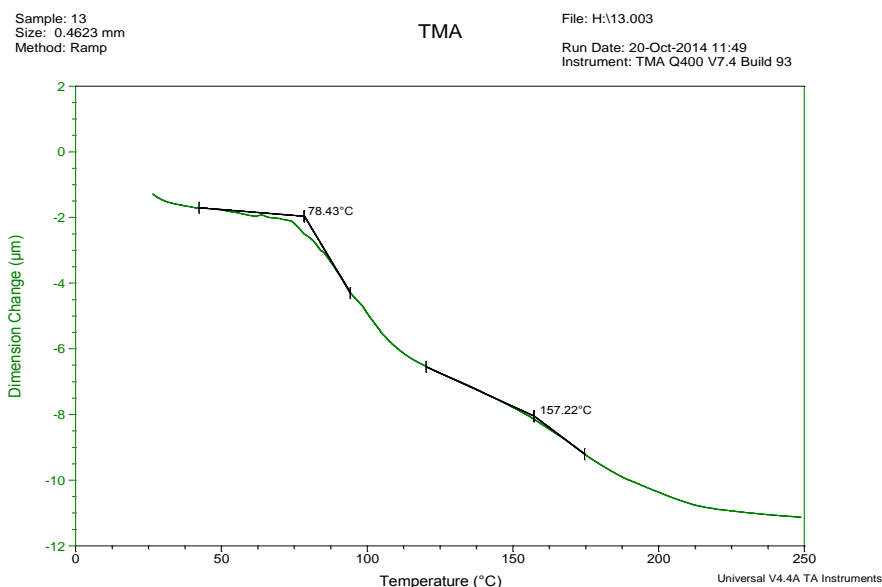


Рисунок 14 – Термомеханическая кривая полимерного покрытия

Sample: 12  
Size: 0.4501 mm  
Method: Ramp

TMA

File: H:\12.001  
Run Date: 20-Oct-2014 14:44  
Instrument: TMA Q400 V7.4 Build 93

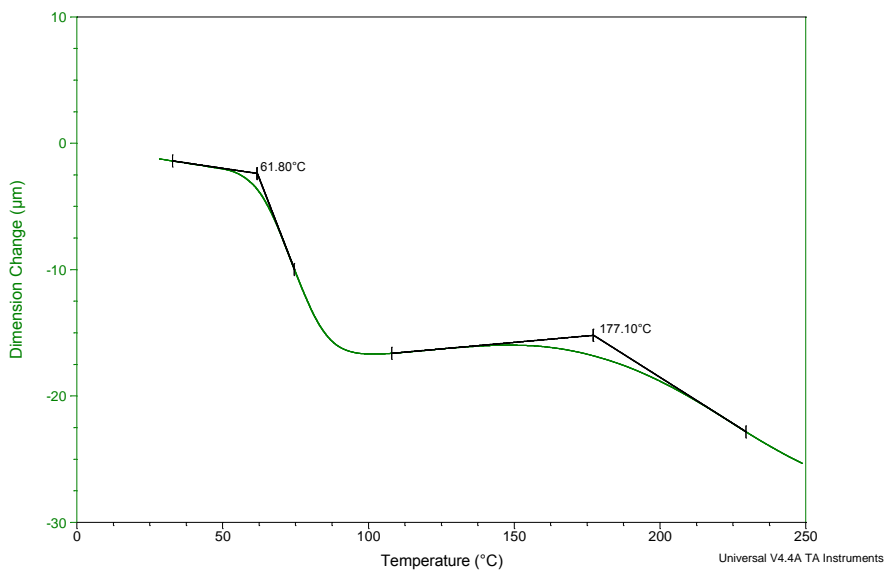


Рисунок 15 - Термомеханическая кривая покрытия, полученного из композиции, содержащей 5 мл ацетата меди

Sample: 42  
Size: 0.4358 mm  
Method: Ramp

TMA

File: H:\42.001  
Run Date: 20-Oct-2014 15:49  
Instrument: TMA Q400 V7.4 Build 93

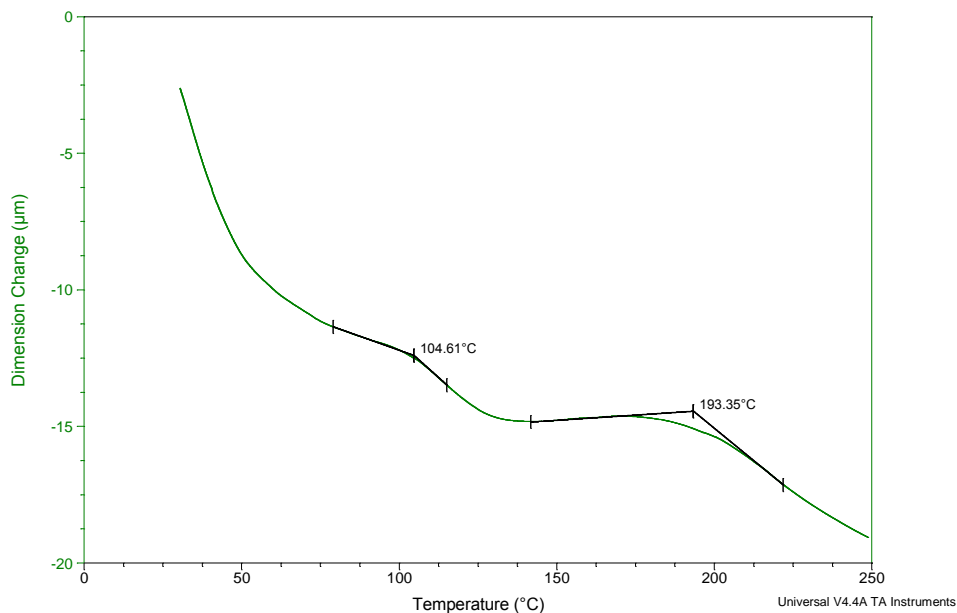


Рисунок 16 - Термомеханическая кривая покрытия, полученного из композиции, содержащей 10 мл ацетата меди

Sample: 50Cu  
Size: 0.0000 mm  
Method: Ramp

TMA

File: H:\50Cu.002  
Operator: nil  
Run Date: 10-Oct-2014 16:08  
Instrument: TMA Q400 V7.4 Build 93

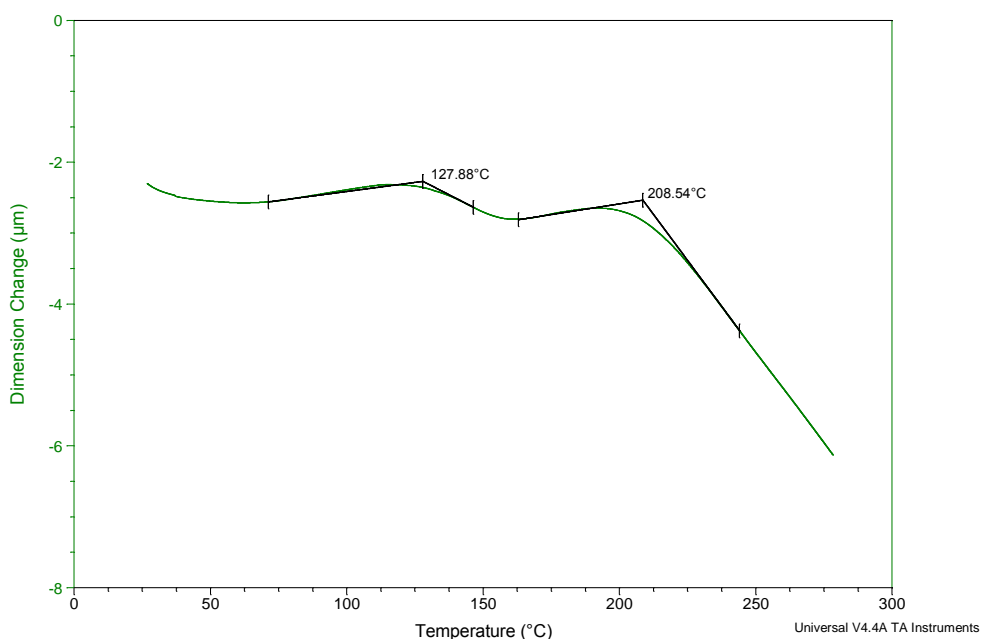


Рисунок 17 - Термомеханическая кривая покрытия, полученного из композиции, содержащей 30 мл ацетата меди

Из представленных зависимостей видно, что присутствие меди и её соединений значительно смещает характеристические пики в область больших температур. Причём первый пик характерен температуре, при которой происходит релаксация остаточных напряжений в покрытии. А второй пик соответствует температуре стеклования.

Сопоставив полученные данные с результатами гель-фракции, а также с выводами, сделанными после послойного нанесения, можно увидеть, что причина такого эффекта и в первом, и во втором случае заключается в том, что медь качественно влияет на структуру сформированных покрытий. Как и предполагалось ранее, частицы медь-содержащих соединений выполняют роль центров, на которых происходит необратимая химическая адсорбция, в результате чего ЛКП приобретает более плотную и упорядоченную структуру, что, в свою очередь, повышает как температуру стеклования, так и долю отверждённой фракции в покрытии.

Стоит отметить, что помимо температуры фазового перехода 2-го рода, растёт и температура релаксации остаточных напряжений после отверждения полимерного покрытия, что также может быть связано с химической адсорбцией пленкообразующего на поверхности модификатора.

### 3.7.3 Исследование процесса термоотверждения медь-полимерных покрытий

Для изучения процесса термоотверждения лакокрасочного материала исследовали неотверждённые полимерные и медь-полимерные покрытия.

Результаты измерений, полученные методом дифференциально-сканирующей калориметрии, представлены на рисунке 18.

На представленной кривой видно, что в сравнении с чистым полимерным покрытием без добавок процесс термоотверждения медь-полимерного покрытия начинается при 166 °С, то есть на 40 °С раньше, что может быть связано с каталитическим действием меди на процессы образования трёхмерной сетки.

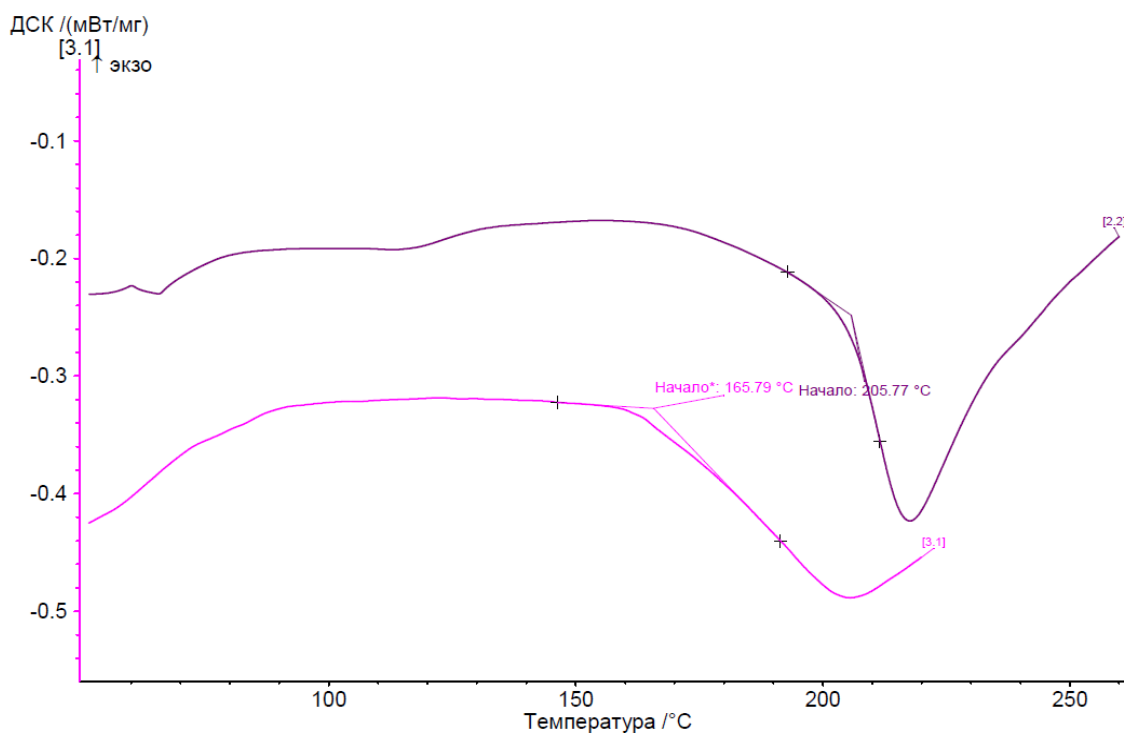


Рисунок 18 Кривые ДСК для полимерного и медь-полимерного покрытий

Значительное снижение температуры начала термоотверждения важная технологическая характеристика. Если для пигментированного покрытия характерно подобное явление, то это может позволить проводить отверждение при более низких температурах.

Метод энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа не даёт представления о том, в каком виде находится медь в покрытии. Поэтому было предложено провести рентгеноструктурный анализ образцов. Результаты исследования представлены на рисунке 19.

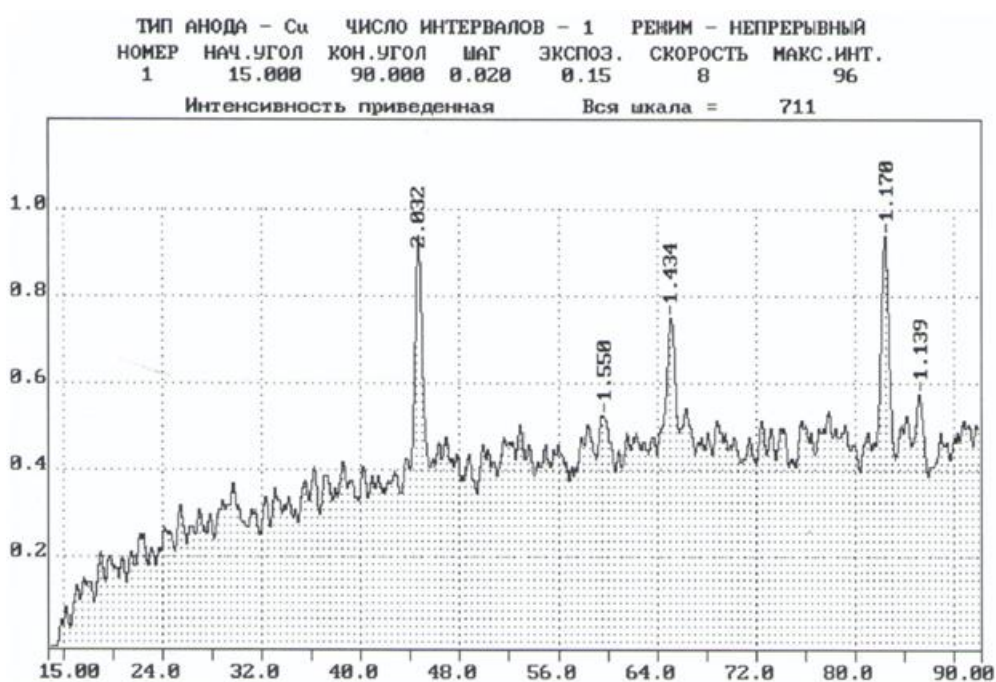


Рисунок 19 - Диффрактограмма отвержденного покрытия

Данный метод основан на дифракции рентгеновских лучей, используется для идентификации веществ, имеющих кристаллическую решётку. Благодаря использованию метода рентгеноструктурного анализа выяснилось, что медь в покрытии отсутствует в кристаллической форме.

