

УДК 541.18.047.6:667.644.99'44.224'21.264

МОДИФИКАЦИЯ ВОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОПОРФИРИНАМИ

**Г.Н. Беспалова[@], доцент, А.Н. Ларин, доцент, Т.А. Агеева, доцент,
О.И. Койфман, чл.-корр. РАН, профессор, А.К. Морохина, магистрант
2 курса, К.Е. Моисеева, магистрант 1 курса**

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
НИИ Макрогетероциклических соединений, кафедра Химии и технологии высоко-
молекулярных соединений, Иваново, 153000 Россия*

[@]Автор для переписки, e-mail: kraska@isuct.ru

Электроосаждение – экологически чистый метод получения лакокрасочных покрытий из водоразбавляемых лакокрасочных материалов. Водоразбавляемые олигомерные пленкообразователи на основе лака КЧ-0125 для анодного электроосаждения являются полиэлектролитами. Их водные растворы в диапазоне рабочих значений концентрации и величины pH имеют коллоидную природу. Покрытия, полученные электроосаждением, отверждаются при температурах 180°C и выше. Модификация указанных материалов нерастворимыми в воде металлопорфиринами природного происхождения (кобальтовый (II) комплекс феофитина а и медный (II) комплекс метилфеофорбида а) позволяет проводить структурирование полученных покрытий при пониженных температурах или при меньшей продолжительности. Исследования концентрационных зависимостей изменения величин ζ-потенциала, pH раствора и приведенной вязкости $\eta_{уд}$ /с модифицированных композиций показали, что они имеют вид, типичный для коллоидных систем. Предложена наиболее вероятная схема строения мицеллы модифицированного пленкообразователя.

Ключевые слова: электроосаждение, модификация, металлопорфирины, коллоидный раствор, коллоидная частица, свойства растворов, свойства покрытий.

MODIFICATION OF WATER POLYMER COMPOSITIONS FOR ELECTRODEPOSITION BY METALLOPORPHYRINS

**G.N. Bespalova[@], A.N. Larin, T.A. Ageeva, O.I. Koifman,
A.K. Morokhina, K.E. Moiseeva**

*Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
SRI of Macroheterocyclic Compounds, Ivanovo, 153000 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: kraska@isuct.ru

It is known that coatings produced by electrodeposition, cured at high temperatures (180°C and above). The aim of this study is reducing the energy intensity of production of polymer coatings, improving physical, mechanical properties of the polymer coatings and expansion of colors of paints for the electrodeposition. As the object of study was chosen lacquer KCh-0125, the main component of which is maleated polybutadiene. A micelle of film-forming neutralized tertiary amine is a colloidal particle size of 40 to 70 nm. One of the most effective and low-cost ways to the above problems is the introduction of the water-based oligomeric compositions hydrophobic modifiers. As modifiers were selected naturally occurring metalloporphyrins – cobalt (II) complex of pheophytin a (CoPh) and copper (II) complex of methylpheophorbide a (CuMPP). The method of introduction of the CoPh and the CuMPP of the water-based compositions for electrodeposition was developed. Colloid-chemical properties of the resulting compositions were studied. It was presented the most probable structure of the scheme colloidal particles modified by metalloporphyrins. It was conducted viscometric, spectral studies; the method of dynamic light scattering was used to determine the zeta potential and the size of colloidal particles. It was demonstrated high catalytic activity of metal complexes of porphyrins examined in structuring

processes electrodeposited coatings when cured. Introduction of metalloporphyrins in the coating helps to reduce the curing temperature to 160°C. This makes it possible to reduce or duration, or a temperature curing coatings. The introduction of CuMPP make possible to obtain transparent coatings emerald green. Modified electrodeposited coatings also have good water and salt resistance.

Keywords: *electrodeposition, modification, metalloporphyrins, colloidal solution, colloidal particle, the properties of the solutions, the properties of the coatings.*

Введение

Одной из основных тенденций развития современной лакокрасочной промышленности является стремление уменьшить или полностью исключить применение токсичных, пожароопасных и достаточно дорогих органических растворителей. Это привело к созданию водоразбавляемых материалов, порошковых красок, лакокрасочных систем, полимеризующихся непосредственно на защищаемой поверхности.

