



## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОТСЛАИВАНИЕ АКРИЛУРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ ОТ СТАЛИ

И. А. Грянко<sup>1,2</sup>, А. А. Ильин, Е. А. Индейкин

Грянко И.А., инженер-исследователь<sup>1</sup>, аспирант<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ЗАО «НПК ЯрЛИ», пр. Октября, 87, Ярославль, Российская Федерация, 150044

<sup>2</sup> Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

Ильин А.А., д-р хим. наук, профессор; Индейкин Е.А., д-р хим. наук, профессор

Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: [ilyinaa@ystu.ru](mailto:ilyinaa@ystu.ru); [indeikinea@ystu.ru](mailto:indeikinea@ystu.ru)

---

### **Ключевые слова:**

акрилуретановые покрытия, адгезия, режимы отверждения, структура акрилового олигомера

Методом электрохимического отслаивания изучена адгезия акрилуретановых покрытий к стали. Установлено влияние структуры гидроксилсодержащих акриловых олигомеров и режимов отверждения на электрохимическое отслаивание сформированных акрилуретановых покрытий.

---

### **Введение**

В настоящее время в мировой лакокрасочной промышленности имеется тенденция по снижению выбросов в атмосферу вредных и токсичных органических растворителей. На смену традиционным органоразбавляемым лакокрасочным материалам (ЛКМ) приходят ЛКМ с ограниченным содержанием летучих органических соединений (ЛОС) или не содержащие их совсем (в том числе водно-дисперсионные материалы) [1, 2]. Однако при переходе к ЛКМ с ограниченным содержанием летучих органических соединений от традиционных композиций возникают следующие проблемы: реология и контроль вязкости; контроль толщины полимерных адгезированных пленок и защитно-декоративных свойств.

Снижение содержания ЛОС актуально для всех ЛКМ с различными пленкообразующими системами. Особенно актуально для акрилуретановых материалов, широко используемых в различных сферах деятельности. Они применяются для получения высококачественных долговечных покрытий с превосходными физико-механическими и защитными свойствами [3, 4]. Они характеризуются быстрым временем отверждения, химической стойкостью, атмосферо-, водо-, абразиво-, морозо- и термостойкостью. Акрилуретановые покрытия обладают превосходной адгезией к различным подложкам, включая металл, древесину, пластмассу, бетон и т. д. Кроме того, готовые покрытия имеют, как правило, отличный внешний вид,



В условиях ужесточения конкурентной борьбы производители ЛКМ с целью снижения себестоимости рецептур вынуждены минимизировать содержание не только ЛОС, но и дорогостоящего сырья в рецептурах ЛКМ. На себестоимость конечного продукта и свойства ЛКП оказывает существенное влияние главным образом тип гидроксилсодержащего полиола, применяющегося в качестве основного пленкообразователя в лакокрасочной системе.

Имеющиеся в настоящее время на рынке гидроксилсодержащие акриловые сополимеры различных производителей часто характеризуются одинаковыми показателями (гидроксильное число (ГЧ), кислотное число (КЧ), вязкость, массовая доля нелетучих веществ в форме поставки, температура стеклования и др.). Эти свойства регулируются за счет изменения состава и соотношения мономерных звеньев в гидроксилсодержащем акриловом олигомере. Таким образом, два сополимера с аналогичными физическими свойствами могут иметь различный состав. Такие продукты позиционируются поставщиками сырья как аналогичные. Замена их в рецептурах ЛКМ может приводить к существенному изменению свойств получаемых покрытий. В большинстве случаев это является недопустимым для разработчика ЛКМ и конечного потребителя. При замене сырья с целью удешевления необходима комплексная проверка физико-механических и защитных свойств покрытий.

В данной работе представлен материал по исследованию влияния структуры гидроксилсодержащего акрилового олигомера и режимов отверждения на адгезию к стали формируемых акрилуретановых покрытий. Адгезия изучена методом электрохимического отслаивания.

Известен метод катодного отслаивания, который основан на том, что разрушение адгезионного контакта происходит за счет выделения водорода. В настоящей работе используется метод, в котором подложка под покрытием попеременно меняет знак в соответствии с частотой наложенного напряжения. Частота переменного напряжения составляла 50 Гц. При таком подходе не происходит разрушения инертного анода, вызывающего изменение окружающей среды. При этом испытываемый образец подключается к одному из контактов источника переменного напряжения. В процессе эксперимента изменяется сила тока в цепи, которая при неизменном напряжении пропорциональна площади отслоившегося от подложки покрытия.