Следовательно, можно сделать предположение о наноразмерном виде меди в покрытии, либо о том, что кристаллы меди в покрытии настолько малы, что чувствительности метода не хватает для регистрации необходимых рефлексов.

В подтверждении к этому было проведено исследование с помощью атомно-силовой микроскопии с целью выяснения размеров частиц меди.

Морфология медь-полимерного покрытия приведена на рисунке 20. Как и предполагалось ранее, в прикатодном слое создаются необходимые условия для электролитического осаждения наночастиц металлов и формирования наноструктурных покрытий.

Так с помощью атомно-силового микроскопа было установлено, что в покрытии присутствуют наноразмерные частицы первичных размеров от 5 нм, предположительно, это частицы меди, образующие фрактальные кластеры. Возможно, именно наноразмерная структура позволяет обладать характерной для полимеров, содержащих наноразмерные металлические частицы, высокой твёрдостью при значительной эластичности.

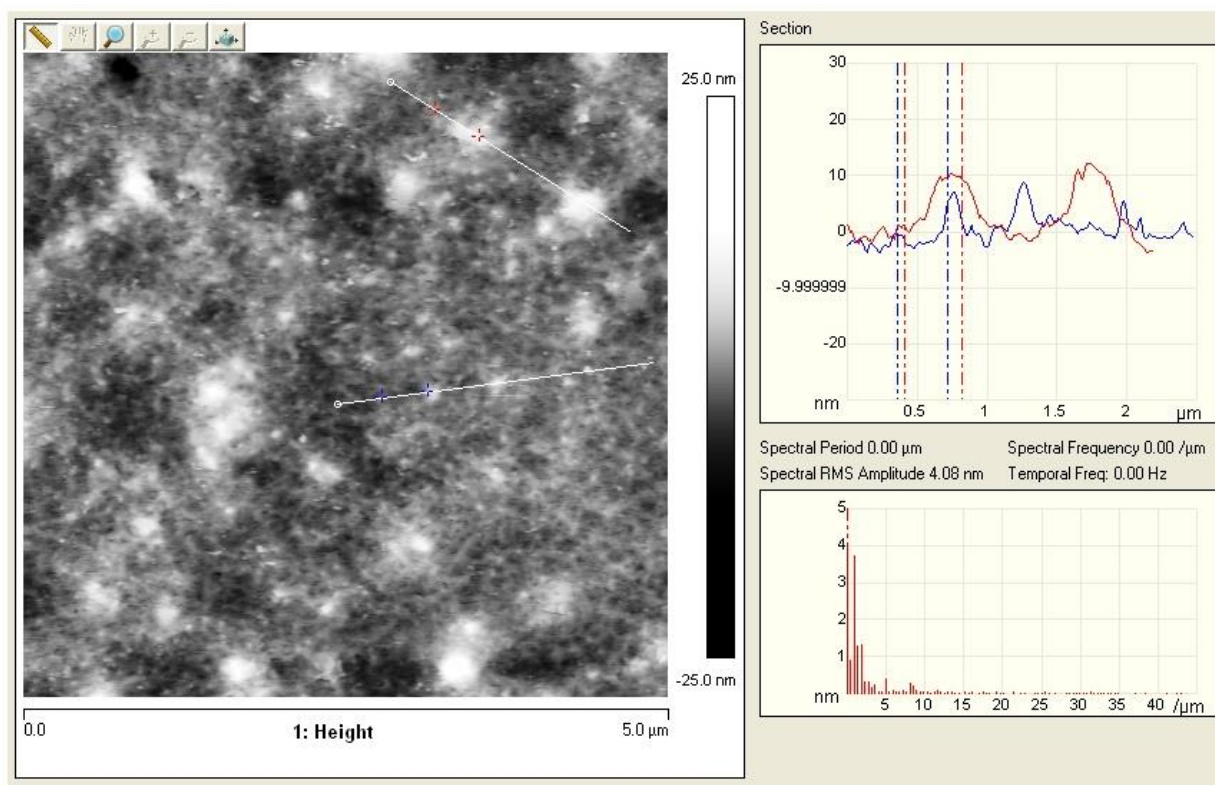


Рисунок 20 – микроморфология покрытий

Таким образом, с помощью атомно-силового микроскопа было установлено, что в покрытии присутствуют наноразмерные частицы первичных размеров от 5 нм, предположительно это частицы меди, образующие фрактальные кластеры. Именно поэтому, очевидно, покрытие обладает



характерной для полимеров, содержащих наноразмерные металлические частицы, высокой твёрдостью при значительной эластичности. Более развитая поверхность по сравнению с полимерным покрытием, может способствовать более прочному адгезионному взаимодействию с последующим лакокрасочным слоем.

#### 3.7.4 Механизм осаждения меди во время формирования покрытия

Было установлено, что в полученном покрытии действительно присутствует медь в количестве порядка 2%. Но неизвестен механизм формирования, а именно формируется слой меди на подложке или медь равномерно распределена в полимерном покрытии. Для выяснения был проведён энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ образцов с послойно нанесенным и в последствии отвержденным медь-полимерным покрытием.

По результатам энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (таблица 16) было установлено, что в полученных покрытиях соединения содержащие медь распределены равномерно во всем покрытии. И процентное содержание меди возрастает со временем электроосаждения.

Таблица 16 Содержание меди в покрытии

№	время осаждения, с	содержание меди, % масс
1	5	1,64
3	10	1,88
8	20	2,17
23	120	2,28

На рисунке 21 приведена зависимость содержания меди в медь-полимерном покрытии от времени формирования покрытия в процессе катодного электроосаждения.

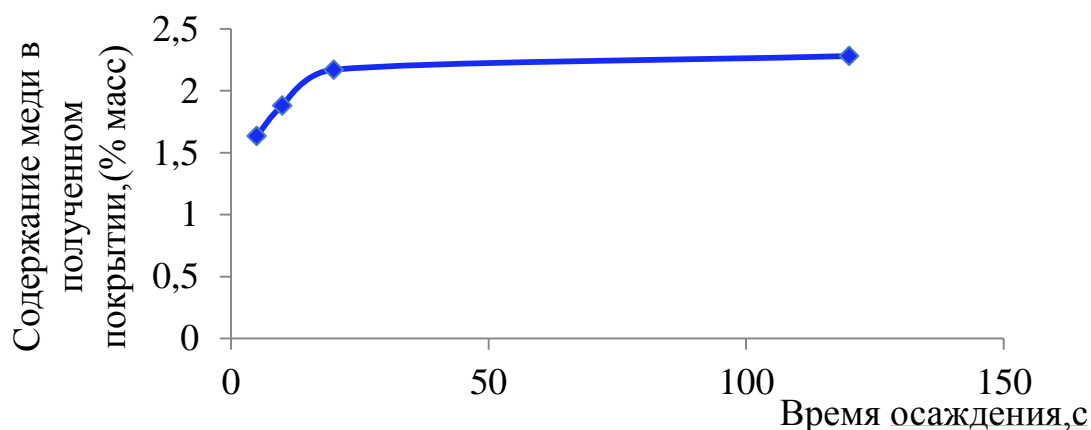


Рисунок 21 Зависимость содержания меди в покрытии от времени нанесения

Содержание меди в неотвержденных покрытиях, полученных таким же образом, исследовали методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Было подготовлено два варианта растворов для анализа. По первому варианту пластинку из каждого временного режима с неотвержденным покрытием помещали в разбавленный раствор уксусной кислоты (5%). При этом практически сразу наблюдалось растворение полимерного осадка. После полного растворения покрытия пластинка извлекалась, а раствор оставляли для анализа. В таблице 17 приведены результаты анализа проб, подготовленных по первому варианту.

Таблица 17 Результаты анализа 1 вариант

Продолжительность электроосаждения, с	Масса покрытия, г	Концентрация $\text{Cu}^{2+}$ , мкг/мл	Масса $\text{Cu}^{2+}$ в пробе, мг	Содержание меди в покрытии, %
5	0,0381	3,5	0,35	0,92
10	0,0534	3,3	0,33	0,62
20	0,0696	4,8	0,48	0,69
30	0,0499	3,8	0,38	0,76
45	0,0637	4,4	0,44	0,69
60	0,0624	4,9	0,49	0,78
90	0,0646	4,8	0,48	0,74
120	0,0663	4,8	0,48	0,72

На рисунке 22 представлена зависимость привеса массы медь-полимерных покрытий во времени, на рисунке 23 - зависимость концентрации

меди в анализируемых пробах. Видно, что количество меди увеличивается с той же скоростью, что и масса покрытия.

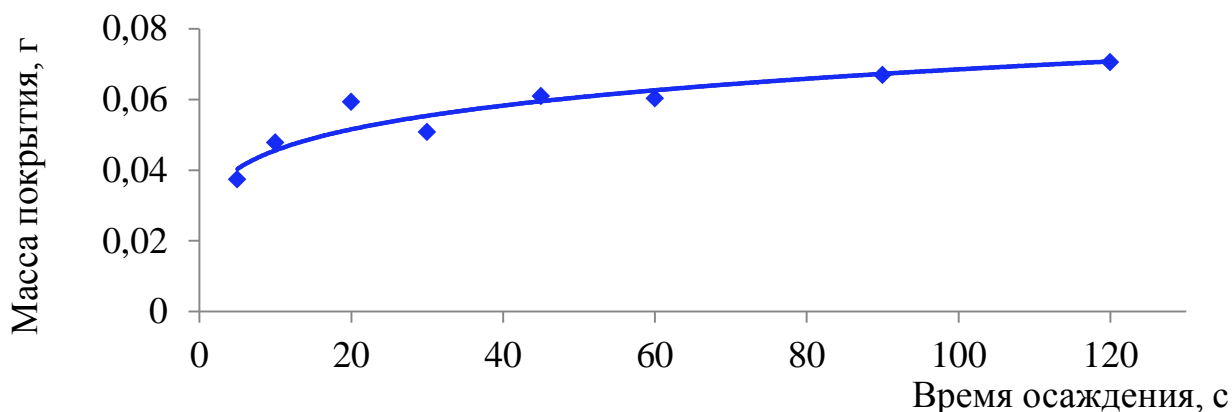


Рисунок 22 Зависимость привеса массы медь-полимерных покрытий от времени

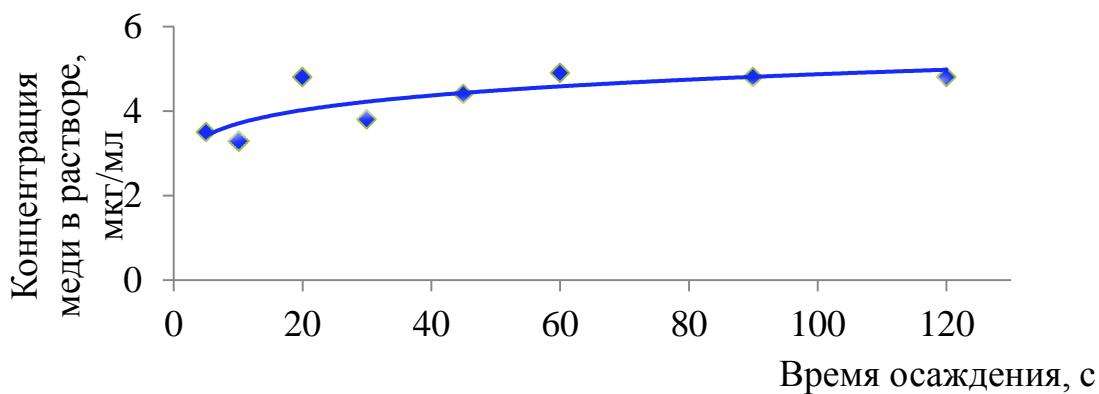


Рисунок 23 Зависимость концентрации меди в пробах от времени (вариант 1)

На рисунке 24 приведены зависимости содержания меди в медь-полимерных покрытиях

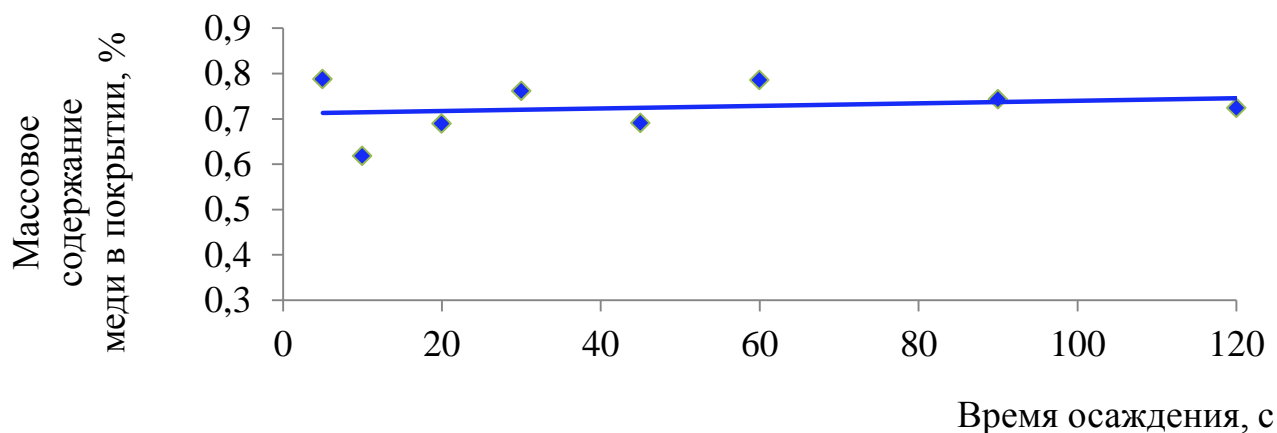


Рисунок 24 Зависимость содержания меди в покрытиях от времени (первый вариант)

По второму варианту пластинка с полимером находилась в уксусной кислоте продолжительное время. Постепенно на ней образовывался слой металлической меди за счет контактного осаждения. Далее, пластинку с медным налетом обрабатывали нашатырным спиртом. При этом происходило растворение меди с образованием водорастворимых комплексов:



Полученный раствор оставляли для дальнейшего анализа. В таблице 18 приведены результаты анализа проб, подготовленных по второму варианту.