Основное назначение полимерных покрытий состоит в защите металлических изделий от коррозии и придании им красивого внешнего вида. Наиболее полно реализовать защитный антикоррозионный потенциал полимерных лакокрасочных покрытий можно при использовании современного способа окрашивания – электроосаждения.

Метод направленного движения заряженных частиц или макроионов был открыт более двух веков назад, но его техническое использование началось только в 60-е годы XX века, когда были синтезированы особые пленкообразующие вещества – олигомерные полиэлектролиты. Однако до настоящего времени ассортимент таких материалов невелик. Одним из серьезных недостатков предлагаемых на рынке материалов является высокая температура формирования покрытий на их основе (180...200°C). Использование таких температур обуславливает повышенную энергоемкость технологий, и, с другой стороны, ограничивает область применения водоразбавляемых материалов светлых тонов, поскольку покрытия на их основе, отвержденные в таких условиях, приобретают желтый оттенок.

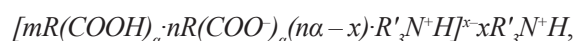
В связи с этим снижение энергоемкости получения полимерных покрытий, улучшение их физико-механических показателей, расширение цветовой гаммы лакокрасочных материалов, наносимых способом электроосаждения, являются актуальными задачами современных технологий.

Одним из эффективных и малозатратных путей решения обозначенных проблем является введение в состав олигомерных водоразбавляемых композиций целевых модифицирующих добавок. В качестве таких модификаторов в настоящем исследовании нами были выбраны металлопорфирины природного происхождения [1].

Благодаря набору физических и химических свойств, порфирины и их аналоги привлекают интерес исследователей в области химии, биологии, медицины, оптики и др. Наличие в составе их молекул двойных связей, хромофорных и ауксохромных групп придает им способность окрашивать полимерные покрытия. Одновременно присутствие поливалентных металлов, таких как кобальт, медь и других, дает основание предполагать, что металлопорфирины могут проявлять каталитическую активность в процессе окислительной полимеризации ненасыщенных пленкообразователей при отверждении покрытий.

Одним из важных свойств мицеллярных систем является их способность сольбилизовать гидрофобные вещества. Именно это свойство изначально было положено в основу разработки технологии введения нерастворимых в воде модификаторов – металлопорфиринов – в водоразбавляемые, мицеллярные по своей природе композиции на основе олигомерных пленкообразователей-полиэлектролитов [2].

Упрощенную схему строения мицеллы частично нейтрализованного пленкообразователя, наносимого методом электроосаждения из водоразбавляемых композиций, можно представить следующим образом:



где $R(COOH)_a$ – водоразбавляемый пленкообразователь, R'_3N – триалкиламин (нейтрализатор).

Модельным пленкообразователем для анодного электроосаждения был выбран лак КЧ-0125, основным компонентом которого является олигомерный малеинизированный полибутадиен. В качестве модификаторов использовались такие металлопорфирины, как кобальтовый (II) комплекс феофитина *a* (CoPh) и медный (II) комплекс метилфеофорбида *a* (CuMPP) (рис. 1).

При введении любых добавок в состав водоразбавляемых композиций, наносимых на окрашиваемую токопроводимую поверхность методом электроосаждения, необходимо соблюдать ряд специфических требований. В частности, введение добавки не должно изменять в строго определенных пределах свойств водных композиций: электропроводности, величины pH, рассеивающей способности, агрегативной и седиментационной устойчивости. Очевид-