### **Экспериментальная часть**

Исследования проводились на примере композиций, содержащих различные гидроксилсодержащие акриловые олигомеры. Акриловый олигомер в композиции 1 (АО-1) содержал преимущественно вторичные гидроксильные группы. Акриловый олигомер композиции 2 (АО-2) содержал первичные гидроксильные группы. Акриловый олигомер композиции 3 (АО-3) содержал как первичные, так и вторичные гидроксильные группы в мольном соотношении 1:1. Сшивающим агентом служил алифатический полиизоцианат биурет гексаметилендиизоцианата, который вводился в акриловые композиции из расчета  $[-\text{NCO}]/[-\text{OH}] = 1,0$ .



Акриловые композиции доводились до рабочей вязкости введением смесового растворителя (ксилол/бутилацетат = 1/1) и наносились щелевым аппликатором с толщиной 70 мкм на стальные пластины. Отверждение пленок в течение 14 суток проводилось при следующих температурных режимах:

- при комнатной температуре;
- 1 час при 40 °С, затем при комнатной температуре;
- 1 час при 60 °С, затем при комнатной температуре;
- 1 час при 80 °С, затем при комнатной температуре.

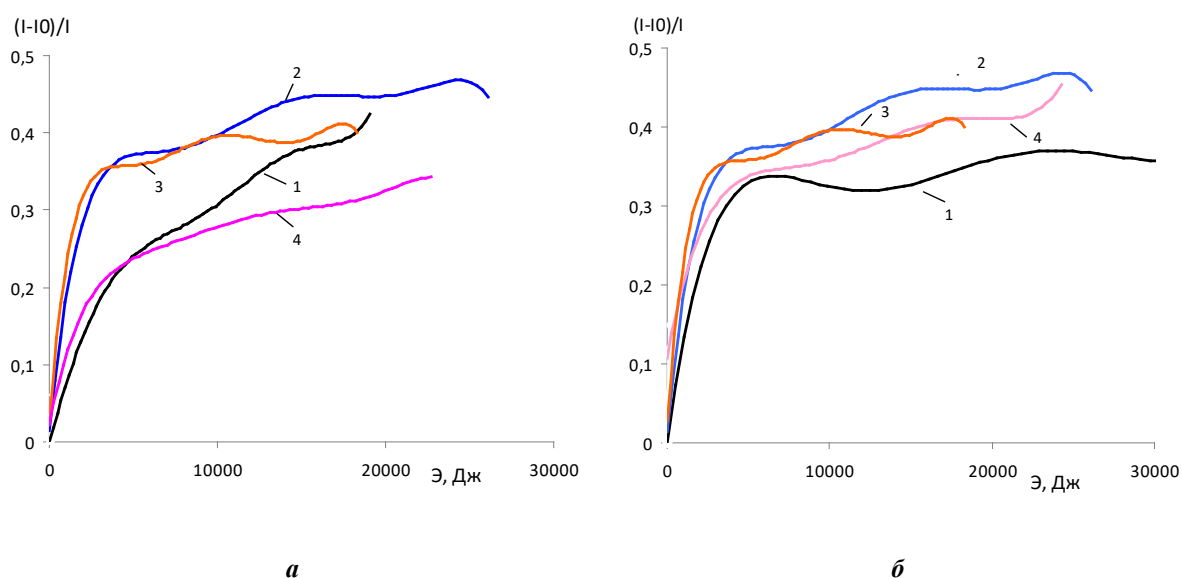
Толщина сухой плёнка составила 30 мкм.

Об адгезии акрилуретановых покрытий к стали судили по зависимостям относительного изменения тока от энергии отслаивания. Для этого в покрытии делался надрез до стали определенной площади калиброванным режущим инструментом. Пластины помещались в 0,5М водный раствор NaOH, через них пропускали переменный электрический ток. В качестве электродов использовали пластину из нержавеющей стали и пластину с нанесенным акрилуретановым покрытием.

На рис. 1 приведены зависимости изменения относительного тока от энергии отслаивания акрилуретановых покрытий на стали.

Повышение температуры отверждения акрилуретановых покрытий, с одной стороны, должно приводить к уменьшению относительного тока при одной и той же приложенной энергии отслаивания из-за увеличения густоты химической сетки, препятствующей диффузии электролита и воды к подложке. С другой стороны, повышение температуры отверждения должно приводить к увеличению тока из-за нарастания внутренних напряжений формируемых покрытий.

Наблюдаемые на рис. 1 расположения зависимостей изменения относительного тока от энергии отслаивания указывают на это противоречие.