Таблица 18 Результаты анализа 2 вариант

Продолжительность электроосаждения, с	Масса покрытия, г	Концентрация $\text{Cu}^{2+}$ , мкг/мл	Масса $\text{Cu}^{2+}$ в пробе, мг	Содержание меди в покрытии, %
5	0,0367	4,8	0,384	1,05
10	0,0478	6,3	0,504	1,05
20	0,0693	7,8	0,624	0,90
30	0,0508	5,9	0,472	0,93
45	0,0609	7	0,560	0,92
60	0,0603	7,6	0,608	1,01
90	0,0644	7,2	0,576	0,89
120	0,0705	8,2	0,656	0,93

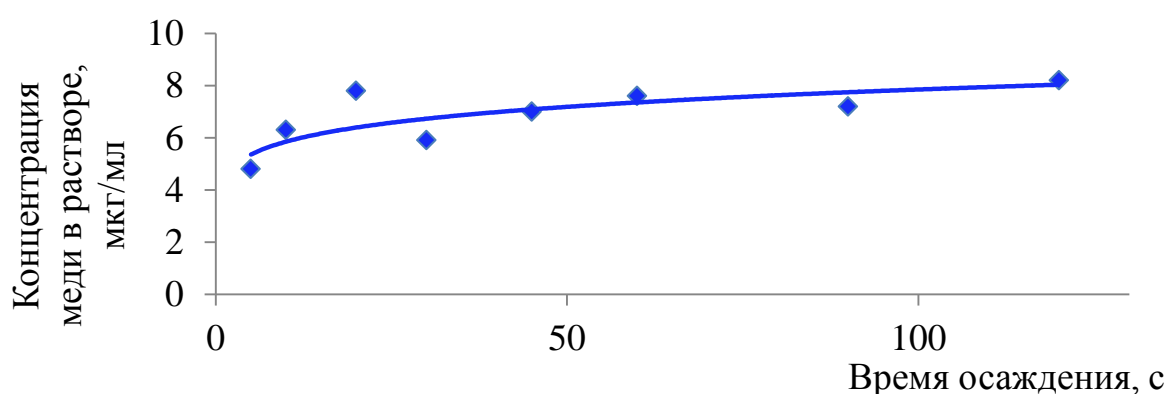


Рисунок 25 Зависимость концентрации меди в пробах от времени (вариант 2)

На рисунке 25 представлена зависимость концентрации меди в анализируемых пробах. На рисунке 26 приведена зависимость содержания меди в медь-полимерных покрытиях.

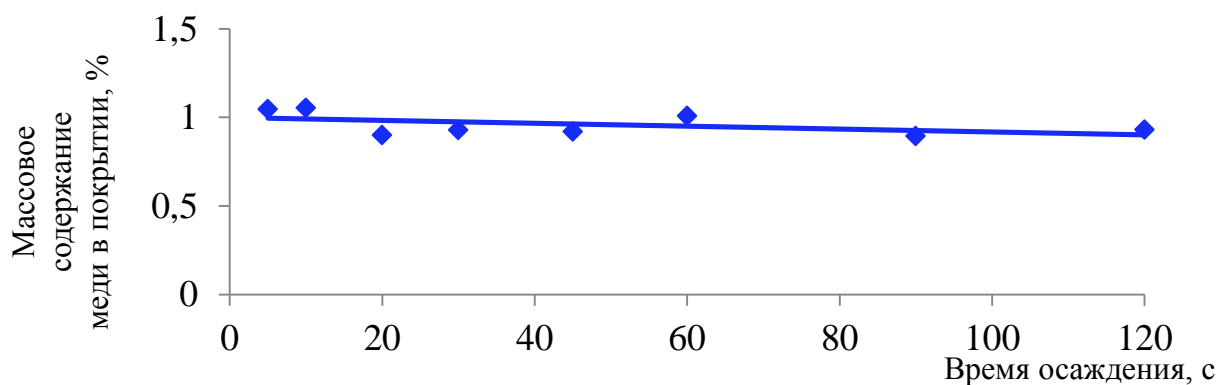


Рисунок 26 Зависимость содержания меди в покрытиях от времени  
(вариант 2)

Характер кривых изменения концентрации меди в пробах идентичен в обоих вариантах. Видно, что в обоих случаях содержание меди остается неизменным на протяжении всего процесса. Можно предположить, что соосаждение меди и полиэлектролита протекает одновременно и с постоянной скоростью. Наблюдаются небольшие различия в полученных значениях содержания меди в покрытии, которые обусловлены методологическими особенностями подготовки проб и проведения испытаний.

### 3.8 Пигментированные медь-полимерные покрытия

В соответствии с методикой были получены пигментированные медь-полимерные покрытия. Покрытия получали при оптимальных параметрах нанесения для медь-полимерной композиции (200 В, 120 с). Такие параметры были установлены ранее. Для определения оптимальной концентрации пигмент:связующее в лакокрасочную композицию (16 масс. %) вводили небольшими порциями (по 10 мл) пигментную пасту. Проводили окраску пластин для оценки качества получаемых покрытий (цвет, внешний вид). При получении соотношения пигмент:связующее 1:5-1:6 покрытия получались черного цвета, равномерные, бездефектные, матовые. По данным визуальным характеристикам можно считать, что именно это соотношение оптимально для получения пигментированных лакокрасочных покрытий методом катодного электроосаждения. Также делали пробу по стеклу – коагуляции не происходило. После установления соотношения пигмент: связующее в композицию вводили ацетат меди для получения медь-полимерной

пигментированной композиции и проводили окраску стальных образцов. На рисунках 27-28 приведены кривые ДСК пигментированных полимерных и медь-полимерных покрытий.

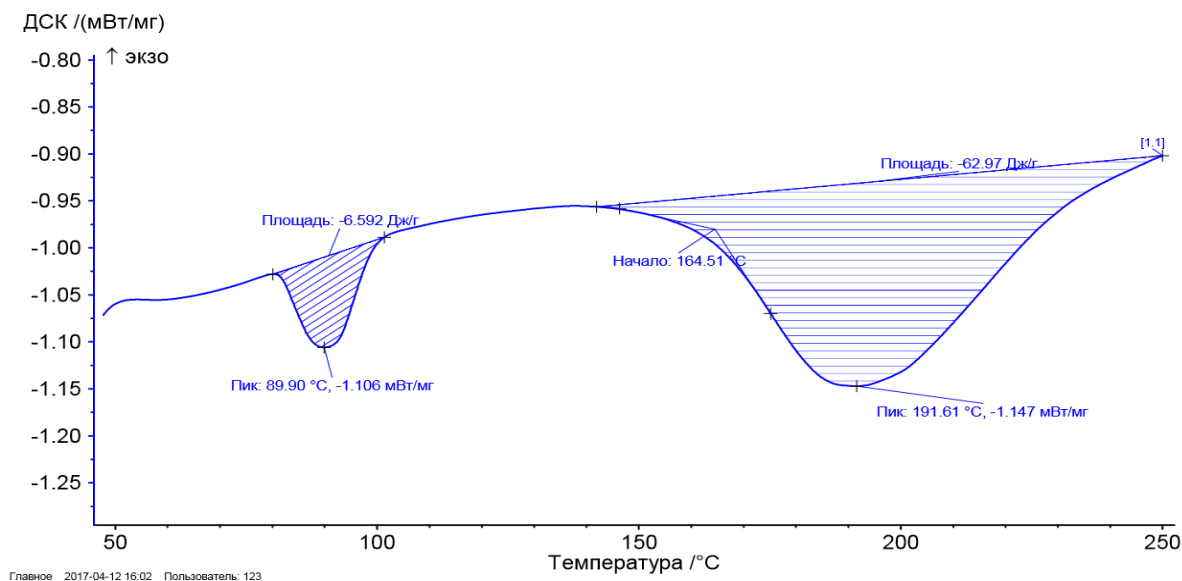


Рисунок 27- ДСК пигментированного покрытия

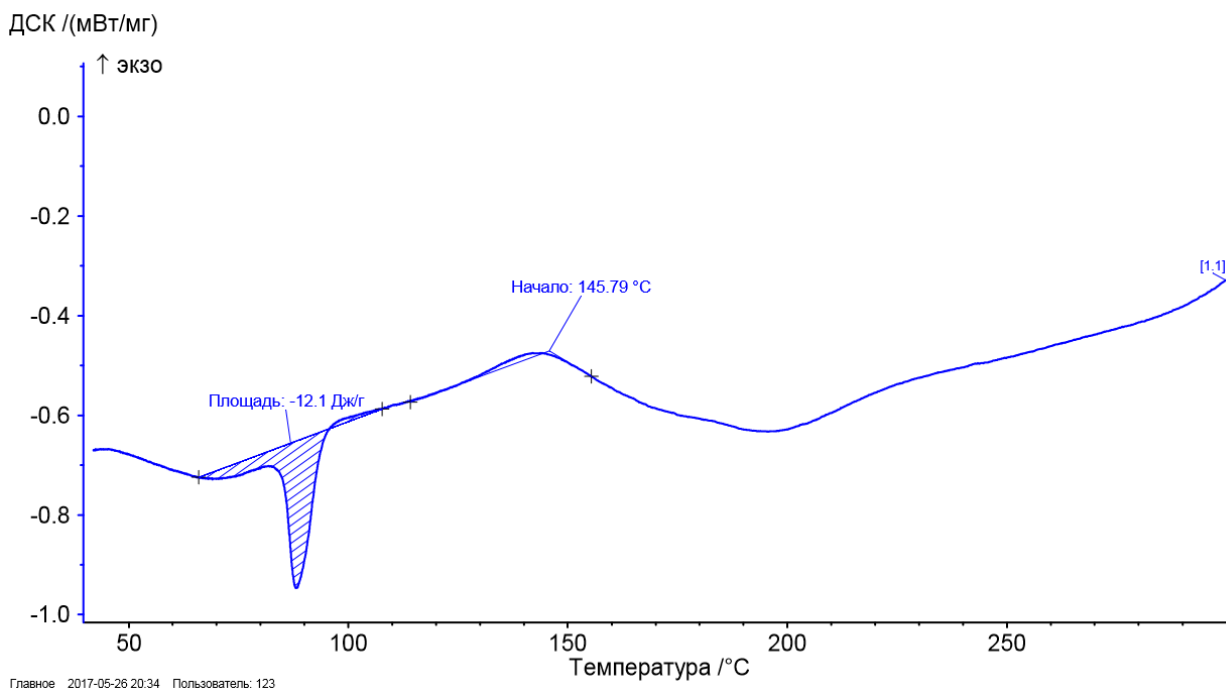


Рисунок 28- ДСК пигментированного медь-полимерного покрытия

На рисунках видно, что пигментированный материал без введения меди начинает отверждаться при температуре равной 164,51 °C, это на 40 градусов

ниже, чем у чистого лака. Это можно объяснить наличием в пигментной пасте специальных добавок.

Температура начала отверждения для медь-полимерного покрытия равна 145 °С. Это на 20 градусов ниже, чем у пигментированного полимерного покрытия, и на 60 градусов ниже, чем у чистого лака. Падение температуры отверждения можно предположительно объяснить каталитическим действием меди.

Для изучения влияния неорганического электролита - ацетата меди, на формирование пигментированных медь-полимерных покрытий, получаемых методом катодного электроосаждения определяли количество пигмента в покрытии при различных концентрациях электролита, изучили влияние различных концентраций электролита на оптимальные параметры нанесения, определили долю сшитого полимера в покрытии при различных температурных режимах отверждения.

Для проведения экспериментов были приготовлены составы с различными концентрациями ацетата меди. Для этого использовалась композиция 1:5 (пигмент/связующее), в которую вводили 5,3% раствор ацетата меди в различных объемах, для получения композиций с различной концентрацией ацетата меди, а именно: 3 ммоль/л, 6 ммоль/л, 12 ммоль/л, 18 ммоль/л.

Для определения влияния различных концентраций ацетата меди на оптимальное напряжение процесса окраски для каждой композиции определяли оптимальное напряжение электроосаждения. На рисунке 29 приведены зависимости привеса массы медь-полимерных наполненных покрытий при различном напряжении электроосаждения, в таблице 19 приведены оптимальные значения напряжений и удельной массы при этом.

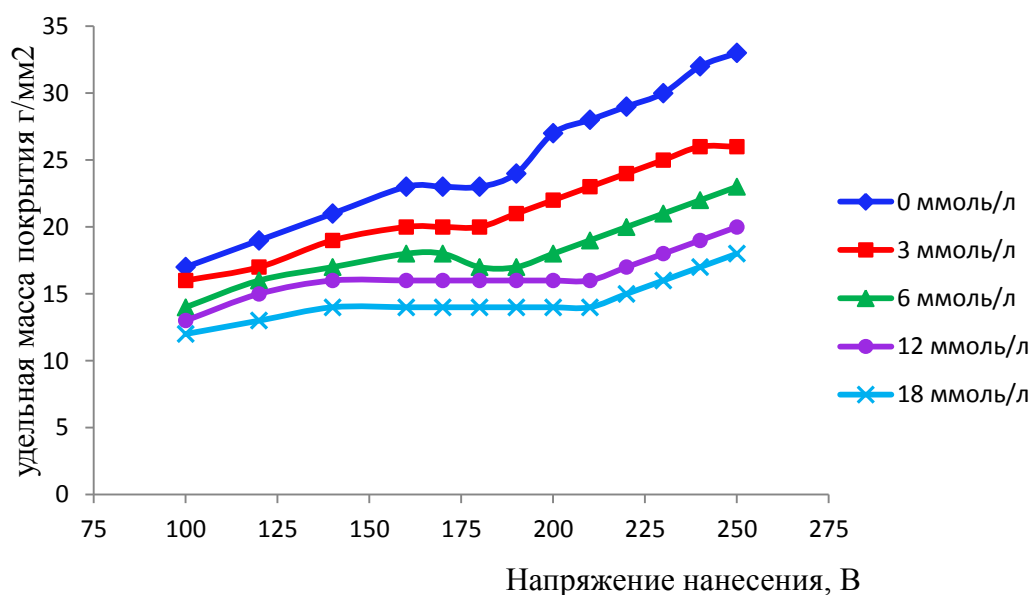


Рисунок 29 Зависимость удельной массы покрытия ( $m_{\text{пк}}/S$ , г/см<sup>2</sup>) от различного напряжения ( $U$ , В) при времени нанесения,  $\tau = 120$  с

Таблица 19 Изменение оптимального напряжения при увеличении концентрации ацетата меди

Концентрация ацетата меди, ммоль/л	Оптимальное напряжение, В	Удельная масса покрытия $m_{\text{пк}}/S$ , г
0	170	0,0023
3	170	0,0020
6	180	0,0017
12	200	0,0016
18	200	0,0014

Исходя из полученных данных можно заключить, что с увеличением концентрации ацетата меди происходит увеличение оптимального напряжения, но удельная масса покрытия с увеличением концентрации уменьшается. Увеличение напряжения может быть обусловлено расходом электричества на электролитическое восстановление меди и соответствующим снижением эквивалента осаждения.



Для определения оптимального времени нанесения проводили окраску образцов и измеряли массу покрытий при различном времени нанесения. На рисунке 30 приведены зависимости удельной массы покрытий, полученных из аждой композиции от времени анесения.