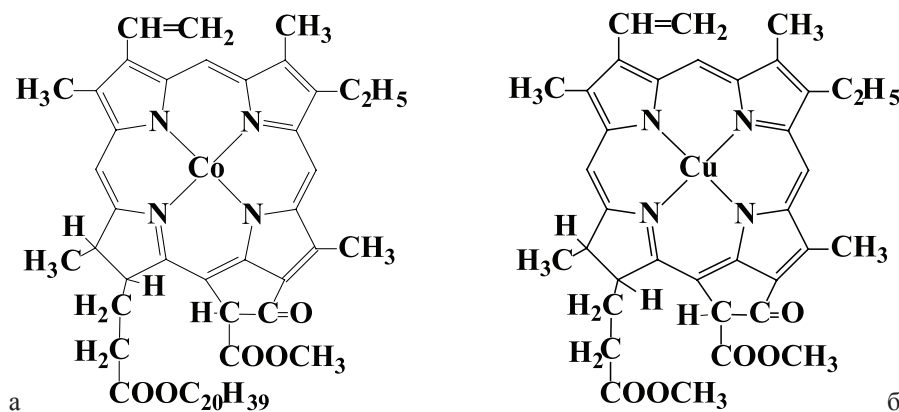


Рис. 1. Модификаторы олигомерных водоразбавляемых композиций:
а) CoPh; б) CuMPP.

но, наименьшее влияние на перечисленные свойства олигомерных композиций будет наблюдаться в том случае, когда водонерастворимые модификаторы внедряются в гидрофобное ядро мицеллы пленкообразователя $R(\text{COOH})_n$, а не находятся в водной фазе композиции. Тогда же достигается пропорциональность их выработки с олигомерным пленкообразователем, что обеспечит постоянство соотношения пленкообразователь : модификатор в течение всего времени использования композиции [3].

Для разработки технологии приготовления водных модифицированных композиций, обладающих хорошей работоспособностью и высокой стабильностью, были опробованы различные способы введения нерастворимых в воде металлопорфиринов в состав рабочих растворов для электроосаждения. Оказалось, что наиболее оптимальным является способ введения модификаторов в виде их растворов в органических растворителях, не совместимых с водой, в концентрации не более 10^{-4} г/л.

Экспериментальная часть

Приготовление растворов для исследований осуществлялось следующим образом.

Приготовление модельной композиции (композиции сравнения) из расчета на 100 г рабочего раствора. К 10 г лака КЧ-0125 добавляется нейтрализатор – 1.0 мл аммиачной воды (или 0.7 мл триэтиламина). Смесь тщательно перемешивается в течение 10 мин, затем к ней при постоянном перемешивании небольшими порциями добавляется дистиллированная вода до достижения общей массы 100 г. После добавления всей порции воды композиция перемешивается 10 мин и визуально проверяется ее однородность.

Приготовление модифицированной композиции из расчета на 100 г рабочего раствора. К 10 г лака КЧ-0125 добавляется 1 мл раствора металлопорфирина (кобальтовый (II) комплекс феофитина а или медный (II) комплекс метилфеорбида б). Масса

перемешивается 10 мин, затем в смесь вводится нейтрализатор – 1.0 мл аммиачной воды (или 0.7 мл триэтиламина) и после перемешивания в течение 10 мин вводится дистиллированная вода до 100 г.

Для изучения свойств полученных композиций с концентрациями 0.03125...8.00000 г/дл были использованы следующие методы исследования:

- вискозиметрия растворов (вискозиметр Оствальда);
- pH-метрия растворов (pH/ORP Meter HI 2211);
- спектроскопия диффузного отражения (спектрофотометр SHIMADZU UV-2550 PC);
- фотонная корреляционная спектроскопия (Zetasizer Nano ZS).

Окрашивание проводилось на установке анодного электроосаждения при постоянном напряжении.

Для исследования свойств полученных электроосажденных покрытий были использованы стандартные методики:

- определение удельной массы покрытий (электронные весы ОКБ «ВЕСТА»);
- определение степени отверждения покрытий по содержанию в них гель-золь-фракции (экстрактор Сокслета; метод основан на способности растворимой части покрытия – золь-фракции – вымываться растворителем и заключается в количественном определении содержания золь-фракции, не связанной в полимерную сетку – гель-фракцию);
- определение износостойкости лакокрасочных покрытий (оценивается массой кварцевого песка, требуемого для разрушения покрытия до подложки при падении на покрытие струи кварцевого песка с определенной высоты);
- определение эластичности покрытия при изгибе (ГОСТ 6806-73);
- определение прочности покрытия при ударе (ГОСТ 4765-73);
- определение водостойкости, солестойкости и щелочестойкости покрытия (методом погружения, соответственно, в воду, в 3%-й раствор хлорида натрия или в 3%-й раствор гидроксида натрия);

– определение адгезии покрытия (ГОСТ 15140-78).