**Рис. 1.** Зависимость изменения относительного тока от энергии отслаивания акрилуретановых покрытий на стали, сформированных на основе композиций с вторичными ОН-группами (а); первичными ОН-группами (б). Температуры отверждения: 1 – 20 °С; 2 – 40 °С; 3 – 60 °С; 4 – 80 °С



Для более наглядного восприятия полученных данных были сделаны срезы этих кри-вых при энергии отслаивания 10000 Дж и по собранным данным построена таблица 1.

При первом режиме отверждения адгезия акрилуретановых покрытий относительно высокая. Повышение температуры отверждения (переход ко второму режиму) приводит к резкому увеличению относительного тока отслаивания. Однако дальнейшее повышение температуры (переход к режимам отверждения 3 и 4) приводит к его уменьшению.

Очевидно, что при комнатной температуре отверждения (режим 1) формируется недостаточно развитая трехмерная сетка полимерной пленки. Для образования алофанатных, биуретных фрагментов цепи необходимы высокие температуры, т.к. энергия активации их образования в 3-3,5 раза выше, чем реакции взаимодействия гидроксильных групп с изоцианатными. Незрелость трехмерной химической сетки слабо препятствует образованию межмолекулярных (диполь-дипольных, дисперсионных) и химических (хемосорбция) связей между функциональными группами полимерной цепи и активными центрами на поверхности металла. Низкое отслаивание акрилуретановых покрытий на основе олигомеров АО-1 и АО-2 при режиме отверждения 1 (см. табл. 1) объясняется высокой концентрацией таких физических и химических связей «полимер-металл».

Переход ко второму и третьему режиму отверждения, с выдержкой 1 час при 40 и 60 °С, логично приводит к увеличению густоты химической сетки. Наблюдаемое при этом увеличение отслаивания сформированных покрытий на основе акриловых олигомеров АО-1 и АО-2 (см. табл. 1) указывает на нарастание стерических препятствий образования физических и химических связей «полимер – металл».

Переход к четвертому режиму отверждения, с выдержкой пленок при 80 °С в течение 1 часа, напротив, приводит к резкому уменьшению степени отслаивания покрытий на основе АО-1 и АО-2. При этом режиме отверждения трехмерная акрилуретановая сетка самая развитая, с высокими стерическими препятствиями для образования адгезионных связей металл-полимер. Низкое отслаивание этих пленок, очевидно, вызвано низкой диффузией коррозионно-активных агентов (вода, кислород, электролиты) к подложке через пленку.

**Таблица 1.** Значения относительного тока коррозии при энергии отслаивания 10000 Дж, для покрытий с соотношением NCO/OH = 1:1

Температурный режим	АО-1	АО-2	АО-3
№ 1	0,31	0,33	0,43
№ 2	0,41	0,42	0,41
№ 3	0,39	0,41	0,42
№ 4	0,27	0,37	0,44

### Заключение

Установлено, что структура гидроксилсодержащих акриловых олигомеров существенно влияет на адгезию акрилуретановых покрытий. Среди покрытий, сформированных при стехиометрическом соотношении NCO/OH, наибольшая адгезия наблюдается у



покрытий на основе акрилового олигомера со вторичными гидроксильными группами (АО-1).

Установлено, что наилучшая адгезия покрытий образуется при 1-м и 4-м режимах отверждения. При 1-м режиме – за счет более полного взаимодействия функциональных групп полимера с активными центрами металла, а при 4-м – за счет более высокой густоты трехмерной химической сетки, препятствующей диффузии коррозионно-активных агентов.

### Литература

1. **Freudenberg U.** New Coating Raw Materials for 2K-PUR High-Solids and Very-High-Solids Systems Meeting the Challenge of VOC Legislation. *Pittura e Vernici (Europe)*. 2006. № 5. P. 5-12.
2. **Майер-Вестус У.** Полиуретаны. Покрытия, клеи и герметики. М.: Пэйнт-Медиа, 2009. 400 с.
3. **Grianko I., Soloveva V., Kalinina I., Vasilev D., Ilin A.** Influence of NCO/OH Ratio and Acrylic Polymer Structure on Curing and Properties of 2K Polyurethane Coatings. *Advances in Coatings Technology. ACT'16*. Sosnowiec, Poland. 2016. P. 808-818.
4. **Soloveva V., Grianko I., Prosorova U., Vasilev D., Ilin A.** The influence of hydroxyl-functional acrylic styrene copolymers structure on curing and properties of solventborne polyurethane coatings. *Farby I lakery*. 2017. № 4. P. 38-47.

Поступила в редакцию 10.06.2021

Принята к опубликованию 02.07.2021