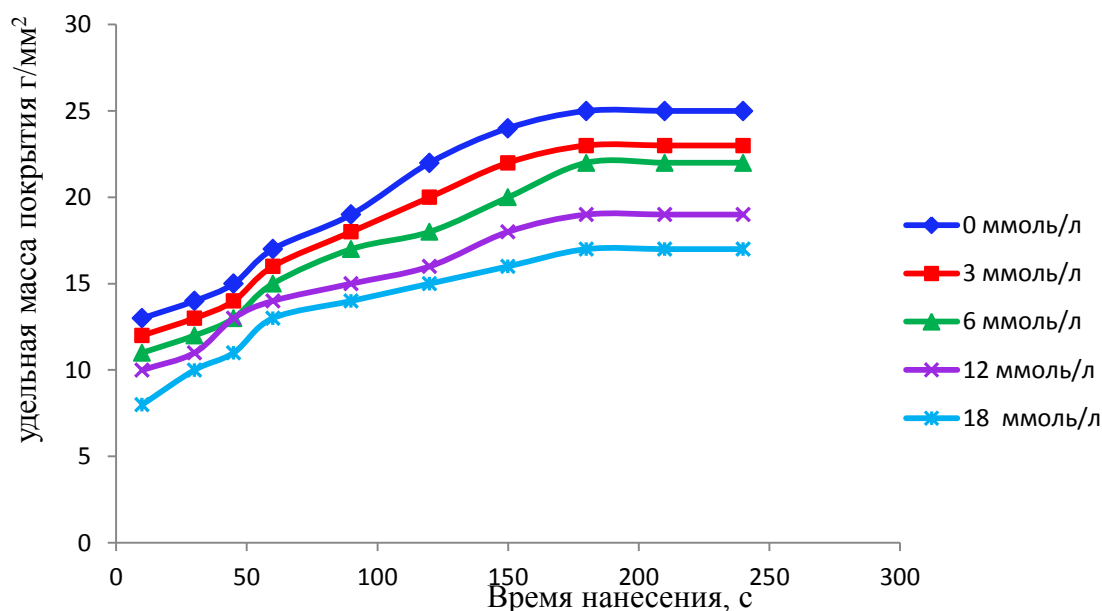


Рисунок 30 Зависимость удельной массы покрытия ( $m_{\text{пк}}/S$ , г/см<sup>2</sup>) от времени нанесения ( $\tau$ , с) при напряжении нанесения 200 В

Оптимальное время нанесения покрытий определяется выходом на плато массы покрытий при определенном времени. В таблице 20 приведены полученные значения оптимальных параметров.

Таблица 20 Изменение оптимального времени нанесения при увеличении концентрации ацетата меди

№ композиции	Концентрация ацетата меди, ммоль/л	Оптимальное время нанесения (t, с)	$m_{\text{пк}}$ , Г
1	0	180	0,0524
2	3	180	0,0612
3	6	180	0,0598
4	12	180	0,0479
5	18	180	0,0445

Таким образом, при увеличении концентрации ацетата меди не происходит изменения оптимального времени нанесения.

Была определена массовая доля пигмента в покрытии при различных концентрациях ацетата меди путем удаления полимерной части из образца для анализа в муфельной печи согласно методике определения соотношения пигмент - связующее. Результаты представлены в таблице 21.

Таблица 21 Доля пигмента в покрытии в зависимости от концентрации ацетата меди в композиции для электроосаждения.

Концентрация ацетата меди, ммоль/л	Доля пигмента в покрытии, %
0	27,9
3	26,7
6	26,0
12	25,3
18	22,3

С увеличением концентрации ацетата меди происходит уменьшение доли пигмента в покрытии, это можно объяснить тем, что в данном случае не происходит пропорционального осаждения пигмента и полимера, то есть они осаждаются с разной скоростью.

Методом экстракции в аппарате Сокслета определяли долю сшитого полимера в покрытиях, полученных на основе композиций с исследуемыми концентрациями ацетата меди в них и при различных температурах отверждения (140°C, 160°C, 180°C,). Результаты приведены в таблице 22.

Таблица 22 Зависимость доли гель-фракции от концентрации ацетата меди в зависимости от температуры отверждения

Концентрация ацетата меди, ммоль/л	140 °C	160 °C	180 °C
	Доля гель-фракции, %		
0	15,0	89,2	90,9
3	18,5	78,8	91,5
6	19,2	77,3	92,0
12	29,0	81,0	96,0
18	41,4	86,9	100,0

На рисунке 31 приведены зависимости доли гель-фракции от температуры отверждения покрытий.

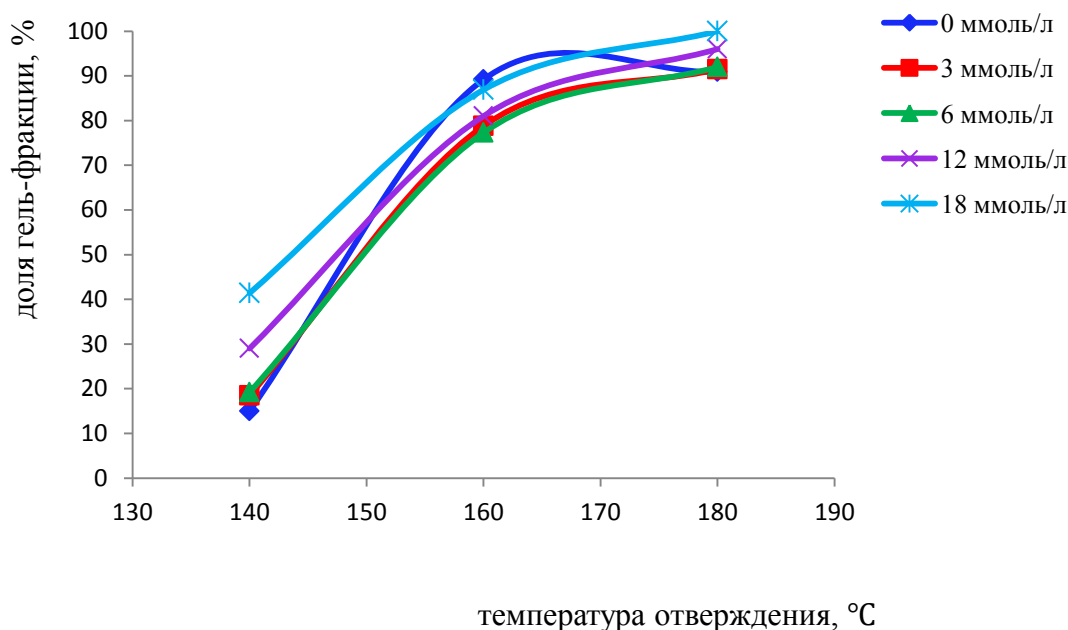


Рисунок 31 – Зависимость доли гель-фракции от температуры отверждения покрытий при различных концентрациях ацетата меди.

При увеличении температуры отверждения доля гель-фракции (доля сшитого полимера) увеличивается. Это в очередной раз подтверждает каталитическое действие ацетата меди на процесс термоотверждения покрытий. На рисунке 32 приведены зависимости доли гель-фракции в покрытиях при различных температурах отверждения.

Из приведенных зависимостей видно, что начало процесса сшивки для медь-полимерных покрытий смещается в область меньших температур. С увеличением концентрации ацетата меди в композициях и соответственно меди в покрытии наблюдается увеличение доли сшитого полимера при более низких температурах. Это дает возможность говорить о том, что процесс отверждения медь-полимерных покрытий при обычных условиях сушки протекает более полно, что обеспечивает более плотную полимерную сетку и повышает защитные свойства.

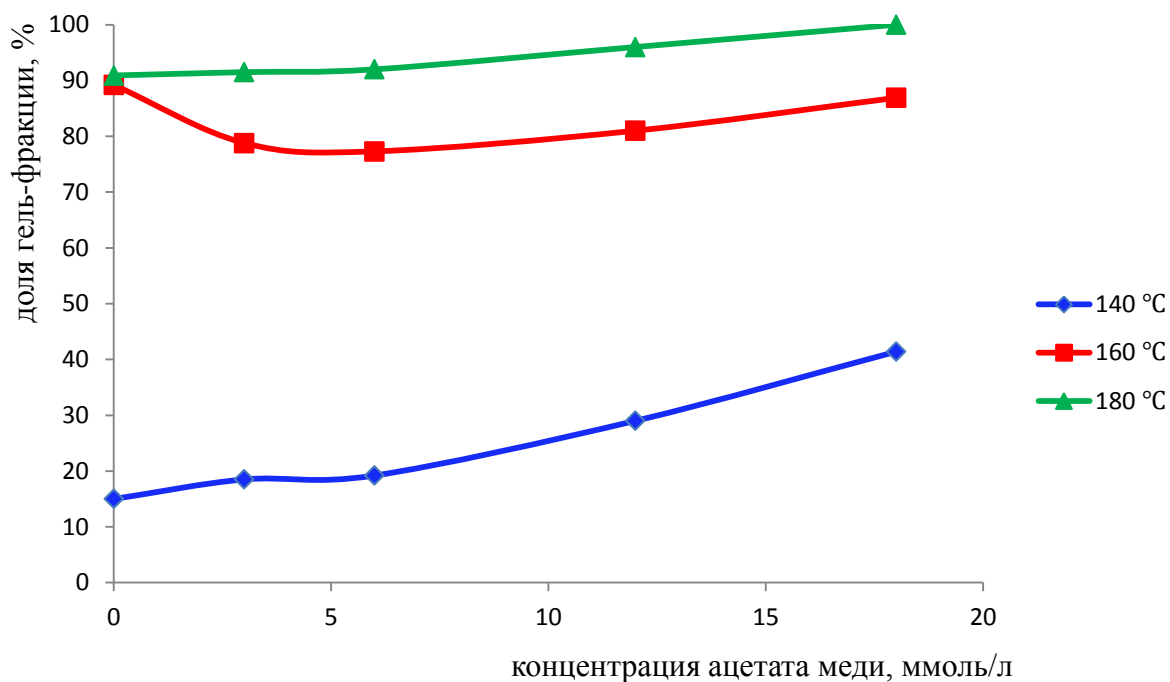


Рисунок 32 – Зависимость доли гель-фракции от концентрации ацетата меди при различных температурах отверждения

### 3.9 Биметалл-полимерные покрытия

Для изучения возможности получения биметалл-полимерных покрытий в ходе совместного электроосаждения на катоде были получены композиции с различным соотношением металлов и полиэлектролита.

Никель-медь-полимерные композиции были получены путем введения растворов ацетата меди и ацетата никеля в водный раствор пленкообразующего с концентрацией 15 масс. % по сухому остатку. Кадмий-медь-полимерные композиции в свою очередь были также получены путем введения растворов ацетата меди и ацетата кадмия в раствор полиэлектролита. Покрытия получали аналогично медь-полимерным на стальных подложках.

Определены оптимальные содержания никеля – 20 % и кадмия -55 % по отношению к меди. При проведении выбора оптимальных соотношений руководствовались целью сохранить теплопроводные свойства покрытий, при этом добиться увеличения коррозионной стойкости. По этой причине

количество меди должно было остаться на высоком уровне, а количество кадмия и никеля соответствовать минимально необходимому.

В таблице 23 представлены свойства полученных покрытий в сравнении со свойствами полимерных покрытий и металл-полимерных покрытий, полученных ранее [84-85].

Таблица 23 Свойства металл-полимерных покрытий.

Свойство	Поли- мерное Пк	Сu- поли- мерное Пк	Ni – поли- мерное Пк	Cd – поли- мерное Пк	Ni-Cu – поли- мерное Пк	Cd-Cu – поли- мерное Пк
Солестойкость, часы,	720	720	1500	1300	1000	1000
Теплопроводность, м2/К*Вт	0,93	1,835	0.756	-	1.460	1,7447
Прочность при ударе,см	70	100	90	100	100	100
Твёрдость по карандашу	3-4	6	7	8	8	8

Из приведенных данных следует, что покрытия, полученные на основе двух различных металлов, отличаются по свойствам от полимерных покрытий и от покрытий, содержащих один металл. Также видно, что при введении в медь-содержащие покрытия никеля или кадмия можно добиться улучшения защитных свойств, при этом теплопроводность новых покрытий снижается незначительно относительно медь-содержащих покрытий. Также следует отметить, что полученные покрытия, содержащие два различных металла, показывают повышенные значения твердости и прочности, по сравнению с полимерными образцами, при этом сохраняется эластичность покрытий.

В таблице 24 приведены результаты исследования кадмий-медь-полимерного покрытия методом энергодисперсионного микроанализа. Было определено содержание элементов в покрытии при различном времени нанесения.

Таблица 24 Содержание элементов в Cu-Cd покрытии

Время нанесения $\tau$ , сек	Содержание кадмия в полученном покрытии, % масс	Содержание меди в полученном покрытии, % масс
5	0,906	1,438
10	1,826	1,66
45	1,598	1,698
90	1,752	1,984
120	1,732	1,998

На рис. 33 и рис. 34 приведены кривые, отражающие процесс осаждения металлов в ходе соосаждения с полиэлектролитом. А также соотношение их содержания в покрытиях.

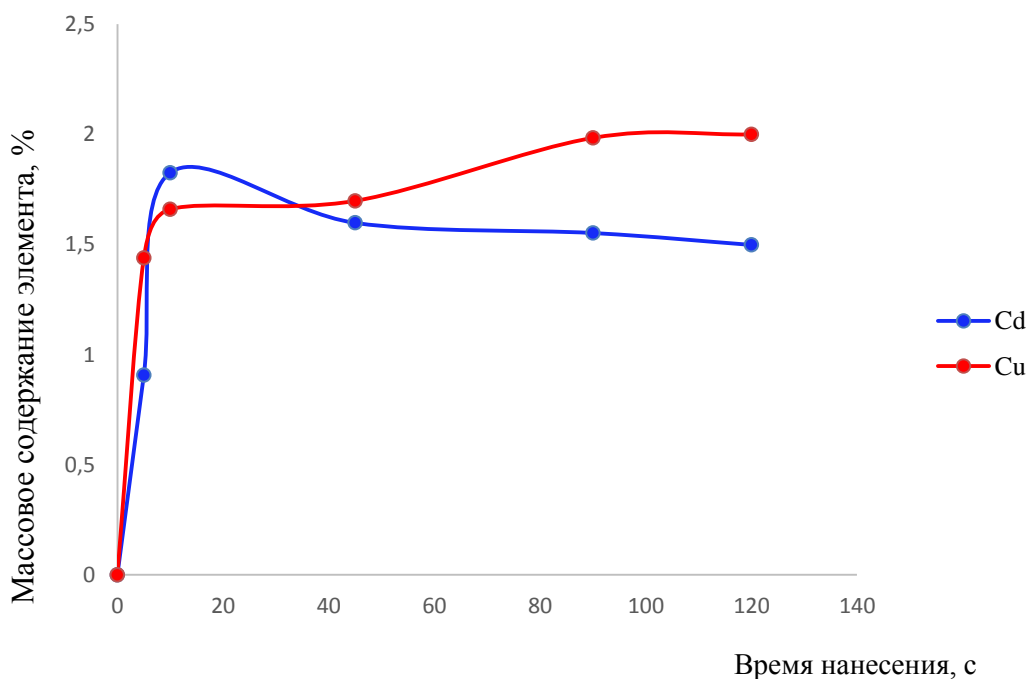


Рисунок 33 Массовое содержание элементов в Cd -Cu-Полимерном покрытии при различном времени нанесения

В таблице 25 приведены результаты исследования никель-медь-полимерного покрытия методом энергодисперсионного микроанализа. Было определено содержание элементов в покрытии при различном времени нанесения.