Результаты и их обсуждение

Сравнительные спектры отражения водоразбавляемых композиций без модификаторов и с модификаторами, снятые на приборе SHIMADZU UV-2550 (Япония), показывают включение CoPh ($\lambda = 652$ нм) и CuMPP ($\lambda = 672$ нм) в состав пленкообразователя в рабочих композициях, используемых при электроосаждении (рис. 2).

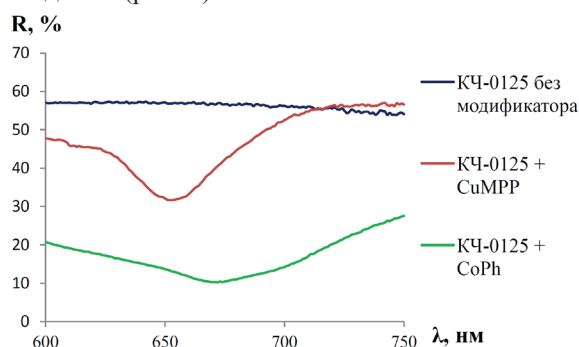


Рис. 2. Сравнительные спектры отражения водоразбавляемых композиций.

Для изучения пригодности полученных композиций к электроосаждению были изучены зависимости изменения удельной массы покрытий (толщины) от напряжения и времени электроосаждения. Как показали исследования, область доброкачественных покрытий находится в диапазоне напряжений 60...90 В (рис. 3). При снижении напряжения до 30 В получаются тонкие покрытия, не обеспечивающие достаточную антикоррозионную защиту поверхности, а при повышении до 120 В – появляются дефекты переосаждения (наплывы). При увеличении времени электроосаждения (рис. 4) от 30 до 90 с удельная масса покрытий увеличивается в 1.5...1.7 раза. При этом качество покрытий остается хорошим. Изменяя значения напряжения и времени окрашивания в указанном диапазоне величин, можно регулировать толщину покрытий от 7...8 до 20...25 мкм, что позволяет использовать их для защиты изделий различного назначения.

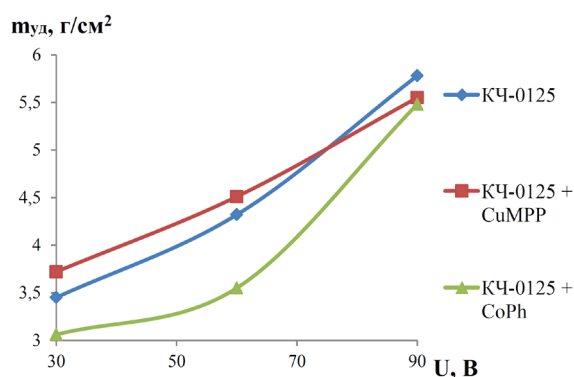


Рис. 3. Зависимость удельной массы покрытий от напряжения.

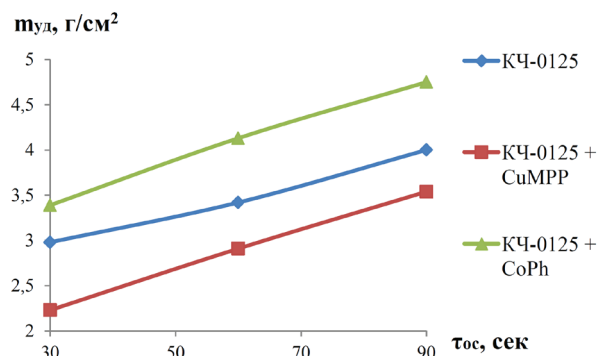


Рис. 4. Зависимость удельной массы покрытий от времени осаждения.

Коллоидные системы, обладающие большой удельной поверхностью и большой свободной энергией, являются принципиально неравновесными системами. Очевидно, они всегда будут стремиться к равновесному состоянию, отвечающему разделению системы на 2 фазы с минимальной межфазной поверхностью (хотя это равновесие практически никогда может и не наступить).