Таблица 25 Содержание элементов в Cu-Ni покрытии

Время нанесения $\tau$ , сек	Содержание никеля в полученном покрытии, % масс	Содержание меди в полученном покрытии, % масс
5	0,87	2,39
45	0,15	2,29
120	0,125	2,19

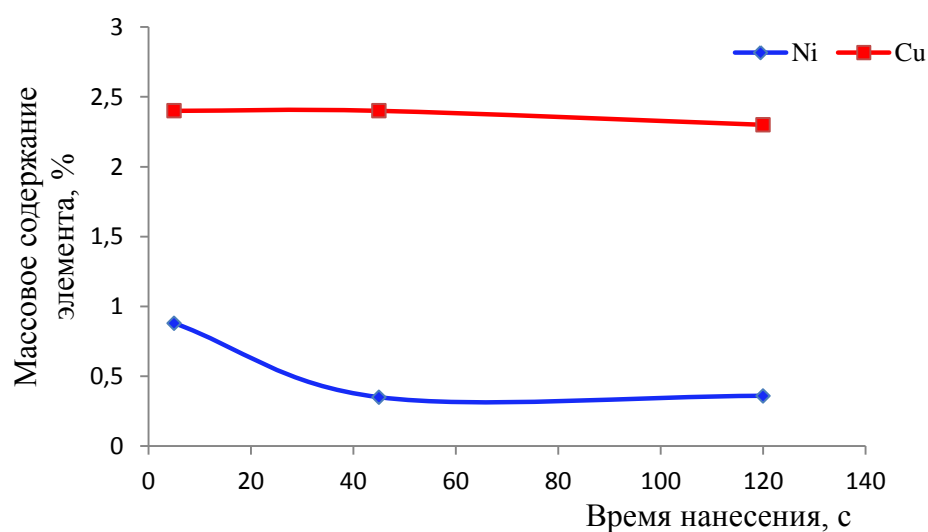


Рисунок 34 Массовое содержание элементов в Ni -Cu-Полимерном покрытии при различном времени нанесения

По приведенным графикам можно заключить, что содержание меди в покрытии практически не изменяется в течение процесса электроосаждения, в то время как содержание Cd и Ni максимально в первые 5 с процесса. Полученные данные согласуются с проведенными исследованиями по электроосаждению никель-полимерных покрытий [70] и механизм осаждения меди также подтвержден предыдущими исследованиями.

В таблице 26 приведены данные по определению эквивалента осаждения, которые также характеризуют скорость процесса.

Таблица 26 Эквивалент осаждения покрытий

Состав композиции	Эквивалент осаждения, мг/Кл
Раствор полиэлектролита	55,5
Cu-Полимер	9,25
Ni-Cu-Полимер	8,12
Cd-Cu-Полимер	7,52
Ni-Полимер	2,2
Cd-Полимер	1,3
Cu <sup>2++</sup> Ni <sup>2+</sup>	0,53

Как видно из рассчитанных параметров, при нанесении в режиме постоянного тока, скорость формирования никель-медь – полимерного покрытия соответствует промежуточному значению между скоростью осаждения никель-полимерного и медь-полимерного покрытия. Следовательно, можно сделать вывод о смешанном механизме формирования покрытия. Причем эквивалент электроосаждения для Ni-Cu-полимерных покрытий снижается по сравнению с медь-полимерными покрытиями, что имеет место из-за влияния никеля. Эквивалент электроосаждения для Cd-Cu-полимерных покрытий также снижается из-за влияния кадмия.

В таблице 27 приведены значения температур начала отверждения металл-полимерных покрытий.

Таблица 27-Данные ДСК для полученных покрытий

Состав композиции	Начало термоотверждения, °С
Cd-Cu-полимер	154
Ni-полимер	154,87
Ni-Cu-полимер	159,21
Cu-полимер	162,93
Cd-полимер	172,65
Полимер	202,45



На рисунке 35 приведены кривые ДСК для исследуемых покрытий, по которым судили о влиянии металлов в покрытии на процесс его термоотверждения.

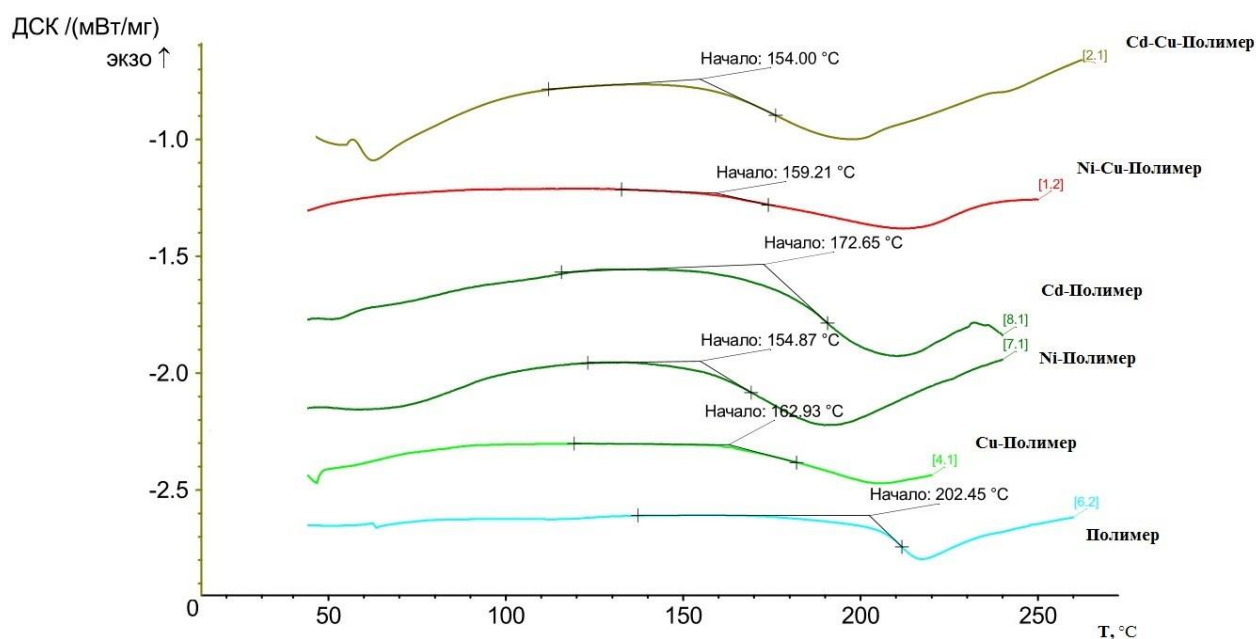


Рисунок 35 ДСК кривые металл-полимерных композиций

Эндотермический пик у биметалл-полимерных покрытий смещается в область меньших температур и соответствует значению 159,21 °C для никель-медь-полимерного и 154 °C для кадмий-медь-полимерного, в то время как у чистого лака это значение составляет 202,45 °C. Можно сделать вывод о влиянии металлов в композиции: полученные биметалл-полимерные покрытия отверждаются значительно раньше, чем полимерное, следовательно можно сделать предположение о каталитическом характере взаимодействия металлов и полимерной матрицы, как и в случае остальных металл-полимерных покрытий.

Стоит также отметить, что в случае кадмий-медь-полимерного покрытия аддитивного эффекта не наблюдается, причина такого термического поведения может заключаться во влиянии двух металлов на процесс разблокировки диизоцианата.

На рисунках 36 и 37 приведены результаты исследования покрытий методом атомно-силовой микроскопии.

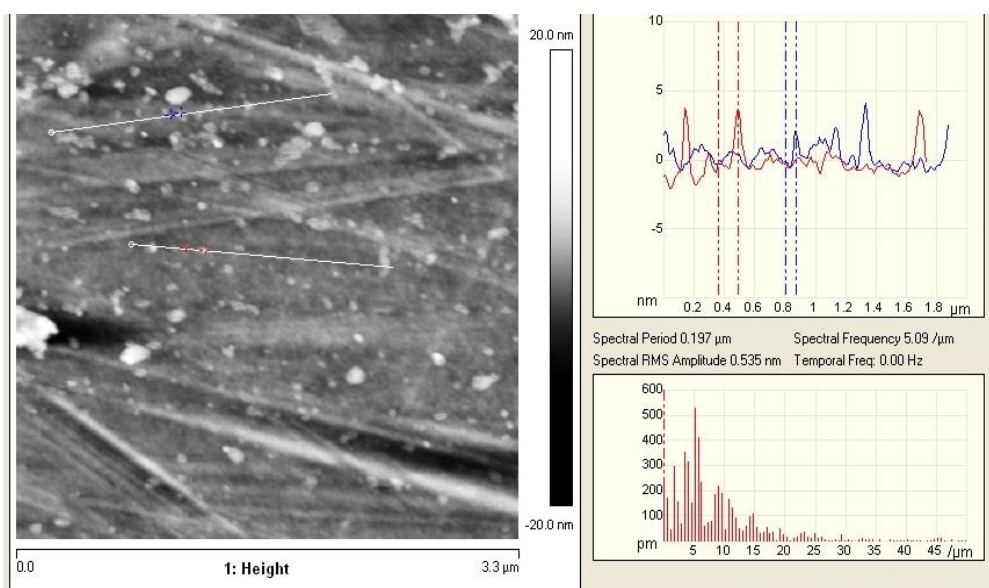


Рисунок 36 Исследование микроструктуры Ni-Cu-полимерного покрытия

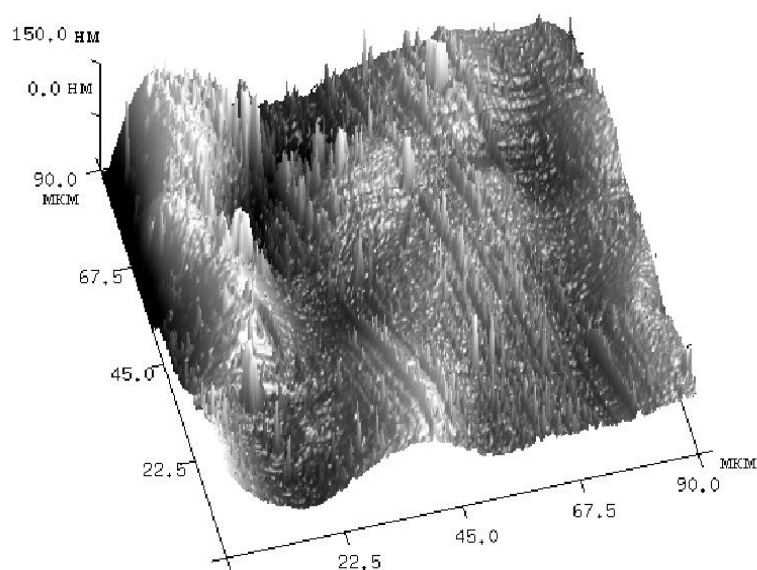


Рисунок 37 Исследование микроструктуры Cd-Cu-полимерного покрытия

По приведенным данным атомно-силовой микроскопии можно сделать вывод о заметном влиянии металлов: никеля, кадмия и меди на структуру покрытия. Оно характеризуется ровной структурой. Видны неправильной формы наноразмерные металлические частицы первичного размера около 37 нм. Таким образом, в новой системе сохраняются условия для формирования наноструктурного покрытия.

Как уже упоминалось ранее, метод катодного электроосаждения широко применяется для получения грунтовочных покрытий. Поэтому очень важным является наличие развитой поверхности, которой обладают биметалло-полимерные покрытия.

Таким образом, в данной работе показана принципиальная возможность получения никель-медь-полимерного и кадмий-медь-полимерного покрытия совместным электроосаждением на катоде композиций эпоксиаминного олигомера с ацетатами меди и никеля, а также с ацетатами меди и кадмия из их общих электролитов.

При изучении механизма соосаждения компонентов в ходе формирования покрытий установили, что в композиции, содержащей ацетаты меди и никеля, большая часть никеля осаждается в первоначальный момент, медь осаждается равномерно. В медь-кадмиевом покрытии электроосаждение металлов происходит аналогично, значит механизмы осаждения различных металлов в процессе их совместного электроосаждения остался прежним. Методом ДСК установлено каталитическое действие металлов на процесс отверждения покрытий. Наблюдается значительное уменьшение температуры отверждения. Атомно-силовой микроскопией установлено наличие наноразмерных частиц металла в никель-медь-полимерном и кадмий-медь-полимерном покрытии.

Биметалл-полимерные покрытия, содержащие медь с никелем или кадмием, открывают возможность получения теплопроводных покрытий с улучшенными защитными свойствами.

### 3.10 Разработка разового технологического регламента на процесс получения теплопроводящих медь-полимерных покрытий

Разовый технологический регламент на процесс получения теплопроводящих медь-никель-полимерных покрытий приведен в Приложении.

Разовый технологический регламент разрабатывался для выпуска продукции - получения теплопроводных медь-полимерных покрытий методом катодного электроосаждения на опытно-промышленной установке.

Регламент состоит из общей части, части, описывающей технологическую схему процесса, включающую следующие разделы: получение водных композиций на основе полимерных электролитов и соли металла, подготовка поверхности металла перед получением на нём покрытия методом катодного электроосаждения, нанесение покрытий методом катодного электроосаждения и контроль технологического процесса, промывка покрытий после нанесения покрытия, термоотверждение покрытий. Следующие части регламента определяют контроль свойств покрытий, возможные дефекты покрытий и пути их устранения, требования к экологической и эксплуатационной безопасности и охрану труда.

Разработанный технологический регламент позволяет проводить технологический процесс получения теплопроводящих медь-полимерных покрытий на токопроводящих подложках.

## **ВЫВОДЫ**

1. Показана принципиальная возможность получения медь-полимерных покрытий сочетанием в едином процессе электроосаждения аминоксодержащего полимерного электролита с электрохимическим осаждением ацетата меди на катоде. Установлен оптимальный состав композиций и условия электроосаждения для получения медь-полимерных покрытий хорошего качества.

2. С помощью методов физико-химического анализа установлен механизм электроосаждения и формирования медь-полимерного покрытия. Доказано, что соосаждение меди и полиэлектролита протекает и одновременно, и с постоянной скоростью, причем медь равномерно распределяется по всей толщине покрытия и практически не контактирует с металлической подложкой. Показано, что электроосаждение полиэлектролитов и солей металла из общего электролита может являться новым методом получения *in situ* наночастиц металла в полимерной матрице лакокрасочного покрытия с формированием наноструктурированных металлополимерных покрытий. При этом соединения меди в покрытии оказывают каталитическое действие на процесс термоотверждения.

3. Изучены свойства полученных медь-полимерных покрытий. Установлено, что медь-полимерные покрытия при сохранении хорошей адгезии и эластичности превосходят полимерные покрытия по твердости и прочности, являются стойкими к действию коррозионной среды и обладают теплопроводностью в 1,5 раза большей по отношению к чисто полимерным покрытиям.

4. Исследовано влияние природы подложки (медной, латунной, стальной и алюминиевой) на процесс катодного электроосаждения, формирование покрытия и свойства получаемых полимерных и медь-полимерных покрытий.

5. Получены биметалл-полимерные никель-медь- и кадмий-медь-полимерные покрытия, обладающие повышенными защитными свойствами и высокими значениями теплопроводности.

6. Разработана композиция для получения медь-полимерных покрытий методом катодного электроосаждения с увеличенной теплопроводностью для окраски бытовых конвекторов. При испытании материала проведена успешная окраска опытной партии конвекторов на предприятии ЗАО «Сантехпром» (г. Москва) с повышенной теплоотдачей.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей работе приняты следующие сокращения:

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ВТ – выход по току

ПАВ - поверхностно-активное вещество

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия

ЛКМ – лакокрасочный материал

ЛКП – лакокрасочное покрытие

РСА – рентгеноструктурный анализ

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

ТМА – термомеханический анализ

ТДИ- толуилендиизоцианат

МДИ- метилендифенилизоцианат

СТМ – сканирующий туннельный микроскоп

*in situ* - проведение параллельных взаимосвязанных друг с другом процессов, в одной системе

*ex situ* – проведение взаимосвязанных друг с другом процессов последовательно, в различных системах

Пк - покрытие

ПЭМ – проникающая электронная микроскопия

УФ – ультрафиолетовое излучение

HR ПЭМ - проникающая электронная микроскопия

УВЧ – ультравысокие частоты

CuНМ – медь-содержащие нано-материалы

ПЭНП – полиэтилен с низкой плотностью

ЛПЭНП – линейный полиэтилен с низкой плотностью

ПЭ – полиэтилен

УНТ – углеродные нанотрубки

CuНЧ – наночастицы меди

СЭМ – сканирующая электронная спектроскопия

Cu– PPy – композит на основе наночастиц меди и полипиррола



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфланд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. Бузник В. М., Фомин В. М., Алхимов А. П. Металлополимерные нанокомпозиты (получение, свойства, применение). Н.: СО РАН, 2005. 260 с.
3. Рыжонков Д. И., Лёвина В. В., Дзидзигури Э. Л. Наноматериалы. М.: Бином, 2008. 365 с.
4. Ролдугин В.И. Кванотоворазмерные металлические коллоидные системы // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 10. С.899-923.
5. Кабалов В. Ф., Петрюк И. П., Михайлюк А. Е., Сахарова Н. А. Синтез наночастиц меди в матрице этиленпропиленового сополимера // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. №9. С. 1480-1483.
6. Корюкин А. В. Металлополимерные покрытия полимеров. М.: 1983. 240 с.
7. Белый В. А., Металлополимерные материалы и изделия. М.: 1989. 308 с.
8. Пол Д. Р., Бакнелл К. Б., Полимерные смеси, в 2-х томах. Пер. с англ. под ред. Кулезнёва В. Н. Спб.: Научные основы и технологии, 2009. 1224 с.
9. Nicolais L., Carotenuto G.. Metal-polymer nanocomposites. John Wiley & Sons, Inc.: Р Hoboken, NJ. 2005. 300 p.
10. Шик А. Я., Бакуева Л. Г., Мусихин С. Ф., Рыков С. А. Физика низкоразмерных систем. Спб.: Наука, 2001. 160 с.
11. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta Materialia. 2000. Vol. 48. Issue 1. P. 1-29
12. Carotenuto G., Nicolais L., Nanocomposites, Metal-Filled. John Wiley & Sons, Inc.: 2003. 267 P.
13. deLeon A. G., Dirix Y., Staedler Y., Feldman K., Hahner G., Caseri W. R., Smith P. Method for fabricating pixelated multicolor polarizing films // Applied Optics. 2000. Vol. 39. Issue 26. P. 4847–4851.
14. Carotenuto G., Martorana B., Perlo P., Nicolais L. A universal method for the synthesis of metal and metal sulfide clusters embedded in polymer matrices // Journal of Materials Chemistry. 2003. Vol. 13. P. 2927–2930.

15. Garg J., Poudel B., Chiesa M., Gordon J.B., Ma J.J., Wang J.B., Ren Z.F., Kang Y.T., Ohtani H., Nanda J., McKinley G.H., Chen G. Enhanced thermal conductivity and viscosity of copper nanoparticles in ethylene glycol nanofluid // *Journal of Applied Physics*. 2008. Vol. 103. P. 074301.
16. Kole M., Dey T.K. Enhanced thermophysical properties of copper nanoparticles dispersed in gear oil // *Applied Thermal Engineering*. 2013. Vol. 56 P. 45–53.
17. J.P. Ruparelia, A.K. Chatterjee, S.P. Duttagupta, S. Mukherji, Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles, *Acta Biomater.* 4 (2008) 707–716.
18. Rytlewski P. Laser-assisted metallization of composite coatings containing copper(II) acetylacetonate and copper(II) oxide or copper(II) hydroxide // *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 259, Part C. P. 660-666
19. Nie J., Jia Ch., Jia X., Li Y., Zhang Y., Liang X. Fabrication and thermal conductivity of copper matrix composites reinforced by tungsten-coated carbon nanotubes // *International Journal of Minerals, Metallurgy and materials*. 2012. Vol. 19. Issue 5. P. 446-452.
20. Capek I. Nanocomposites structures and dispersions. *Science and Nanotechnology – fundamental principles and colloidal particles* // *Studies in interface Science*. 2006. Vol. 23. P. 1-301.
21. Lin S.C., Al-Kayiem H.H. Evaluation of copper nanoparticles-paraffin wax compositions for solar thermal energy storage // *Solar Energy*. 2016. Vol. 132. P. 267–278.
22. Zeng J., Zhu F., Yu S., Zhu L., Cao Z., Sun L., Deng G., Yan W., Zhang L., Effects of copper nanowires on the properties of an organic phase change material // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2012. Vol. 105. P. 174–178.
23. Wu S., Zhu D., Zhang X., Huang J., Preparation and melting/freezing characteristics of cu/paraffin nanofluid as phase-change material (PCM) // *Energy Fuel*. 2010. Vol. 24. P. 1894–1898.

24. Abiraman T., Balasubramanian S. Synthesis and characterization of large scale, (<2 nm) chitosan decorated copper nanoparticles and their application in anti-fouling coating // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017. Vol. 56. P. 1498–1508.
25. Dobrovolny K., Ulbrich P., Švecová M., Rimpelová S., Malinc̣ík J., Kohout M., Svoboda J., Bartunek V. Copper nanoparticles in glycerol-polyvinyl alcohol matrix: in situ preparation, stabilisation and antimicrobial activity // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 697. P. 147–155.
26. Lekkaa M., Koumoulisb D., Kouloumbib N., Bonora P. L. Mechanical and anticorrosive properties of copper matrix micro- and nano-composite coatings // *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 54. P. 2540–2546.
27. Ye S., Stewart I.E., Chen Z., Li B., Rathmell A.R., Wiley B.J. How copper nanowires grow and how to control their properties // *Accounts of Chemical Research*. 2016. Vol. 49. P. 442–451.
28. Bhanushali S., Ghosh P., Ganesh A., Cheng W. 1D copper nanostructures: progress, challenges and opportunities // *Small*. 2015. Vol. 11. P. 1232–1252.
29. Kumar D.V.R., Woo K., Moon J. Promising wet chemical strategies to synthesize Cu nanowires for emerging electronic applications // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7 P. 17195–17210.
30. Nam V. B., Lee D. Copper nanowires and their applications for flexible, transparent conducting films: a review // *Nanomaterials*. 2016. Vol. 6 P. 1–17.
31. Gawande M. B., Goswami A., Felpin F.X., Asefa T., Huang X., Silva R., Zou X., Zboril R., Varma R.S. Cu and Cu-based nanoparticles: synthesis and applications in catalysis // *Chemical Reviews*. 2016. Vol. 116. P. 3722–3811.
32. Abd-Elkareem J. I., H.M. Bassuony, Mohammed S. M., Fahmy H. M., Abd-Elkader N.R. Eco-friendly methods of copper nanoparticles synthesis // *Journal of Bionanoscience*. 2016. Vol. 10. P. 15–37.

33. Guo Y., Cao F., Lei X., Mang L., Cheng S., Song J. Fluorescent copper nanoparticles: recent advances in synthesis and applications for sensing metal ions // *Nanoscale*. 2016. Vol. 8. Issue 9. P. 4852–4863.
34. Parveen F., Sannakki B., Mandke M. V., Pathan H. M. Copper nanoparticles: synthesis methods and its light harvesting performance // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2016. Vol. 144. P. 371–382.
35. Chen W., Wang Z., Zhi C., Zhang W. High thermal conductivity and temperature probing of copper nanowire / up conversion nanoparticles / epoxy composite // *Composites Science and Technology*. 2016. Vol. 130. P. 63–69.
36. Ahn K., Kim K., Kim J. Thermal conductivity and electric properties of epoxy composites filled with TiO<sub>2</sub>-coated copper nanowire // *Polymer*. 2015. Vol. 76. P. 313– 320.
37. Luyt A.S., Molefi J.A., Krump H. Thermal, mechanical and electrical properties of copper powder filled low-density and linear low-density polyethylene composites // *Polymer Degradation and Stability*. 2006. Vol. 91. Issue 7. P. 1629-1636.
38. Boudennea A., Ibosa L., Foisa M., Majestéb J. C., Géhina E. Electrical and thermal behavior of polypropylene filled with copper particles // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2005. Vol. 36. Issue 11. P. 1545-1554.
39. Ruparelia J. P., Chatterjee A. K., Duttagupta S. P., Mukherji S. Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles // *Acta Biomaterialia*. 2008. Vol. 4. P. 707–716.
40. Taghiyari H. R., Malek B. M., Kookandeh M. G., Bibalan O. F. Effects of silver and copper nanoparticles in particleboard to control *Trametes versicolor* fungus // *International Biodeterioration Biodegradation*. 2014. Vol. 94. P. 69–72.
41. Yoon K.Y., Byeon J.H., Park J.H., Hwang J. Susceptibility constants of *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* to silver and copper nanoparticles // *Science of Total Environ*. 2007. Vol. 373. P. 572–575.

42. Zielecka M., Bujnowska E., Kepska B., Wenda M., Piotrowska M. Antimicrobial additives for architectural paints and impregnates // *Progress in Organic Coatings*. 2011. Vol. 72. P. 193–201.
43. Drelich J., Li B., Bowen P., Hwang J.Y., Mills O., Hoffman D. Vermiculite decorated with copper nanoparticles: novel antibacterial hybrid Material // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. P. 9435–9443.
44. Aravindan N., Sangaranarayanan M. V. Influence of solvent composition on the anti-corrosion performance of copper – polypyrrole (Cu-PPy) coated 304 stainless steel // *Progress in Organic Coatings*. 2016. Vol. 95. P. 38–45.
45. Shi Y., Yang W., Bai J., Feng X., Wang Y. Fabrication of flower-like copper film with reversible superhydrophobicity–superhydrophilicity and anticorrosion properties // *Surface and Coating Technology*. 2014. Vol. 253. P. 148–153.
46. Шабельский В. А., Мышленникова В. А. Окрашивание методом электроосаждения. Технология и оборудование процесса. Л.: Химия, 1983. 142 с.
47. Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: учебное пособие для вузов. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2010. 446 с.
48. Ламбурн Р. Лакокрасочные материалы и покрытия. Теория и практика. Пер. с англ. под ред. Л.Н. Машляновского. СПб.: Химия, 1991. 512 с.
49. Квасников М. Ю., Крылова И. А.. Окрашка методом электроосаждения на рубеже веков. Часть I // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2001. № 4. С.10-15.
50. Мюллер Б., Пот. У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. пер. с нем. С. А. Яковлева М.: ООО «Пейнт-Медиа», 2007. 237 с.
51. Яковлев А. Д., Яковлев С. А. Лакокрасочные покрытия функционального назначения. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2016. 272 с.
52. Квасников М. Ю., Чумадин А. С., Барашков С. С., Крылова И. А. Окрашка нагревательных приборов методом электроосаждения с полностью замкнутым циклом // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2000. № 4. С. 29-31.

53. Зелиско П. М., Бутов А. Г. Крылова И. А., Барашков С. С., Квасников М. Ю. Линия окраски радиаторов, сочетающая электроосаждение и нанесение порошковых ЛКМ // Промышленная окраска. 2007. №6. С. 12-15.
54. Квасников М. Ю., Точилкина В. С., Рудковская Л. А., Крылова И. А., Павлихин С. Е. Современное состояние и перспективы развития метода окраски электроосаждения водоразбавляемых ЛКМ // Промышленная окраска. 2008. № 4. С.6-11.
55. Квасников М. Ю., Крылова И. А., Киселев М. Р., Камедчиков А. В., Точилкина В. С. Наноразмерная структура лакокрасочных покрытий, получаемых методом электроосаждения //Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. № 11. С. 30-32.
56. Квасников М. Ю., Крылова И. А. Фторсодержащие лакокрасочные композиции для катодного электроосаждения: Докл.1-го научно-технического конгресса «Лакокрасочная промышленность: приоритеты развития» - Интерлакокраска-2009. Москва: 2009. С.56-57.
57. Квасников М. Ю., Камедчиков А. В., Киселев М. Р. Новые химстойкие покрытия, получаемые методом электроосаждения на катоде // Химическая промышленность сегодня. 2010. № 11. С.17-21.
58. Лукомский Ю. Я., Горшков В. К. Гальванические и лакокрасочные покрытия на алюминии и его сплавах. Л.: Химия, 1985. 184 с
58. Барт Т. В. Формирование полимерных покрытий методом электроосаждения на металлизированных диэлектриках // диссертация на соискание ученой степени канд. хим. наук. М., 1994. 119 с.
59. Квасников М. Ю., Уткина И. Ф., Крылова И. А., Романова О. А., Смирнов К. Н. Получение металлополимерных покрытий сочетанием в одном технологическом процессе электролитического осаждения металлов с катодным электроосаждением водоразбавляемых олигомерных полиэлектролитов // Химическая промышленность сегодня. 2014. № 2. С. 51-56.
60. Краткий справочник гальванотехника / К. С. Гончаренко. М.: Машгиз, 1955. 223 с.