Исследуемые нами композиции относятся к таким дисперсным системам, поэтому вопросы, связанные с изучением их стабильности, являются важными при создании материалов, предназначенных для электроосаждения. Изучение агрегативной устойчивости водных композиций по изменению их оптической плотности во времени показало отсутствие увеличения размера коллоидных частиц на протяжении более 6 месяцев, что свидетельствует о высокой агрегативной устойчивости модифицированных пленкообразующих систем.

Другим важным показателем, определяющим устойчивость коллоидных систем, а также их электрофоретическую подвижность, является величина ζ -потенциала. Сравнительные исследования ζ -потенциала модифицированных и немодифицированных композиций проводились на приборе ZetaSizer Nano ZS.

Концентрационная зависимость изменения ζ -потенциала практически совпадает для всех исследованных композиций (рис. 5).

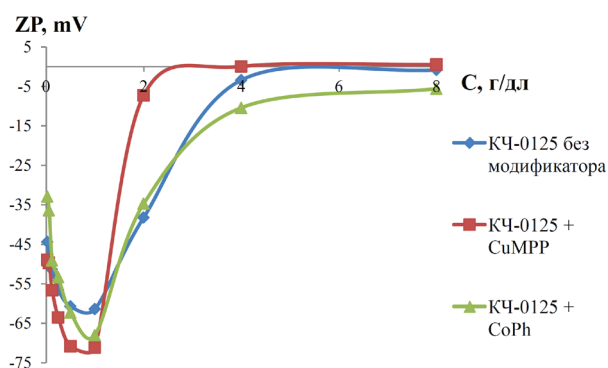


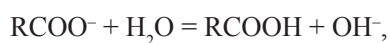
Рис. 5. Зависимость изменения ζ -потенциала от концентрации растворов.

При разбавлении растворов до концентраций 0.5...1 г/дл отрицательная величина ζ -потенциала растет до своих максимальных значений – 61 мВ для раствора чистого КЧ-0125 и –68...–71 мВ для модифицированных композиций. Некоторый рост абсолютной величины ζ -потенциала для модифицированных составов, по-видимому, связан с увеличением ядра мицеллы. В этом случае, для стабилизации коллоидной частицы требуется большее количество карбанионов, что и находит свое отражение в росте отрицательного заряда. При дальнейшем разбавлении наблюдается снижение эффективного заряда частицы, связанное, вероятно, с ее дезагрегацией.

Зависимость изменения величины рН растворов при разбавлении $\text{pH} = f(C)$ носит также экстремальный характер (рис. 6).

При разбавлении водой происходит перестройка мицеллы, вследствие чего ее диффузный слой расширяется. Это способствует переходу всё большего числа противоионов $\text{R}'_3\text{N}^+\text{H}$ из адсорбционного слоя в диффузный. Концентрация их в дисперсионной среде увеличивается. Одновременно с этим увеличивается число свободных зарядов карбанионов RCOO^- на поверхности мицеллы.

При взаимодействии с водой возможна частичная регенерация карбоксильных групп очень слабых олигомерных поликислот пленкообразователя:



что и обуславливает возрастание величины рН раствора при разбавлении (рис. 6).

Аналогичная зависимость изменения величины рН от концентрации наблюдается в случае использования в качестве модификатора медного комплекса метилфеофорбида *a* (рис. 6).

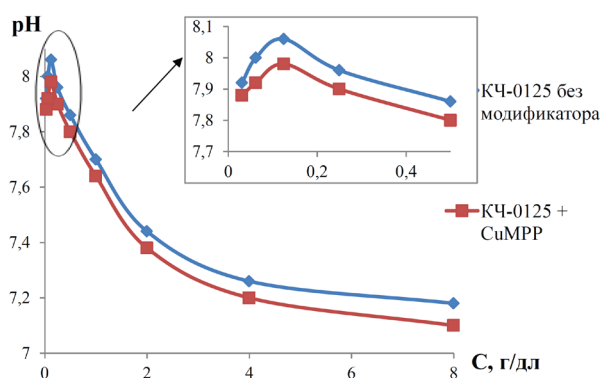


Рис. 6. Зависимость величины рН водных растворов пленкообразователей от их концентрации.