61. Гальванотехника. Справочник / А. А. Гинберг. М.: Металлургия. 1987. 735 с.
62. Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 352 с.
63. Вайнер Я. В., Дасоян М. А. Технология электрических покрытий. Л.: Машиностроение, 1962. 462 с.
64. Электроосаждение металлических покрытий: Справочное издание / Беленький М. А., Иванов А. Ф. М.: Металлургия, 1985. 292 с.
65. Трепвел Б. Хемосорбция. пер. с англ. Ю.А. Эльтекова М.: ИЛ, 1958. 327 с
66. Лайнер В. И. Защитные покрытия металлов. М.: Металлургия, 1974. 560 с.
67. Сайфуллин Р. С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. М.: Химия, 1972. 167 с.
68. Березин Н. Б., Гудин Н.В., Филиппова А.Г., Чевела В.В., Яхьяев Э.Д., Сагдеев К.А. Межевич Ж. В. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений К.:КГТУ, 2006. 276 с.
69. Martin P.M. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Third Edition. Science, Applications and Technology. Elsevier Inc.: 2010. 912 p.
70. Hughes A.E., Mol J. M. C., Zheludkevich M. L., Buchheit R. G. Active Protective Coatings. New-Generation Coatings for Metals. Springer.: Dordrecht. 2016. 428 p.
71. Revie. Uhlig's Corrosion Handbook. Third edition. John Wiley & Sons, Inc.: P Hoboken, NJ. 2011. 1253 p.
72. Aliofkhaezaei M. Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science. AvE4EvA MuViMix Records.: 2014. 698 p.
73. Картер В.И. Металлические противокоррозионные покрытия. 1980
74. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. 2006
75. Защитные покрытия : учеб. пособие / М. Л. Лобанов, Н. И. Кардолина, Н. Г. Россина, А. С. Юровских. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 200 с.
76. Aliofkhaezaei M. Modern Surface Engineering Treatments. Rijeka.: InTech, 2013.230 p.

77. Schweitzer Ph. Encyclopedia Of Corrosion Technology. London.: Taylor&Francis Ltd, 2004. 675 p.
78. Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение сплавов. Издание 5-е. Л.: Машиностроение, 1986. 112 с.
79. Ковенский И.М., Поветкин В.В. Металловедение покрытий. М.: СП интернет Инжиниринг, 1999. 296 с.
80. Никифоров В.М. Технология металлов и других конструкционных материалов. Спб.: Политехника, 2003. 382 с.
81. Справочник Конструкционных материалов / Б. Н. Арзамасов, В. А. Бростерм, Н. А. Буше. М.: Машиностроение, 1990. 688 с.
82. Марочник сталей и сплавов / А.С. Зубченко. М.: Машиностроение, 2003. 672 с.
83. Металловедение алюминия и его сплавов. Справочник / И. Н. Фридляндер, А.И. Беляев, О.С. Бочвар, Н. Н. Буйнов. М.: Металлургия, 1983. 279 с.
84. Романова О.А., Силаева А.А., Квасников М.Ю., Уткина И.Ф., Антипов Е.М., Королев Ю.М. Состав и структура никель-полимерных покрытий, получаемых методом электроосаждения на катоде // Химическая промышленность сегодня. 2015. Т. 9. С. 26-31.
85. Квасников М.Ю., Пелясова Д.А., Лвин Ко Ко Лакокрасочные кадмий-полимерные покрытий, получаемые методом катодного электроосаждения // Лакокрасочные материалы и их применение. 2017. Т.12. С.38-42.



## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### **Проект РАЗОВОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕГЛАМЕНТА получение теплопроводных медь-полимерных покрытий**

Дата введения:

Срок действия регламента – с момента введения

## 1 ОБЩАЯ ЧАСТЬ.

Настоящий технологический регламент разработан в соответствии с «Положением о технологических регламентах производства продукции на предприятиях химического комплекса», утверждённым Зам Министра экономики РФ 06 мая 2005 г.

Исходными данными для получения металлополимерных наноструктурных композиционных покрытий являются:

- Результаты проведенных испытаний в соответствии с разработанной Программой и методиками исследовательских испытаний экспериментальных образцов;

Регламент предназначен:

- Для выбора и отработки технологических параметров получения методом катодного электроосаждения теплопроводных медь -полимерных покрытий на основе водных композиций аминосодержащего полиэлектролита и ацетата меди;

- Для получения теплопроводных медь- полимерных покрытий покрытий в рамках опытных и опытно-промышленных работ.

В регламенте изложено:

1. Описание технологической схемы процесса, включающей следующие стадии:

- Получение водных композиций (смешанного электролита) на основе растворов полиэлектролита и ацетата меди.

- Подготовка поверхности металла перед получением на нём покрытия методом катодного электроосаждения.

- Получение покрытий методом электроосаждения на оборудовании для получения теплопроводных медь- полимерных покрытий при заданных технологических параметрах.

- Промывка покрытий после электроосаждения.
- Термоотверждение покрытий
- 2. Контроль технологического процесса и определение свойств покрытий
- 3. Возможные дефекты покрытий и пути их устранения.
- 4. Требования к экологической и эксплуатационной безопасности и охрана труда.

Приложение 1 содержит описание:

Оборудования для получения металл-полимерных наноструктурных теплопроводных композиционных покрытий

## **1.1 ИСХОДНОЕ СЫРЬЕ, МАТЕРИАЛЫ**

Основными компонентами водных композиций для получения медь-полимерных покрытий являются:

- Эмульсия связующего лакокрасочного материала для катодного электроосаждения, представляющая собой водный раствор эпоксиаминного аддукта, модифицированного блокированным изоцианатом, с добавками феноксипропанола и бутилгликоля.

- Пигментная паста в комплекте с эмульсией связующего, представляющая собой суспензию пигментов и наполнителей в эмульсии связующего

- Ацетат меди, х.ч. ГОСТ 5852.

В качестве дополнительных материалов применяются:

- Нейтрализатор (регулятор pH):

- Уксусная кислота (ГОСТ 8.259ГСИ)

- Органические добавки:

- Бутил-гликоль (х.ч.) (ГОСТ 6-01-646)

- Феноксипропанол (х.ч.) (ГОСТ18995.1)

## **2 Описание химико-технологического процесса**

### **2.1 Получение водных композиций на основе полимерных электролитов и электролитов металлического компонента.**

В производственных помещениях, предназначенных для подготовки поверхности и хранения изделий, температура окружающей среды должна быть не ниже 15 °С, а относительная влажность воздуха - не более 80 %.

При необходимости подготовку поверхности и хранение обработанных изделий проводят в помещении и на открытом воздухе при температуре окружающей среды не ниже 5 °С.

Температура стальной поверхности, прошедшей подготовку поверхности к окрашиванию, должна быть на 3 °С выше точки росы.

Примечание. Подготовка поверхности крупногабаритных изделий, а также конструкций, окрашиваемых на открытом воздухе или в помещении при температуре окружающей среды ниже 5 °С, проводят по согласованию с заказчиком для кратковременной защиты.

Не допускается попадание на подготовленную поверхность изделия воды, коррозионно-активных жидкостей и их паров.

После подготовки поверхности изделия незамедлительно окрашивают. При необходимости хранение изделий после подготовки поверхности проводят при условиях, исключающих загрязнение поверхности и коррозию.

Сроки хранения:

- при отсутствии неметаллических неорганических покрытий (фосфатного, хроматного и др.) - не более 16 ч;
- при наличии неметаллических неорганических покрытий – не более 72 ч для изделий, окрашиваемых жидкими лакокрасочными материалами, и не более 16 ч.
- для изделий, окрашиваемых электроосаждаемыми и порошковыми полимерными материалами.

На поверхностях изделий, подлежащих подготовке к окрашиванию, не допускаются заусенцы, острые кромки радиусом менее 2,0 мм, сварочные брызги, наплывы пайки, остатки флюса. Наличие заусенцев, острых кромок, сварочных брызг и наплывов пайки и их расположение на поверхностях не видовых деталей допускается, если это установлено НД (нормативный документ) на изделие.

На поверхности литых изделий не допускаются неметаллические макровключения, пригары, нарушения сплошности металла в виде раковин, трещин, спаев, неровностей в виде приливов, утолщений, ужимин, складок, за исключением указанных в НД на отливки.

Для получения покрытий необходимо приготовить рабочий раствор на основе пигментной пасты и эмульсии связующего и раствор ацетата меди (II) .

### **2.1.1 Приготовление полиэлектролитного компонента**

Оборудование: емкость с мешалкой.

Компоненты (масс. части):

Деминерализованная вода	631
Эмульсия связующего*	300
Пигментная паста*	60
Бутилгликоль**	4
Феноксипропанол**	5

\* количество может варьироваться в зависимости от данных паспорта на материалы

\*\* вводить при необходимости

Порядок загрузки:

1) В емкость заливается дистиллированная вода с электропроводностью не более 20мкСм/см в количестве 1/2 от требуемого;

2) При перемешивании со скоростью оборотов мешалки 300-500 об/мин добавляется эмульсия связующего в полном количестве. Перемешивание продолжается не менее 30 минут.

3) К полученному раствору при перемешивании добавляется пигментная паста в полном количестве. Проводить перемешивание в течение не менее 30 минут.

4) К полученному раствору при перемешивании добавляются бутилгликоль и феноксипропанол в полном количестве. Перемешивание продолжается не менее 12 часов.

Полученная система должна иметь показатели:

Содержание сухого вещества (с.о.),%	15-17%
pH	5,5 – 5,7
Электропроводность мкСм/см	1200-1210

В результате имеем водный раствор полиэлектролита с концентрацией 15-17% (по с.о.), пригодный для использования в композиции с раствором солей меди для нанесения

### **2.1.2 Приготовление раствора ацетата меди.**

Оборудование: емкость с мешалкой.

Компоненты (масса):

Деминерализованная вода, г	930
Ацетат меди, г	70

Порядок получения:

1) Ацетат меди в количестве, в соответствии с таблицей в полном размере растворяют в полном объеме дистиллированной воды. Процесс растворения ведется при перемешивании и при  $T = 40-50$  °С. Перемешивание производят до полного растворения соли. Контроль процесса растворения

производят визуально - отсутствие осадка на дне емкости после выключения мешалки.

- 2) Полученный раствор охлаждают в емкости до  $T = 20^{\circ}\text{C}$
- 3) Раствор фильтруют через бумажный фильтр класса С.

Концентрация полученного раствора 5-6 масс % (по с.о.).

#### **2.1.4 Приготовление рабочей композиции.**

Оборудование: емкость с мешалкой.

Компоненты (масс. части):

Полиэлектролитный компонент	95
Раствор ацетата меди	5

Порядок получения:

- 1) Полученные по п.1-п.3 растворы смешиваются при перемешивании в соотношении, указанном в таблице. Система перемешивается не менее 1 часа.

Полученная композиция должна иметь показатели, указанные в Таблице 1:

Таблица 1 Показатели композиции

№	Показатель	Значение
1	Содержание сухого вещества (с.о.),%	15-17
2	pH	5,4 – 5,6
3	Электропроводность мкСм/см	1800-2200

Рабочая композиция готова для заполнения электролитической ячейки.

#### **2.2. Подготовка поверхности металла перед нанесением покрытия методом катодного электроосаждения**

Приведена схема подготовки и последующей окраски для изделий со степенью зажиренности поверхностью не более 1 по ГОСТ 2874.

- Обезжиривание распылением
- Промывка водой
- Активация погружением
- Фосфатирование погружением
- Промывка водой
- Пассивация погружением
- Промывка водой в ванне
- Сушка горячим воздухом
- Катодное электроосаждение
- Промывка водой
- Сушка в камере

Подготовка поверхности металла производится в соответствии с ГОСТ 9.402.

Обезжиривание проводят при помощи питьевой воды, растворителей, эмульсионных составов и щелочными водными растворами.

Обезжиривание (питьевой водой), заключается в подаче струи питьевой воды на очищаемую поверхность. Давление воды зависит от удаляемых загрязнений, таких как водорастворимые материалы, рыхлый слой ржавчины и старые лакокрасочные покрытия со слабой адгезией, и должно быть не более 70 МПа. Удаление масла, смазки и т.п. проводят водой температурой не ниже 70 °С. Если в процессе обезжиривания используются поверхностно-активные вещества, необходима последующая промывка поверхности чистой питьевой водой.

Обезжиривание хлорированными растворителями проводят при наличии оборудования, позволяющего регенерировать отработанные растворители.

Обезжиривание щелочными, водными растворами проводят определенной маркой технического моющего средства, выбранного в соответствии с применяемым технологическим процессом и удовлетворяющего требованиям качества обезжиривания, установленного для данного процесса.



Обезжиривание эмульсионными составами применяют, в основном, для обезжиривания металлических поверхностей со второй степенью загрязнения при наличии графитовых смазок, нагаров, шлифовальных и полировальных паст.

Кузова а/м имеют длительный срок службы, поэтому, чем лучше мы очистим поверхность, тем больше времени прослужит изделие. Следовательно, также необходим процесс фосфатирования. При подготовке к окрашиванию на металлической поверхности могут быть сформированы фосфатные покрытия двух типов: кристаллические (цинкфосфатные) или аморфные (железофосфатные).

Так как окрашивать кузов мы будем методами электроосаждения, то опираясь на ГОСТ 9.402-2004 я выбираю кристаллическое фосфатирование с трикатионным типом состава.

На заключительной стадии после операций фосфатирования и обезжиривания с целью повышения повышения коррозионной стойкости проводят пассивацию.

После каждой технологической стадии химической подготовки поверхности проводят промывку питьевой водой (ГОСТ 2874-73). Промывку осуществляют методами окунания или распыления холодной, теплой или горячей водой. Для обеспечения требуемой чистоты поверхности вода, выносимая изделием из последней ванны промывки должна иметь рН в пределах 6-8 и содержать не более 100 мг/л всех солей. Число ступеней промывки определяется технологическим процессом. Увеличение числа ступеней промывки улучшает качество подготавливаемой поверхности.

### **2.3. Нанесение покрытий методом катодного электроосаждения и контроль технологического процесса.**

Процесс электроосаждения заключается в осаждении компонентов композиции на поверхности токопроводящей металлической пластины при воздействии постоянного электрического тока.

Нанесение покрытия осуществляется при погружении изделия в электролитическую ванну, заполненную рабочей композицией при последующем подключении электрического тока. Изделие, на которое требуется нанести покрытие, является катодом. Противоположный электрод (анод) выполняется из нержавеющей стали.

### **2.3.1. Технические требования к оборудованию для получения медь-полимерных покрытий.**

Оборудование для получения медь-полимерных покрытий конструктивно состоит из следующих узлов:

1. Блок управления.
2. Выпрямитель (диодный мост).
3. Трансформатор.
4. Комплект электролитических ячеек разного объема.
5. Узел подвески
6. Перемешивающее устройство.
7. Термостат
8. Контрольно-измерительные приборы.

### **2.3.2. Технологические параметры процесса катодного электроосаждения**

В электролитическую ячейку заливается приготовленная композиция с параметрами, указанными в разделе 2.

Процесс проводится в режиме постоянного напряжения

Покрытия получают при следующих технологических параметрах электроосаждения, указанных в Таблице 2.

Таблица 2 Технологические параметры электроосаждения

Параметр	Значение	Максимальные отклонения
Концентрация (с.о.),%	15,5	$\pm 1,5$
pH	5,5	$\pm 0,1$
Электропроводность мкСим/см	1900	$\pm 50$
Температура °С	30-32	$\pm 1$
Напряжение* (U=const),В	200	$\pm 10$
Продолжительность, с	180	$\pm 20$
Обороты мешалки , об./мин	400	$\pm 100$

Качество получаемых покрытий зависит от параметров их электроосаждения. Необходимо точно соблюдать указанные технологические параметры и максимальные диапазоны отклонения:

При указанных технологических параметрах должны образовываться сплошные равномерные однородные покрытия толщиной 10-20 мкм.