Это свидетельствует о том, что гидрофобный модификатор, находясь в ядре мицеллы, не влияет на изменения указанных параметров, которые в данном случае полностью определяются свойствами пленкообразователя КЧ-0125, выполняющего функцию

зарядчика-стабилизатора коллоидной частицы. Небольшие расхождения в абсолютной величине максимального броска рН при низкой концентрации растворов могут свидетельствовать только о специфике взаимодействия (координации) пленкообразователя и конкретного модификатора внутри ядра мицеллы.

Как известно, при разбавлении растворов неионогенных полимеров зависимость приведенной вязкости ($\eta_{\text{прив}} = \eta_{\text{уд}}/c$) от концентрации раствора имеет линейный вид $\eta_{\text{уд}}/c = a + bc$. Растворы полиэлектролитов по своим свойствам значительно отличаются от растворов неионогенных полимеров. Для таких систем, к которым относятся и растворы на основе КЧ-0125, характерно прогрессирующее возрастание приведенной вязкости при разбавлении раствора (рис. 7). Как показали исследования, введение их в состав модифицирующих добавок металлопорфиринов не влияет на аномальный характер поведения растворов.

Подобный вид зависимости обусловлен тем, что при разбавлении раствора увеличивается объем, в котором распределены противоионы мицеллы $\text{R}'_3\text{N}^+\text{H}$. Это приводит к уменьшению экранирования ионогенных групп макромолекул $\text{R}(\text{COO})^-_a$ и, соответственно, к усилению их взаимного отталкивания и, как следствие, разворачиванию цепей макроанионов, т.е. к увеличению «эффективного» объема мицеллы. В этом состоит так называемый «полиэлектролитный эффект». Максимумы величин приведенных вязкостей на зависимостях $\eta_{\text{уд}}/c = f(c)$ (рис. 7) соответствуют максимальному эффективному объему, который занимает коллоидная частица в данных условиях измерения. При дальнейшем разбавлении наблюдается линейное падение приведенной вязкости растворов, отвечающее классическому ньютоновскому течению [5].

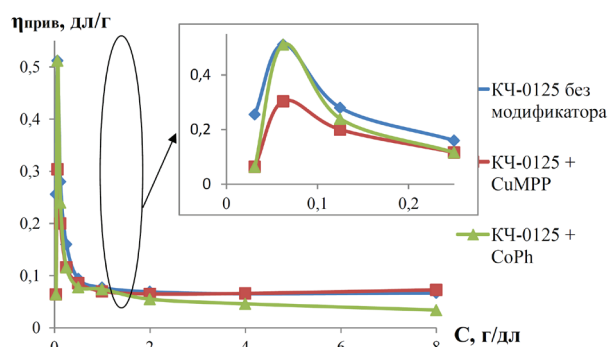


Рис. 7. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов.

Исследования концентрационных зависимостей изменения величин ζ -потенциала, рН раствора и приведенной вязкости $\eta_{\text{уд}}/c$ показали, что они имеют вид, типичный для коллоидных систем; их ход определяется свойствами малеинизированного полибутадиен-

на (пленкообразователя), который является зарядчиком-стабилизатором коллоидной частицы.

Всё это позволяет предложить наиболее вероятную схему строения коллоидной частицы водоразбавляемого пленкообразователя, которая включает исследуемые модификаторы именно в гидрофобное ядро (рис. 8).

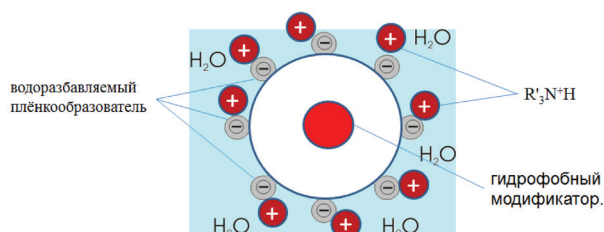


Рис. 8. Схема строения мицеллы модифицированного пленкообразователя.