### 2.3.3. Контроль технологических параметров электроосаждения

Контроль технологических параметров электроосаждения указан в Таблице 3.

Таблица 3 Контроль технологических параметров электроосаждения

Параметр	Частота контроля (количество в смену)	Прибор или способ определения	Способ регулирования
Концентрация	1-2	Гравиметрически ГОСТ 17537-72	Добавлением Эмульсии связующего и пигментной пасты

рН	1-2	рН-метр	Компенсацией
Удельная электропроводность	1-2	Кондуктометр	Компенсацией
Температура	2-3	Датчик	Охлаждением, нагреванием
Напряжение	2-3	Вольтметр	Регулирование
Толщина	2-3	Толщиномер	Изменением напряжения

При неполном покрытии изделия покрытием необходимо проверить рассеивающую способность смешанного электролита согласно ГОСТ Р 9.413. Изменение рассеивающей способности можно регулировать увеличением напряжения.

#### **2.4. Промывка покрытий после электроосаждения.**

После нанесения покрытия на поверхности за счёт сопутствующего окунания удерживается плёнка жидкости, имеющей состав композиции для осаждения, содержащегося в электролитической ячейке. Для получения хорошего качества покрытия этот слой сразу же после электроосаждения необходимо смыть водой.

Максимальное время нахождения деталей на воздухе до начала промывки должно быть не более 180 секунд.

##### **2.4.1. Технологические параметры промывки после электроосаждения**

Технологические параметры промывки после электроосаждения указаны в таблице 4

Таблица 4 Технологические параметры промывки после электроосаждения

№	Параметр	Значение	Максимальные отклонения
1	Время промывки водой, с	30	$\pm 10$
2	Электропроводность промывочных вод после	50	$\pm 10$

	промывки, мкСим/см		
--	--------------------	--	--

## 2.5 Термоотверждение покрытий

Нерастворимая в воде плёнка покрытия почти не содержит влаги, однако она гидрофильна, мягка и непригодна к эксплуатации, так как содержит олигомерный плёнкообразователь не вступивший в реакцию поликонденсации. Для осуществления процессов полимеризации и поликонденсации плёнкообразующего производится термообработка покрытий.

### 2.5.1. Технологические параметры термоотверждения покрытия

Первоначальная обработка производится обдувом теплым воздухом при температуре 60-110°C в течение 1-2 минут. Затем пластинка помещается в печь для сушки. Термоотверждение производится при 180 °С в течение 20 минут.

Технологические параметры термоотверждения покрытия указаны в таблице 5

Таблица 5 Технологические параметры термоотверждения

№	Параметр	Значение	Максимальные отклонения
1	Температура теплого воздуха для первоначального обдува, °С	85	± 25
2	Время обработки обдувом теплого воздуха, с.	90	± 30
3	Температура термоотверждения, °С	180	± 5
4	Время термоотверждения, мин	20	± 2

## 3 Определение и контроль свойств покрытий

Свойства покрытий, обязательные для контроля определяются эксплуатацией изделия и последующими технологическими операциями. В таблице 6 приведены значения показателей рекомендуемых для проверки данным регламентом.

Таблица 6 Свойства покрытий

Показатель	Значение	НД
Внешний вид	Ровные, гладкие	ГОСТ 9.408
Толщина, мкм	5-15	ГОСТ 31993, ISO 2808:2007
Прочность при ударе, см не менее	50	ГОСТ 4765, ISO 6272
Прочности при изгибе, мм не более	3	ГОСТ Р 52740, ИСО 1519:2002
Адгезия, балл Не более	2	ГОСТ 15140

#### 4 Возможные дефекты покрытий и пути их устранения

Процессы старения раствора смешанного электролита, загрязнение электролитической ячейки посторонними электролитами и другие явления могут приводить к образованию дефектов на покрытии, связанных с образованием наплывов, шагрени, кратеров, снижением рассеивающей способности или толщины покрытия.

Кратеры – наиболее часто встречающийся дефект покрытия – связан с локализацией пузырьков выделяющихся газов в поверхностной пленке.

Наплывы (переосаждение) обычно наблюдаются при превышении значений электрических параметров и продолжительности процесса сверх оптимальных.

Дефекты покрытия, их причины и основные способы их устранения представлены в таблице 6

Таблица 6 Дефекты покрытия, их причины и основные способы их устранения

Дефект	Причина	Способ устранения
1	2	3
Сорность на покрытии	Недостаточное обезжиривание поверхности	Повторно обезжирить поверхность
	Загрязненность электролита	Проверить фильтрацию электролита
	Загрязненность воздуха	Проконтролировать чистоту воздуха
Наличие на покрытии светлых пятен	Загрязненность воздуха сушильной печи	То же
	Наличие масла (мазута, нефти) в обдуваемом воздухе	То же
Темные пятна (следы «дождевых капель»).	Недостаточная промывка перед электроосаждением.	Проконтролировать расход и чистоту промывной воды.
	Загрязненность промывной воды .	Заменить промывную воду.
Полосатость (непрерывное чередование темных и светлых полос на покрытие)	Высокое значение рН ванны	Откорректировать рН ванны
	Высокая электропроводность воды после электроосаждения	Заменить промывную воду
Темные пятна с наплывами по кромке (следы «дождевых капель»).	Недостаточный обдув воздухом. Низкая температура воздуха при обдувке	Увеличить расход воздуха в зоне обдува. Повысить температуру воздуха
Снижение рассеивающей способности материала	Недостаточное напряжение	Повысить напряжение до предельного.

Продолжение таблицы 6

Переосаждение	Слишком высокое напряжение	Снизить напряжение.
Кратеры на покрытии	Удаление низко-молекулярной фракции или органических растворителей	Ввести в ванну феноксипропанол в соответствующем количестве (по результатам анализа)
	Попадание масла в ванну	Заменить состав ванны
	Старение электролита	Обновить на 1/3 состав

### **5 Требования к экологической и эксплуатационной безопасности и охрана труда**

Оборудование для получения медь-полимерных композиционных покрытий при условии правильной эксплуатации не является взрыво- и пожароопасным. На участке электроосаждения применяются водоразбавляемые композиции, которые являются взрыво-, пожаробезопасными, из-за того, что концентрация летучих органических веществ, входящих в состав рабочей композиции незначительна и составляет 1-2%. При этом летучие органические вещества не образуют вредных и взрывоопасных смесей в объеме.

Производственные помещения должны быть оборудованы общеобменной приточно-вытяжной вентиляцией, оборудование и рабочие места – местной вытяжной вентиляцией в соответствии с требованиями ГОСТ 12.4.021, СП 60.13330.

Место хранения готовой композиции для электроосаждения, исходных материалов и сырья должно быть изолировано от участка электроосаждения и обеспечено вытяжной вентиляцией.



К условиям, создающим повышенную опасность, относятся: наличие токопроводящих полов, возможность одновременного прикосновения человека к металлическим конструкциям электрооборудования и к имеющим соединение с землёй металлоконструкциям. Одновременно, благодаря тому, что композиция для электроосаждения, имеет высокую электропроводность, на оборудовании для получения медьполимерных композиционных покрытий методом катодного электроосаждения отсутствует опасность возникновения разрядов статического электричества.

При обращении с отходами, образующимися при получении покрытий следует руководствоваться требованиями СанПиН 2.1.7.1322..

К работе допускаются лица не моложе 18 лет, имеющие профессиональную подготовку, соответствующую характеру работ, прошедшие медицинский осмотр в соответствии с приказом Минздравсоцразвития РФ № 302н от 12.04.2011 г., прошедшие обучение и инструктаж по безопасности труда в соответствии с требованиями ГОСТ 12.0.004

Работники, привлекаемые к работе по получению медь-полимерных покрытий методом катодного электроосаждения, должны знать:

- инструкции по проведению технологических операций получения медьполимерных композиционных покрытий методом катодного электроосаждения;
- правила личной гигиены;
- правила оказания первой доврачебной помощи;
- инструкции по охране труда и технике безопасности.

Работники, занятые проведением работы по получению медь-полимерных покрытий методом катодного электроосаждения, должны быть обеспечены спецодеждой, средствами индивидуальной защиты в соответствии

с «Правилами обеспечения работников спецодеждой и другими средствами индивидуальной защиты».



## **НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ**

Федеральный закон РФ «Закон об охране окружающей среды» от 20.01.2002г.

«Положение о технологических регламентах производства продукции на предприятиях химического комплекса», утвержденного Министерством экономики РФ 06.05.2000г

ГОСТ Р 51694-2000 (ИСО 2808-97) Методы определения толщины покрытий

ГОСТ Р 53007-2008 (ИСО 6272.1 2002) Методика определения сопротивления при ударе.

ГОСТ 6806-73 Материалы лакокрасочные. Методика определения эластичности покрытий при изгибе.

ГОСТ 9.402-2004 Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлической поверхности перед окрашиванием.

ГОСТ 9.407-84 ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Метод оценки внешнего вида.

ГОСТ 12.0.004-90 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 9.403-80 Покрытия лакокрасочные. Методы испытания на стойкость к статическому воздействию жидкостей.

ИСО 2812-1-1993 Определение стойкости к воздействию жидкостей.

ГОСТ 8832-76 Покрытия лакокрасочные. Получение покрытий для испытаний.

ГОСТ 27890-88 (ISO 2409) Определение адгезии покрытий.

ГОСТ Р 54586-2011 (ИСО 15184 -1998) Определение твердости покрытий.

ГОСТ 20811-75 Испытание покрытия на истирание.

ГОСТ 2874-82 Контроль качества обезжиривания поверхности перед окрашиванием.

ИСО 2808-1991 Определение толщины пленки.

ИСО 2409-1992 Определение адгезии методом решетчатых надрезов.

ИСО 8501-1-1998 Визуальная оценка чистоты поверхности.

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно -гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

ГОСТ 12.4.103-83 ССБТ. Одежда специальная, защитная, средства индивидуальной защиты.

ГОСТ 427-75. Линейки измерительные металлические.

ГОСТ 19814-74 Кислота уксусная. Технические условия.

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная, стеклянная. Технически условная.

ГОСТ 5852-79 Ацетат меди, х.ч.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллироэлектrolитическая ячейка я.

ГОСТ 18995.1-73 Феноксипропанол

ГОСТ 6-01-646-84 Бутилгликоль.

ГОСТ 8433-81 Вещества вспомогательные.

ГОСТ 9.301-78 ЕСЗК. Покрытия металлические. Общие требования.

ДНАОП 77.1-1.06-77 «Основные Правила безопасной работы в химической лаборатории»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2613798

**Композиция и способ получения теплопроводных  
металлополимерных покрытий с повышенной твердостью  
методом катодного электроосаждения**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего профессионального  
образования "Российский химико-технологический  
университет имени Д.И. Менделеева" (RU)*

Авторы: *см. на обороте*

Заявка № 2015142632

Приоритет изобретения 07 октября 2015 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 21 марта 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 07 октября 2035 г.

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Г.П. Ивлиев*



# ПРИЛОЖЕНИЕ В



**ИСПЫТАТЕЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ОАО «САНТЕХПРОМ»**  
Россия, 107497, Москва, ул.Амурская 9/6, тел. (495)462-57-80

На 2-х листах  
Приложение на 2-х листах

## ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ № 02-11-15 на определение теплоотдачи конвектора

18.11.2015 г.

### Наименование изделия и НТД на продукцию:

1. Конвектор малой глубины, со стандартным кожухом с моделью нагревательного элемента штатной покраски (белого цвета).
2. Конвектор малой глубины, со стандартным кожухом с моделью нагревательного элемента, аналогичного п.1, экспериментальной покраски – черного цвета (с меткой)

### Сравнительные испытания на теплоотдачу.

#### Количество испытываемых образцов и их размеры:

Образец 1: Нагревательный элемент конвектора (НЭ) малой глубины.

Пластины 144x86 мм, шаг 5,75 мм, последовательно сварены три блока по 23 пластины, раздача выполнена дорнованием. НЭ окрашен в белый цвет- по принятой технологии.

Образец 2: Нагревательный элемент конвектора малой глубины - аналогичный образцу 1.

Отличие-цвет НЭ, *содержащие инициаторы в покрытиях.*

Пластины 144x86 мм, шаг 5,75 мм, последовательно сварены три блока по 23 пластины, раздача выполнена дорнованием. НЭ окрашен в черный цвет.

Испытания проводились с одним и тем же (стандартным) кожухом высотой 600 мм.

### Условия проведения испытаний.

Испытания проводились в изотермической камере испытательного стенда отопительных приборов испытательной лаборатории ОАО «САНТЕХПРОМ». Теплоотдача определялась по ГОСТ Р 53583-2009 «Приборы отопительные. Методы испытаний»

#### при нормальных условиях:

- разности между средней температурой воды в приборе и расчетной температурой воздуха в помещении = 70°C;
- расходе воды через отопительный прибор = 360 кг/час;
- нормальном атмосферном давлении = 1013,3 гПа;
- движении воды в отопительном приборе по схеме «сверху-вниз».

#### Средства измерений в составе стенда

	наименование средства измерения	изготовитель	погрешность измерения, не более
1	преобразователь расхода электромагнитный ЭМИР-ПРАМЕР-550	ЗАО «Промсервис»	1%
2	комплект термометров платиновых технических разностных КТПТР-01	ЗАО «ТЕРМИКО»	0,05°C
3	счетчик электрической энергии Альфа А 1802RLQ-P4GB-DW-4 точность 2S ГОСТ Р 52323-2005	ООО «Эльстер Метроника»	0,2%

4	Модуль ввода аналоговый измерительный МВА8	ООО «НПФ ОВЕ-К»	0,25%
5	Барометр testo 622	Testo AG Германия	+/- 0,3кПа; +/-0,4°C
6	Система автоматизации	ООО «РусИнтра»	

#### Результаты испытаний

В ходе испытаний съём показаний измерительных систем по средним значениям проводился после стабилизации температуры в камере, расхода и температурного напора. Фактический (номинальный) тепловой поток при температурном напоре 70°C, расходе воды 360кг\час и нормальном атмосферном давлении 101,325 кПа составляет:

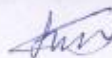
Образец 1- стандартный белый:  $Q_{н\text{у}} = 475,8 \text{ Вт}$

Образец 2-опытный чёрный( с медью)  $Q_{н\text{у}} = 762,2 \text{ Вт}$

#### Выводы:

- 1.Изменение цвета покрытия НЭ конвектора с белого цвета на чёрный, содержащий медь, увеличивает значение теплоотдачи более, чем в 1,5 раза.
2. При упрощении и удешевлении технологии изготовления НЭ рекомендуется окрашивать их в чёрный цвет( покрытие содержит медь), как более привлекательный и с лучшей теплоотдачей.

Руководитель испытательной лаборатории  
ОАО «САНТЕХПРОМ»



В.И.Грейлик