Изучение каталитической активности кобальтового(II) комплекса феофитина *a* и медного комплекса(II) метилфеофорбида *a* при отверждении электроосажденных покрытий проводилось с использованием метода определения содержания гель (G)-фракции покрытий в аппарате Сокслета.

Известно, что металлопорфирины обладают уникальной способностью координировать вокруг себя молекулы других веществ. Благодаря этой способности они могут оказывать каталитическое влияние на протекание химических, в частности, окислительно-восстановительных процессов [4].

Как уже отмечалось [3], именно эти процессы в основном ответственны за формирование полимерных покрытий на основе полибутадиенового пленкообразователя.

Сравнительные результаты определения величины гель-фракции покрытий, отвержденных при температурах 180 и 160°C, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Влияние металлопорфиринов на процесс отверждения электроосажденных покрытий

Режимы отверждения		Содержание G-фракции (%) в покрытиях на основе:		
Температура, °C	Время, мин	КЧ-0125	КЧ-0125 + CuMPP	КЧ-0125 + CoPh
180	30	83.5	87.9	96.1
160	30	57.5	79.2	93.1

Исследования показывают возможность использования указанных металлопорфиринов в качестве катализирующих агентов в водных композициях для электроосаждения. При этом установлено, что наибольшую каталитическую активность проявляет CoPh.

Возрастание величины гель-фракции покрытий от 57...84% до 93...96% (табл. 1) указывает на углубление процессов структурирования электроосажденных пленок, полученных из композиций с кобальтовым комплексом феофитина *a* при одинаковых режимах отверждения.

Каталитическая активность исследуемых металлопорфиринов подтверждается и результатами исследований, представленных на рис. 9.

Из полученных данных видно значительное повышение скорости отверждения пленок, содержащих CoPh. При этом за первые 15 мин отверждения содержание G-фракции в этих покрытиях составляет 92% против 42 и 61% для немодифицированных покрытий и покрытий, содержащих феофорбид меди, соответственно (рис. 9).

Испытания отвержденных покрытий проводились в соответствии со стандартными методиками, применяемыми в технологии лакокрасочных покрытий.

Результаты исследования физико-механических и защитных свойств покрытий представлены в табл. 2.

При высокотемпературном режиме (180°C) продолжительность отверждения необходимо уменьшить, как минимум, до 15 мин, в противном случае получаются глубоко сшитые покрытия, что отрицательно сказывается на их физико-механических свойствах, в частности, на таких как прочность пленки при изгибе (табл. 2).

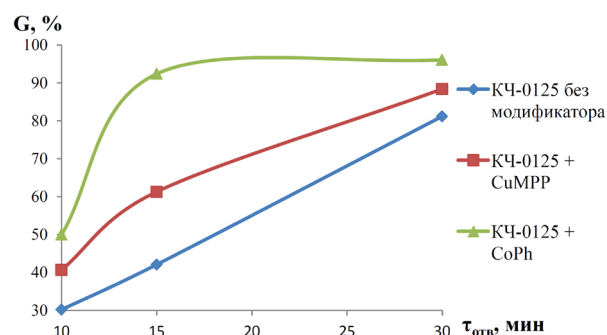


Рис. 9. Изменение содержания G-фракции в процессе отверждения электроосажденных пленок (температура отверждения – 180°C).

Заключение

Разработана методика введения кобальтового (II) комплекса феофитина *a* и медного (II) комплекса метилфеофорбида *a* в состав водоразбавляемых

Таблица 2. Влияние металлопорфиринов на физико-механические и защитные свойства электроосажденных покрытий

Состав лакокрасочного покрытия	Прочность на удар, см	Прочность на изгиб, мм	Износостокость, отн. ед.	Солестойкость, ч	Водостойкость, сут	Щелочестойкость, ч
Режим отверждения: 180°C, 30 мин						
КЧ-0125	50	1	1.0	не более 120	более 30	не более 120
КЧ-0125 + CuMPP	50	1	1.5	не более 240	более 30	не более 120
КЧ-0125 + CoPh	50	3	1.8	более 240	более 30	не менее 168
Режим отверждения: 160°C, 30 мин						
КЧ-0125	50	1	1.0	не более 24	более 30	не менее 72
КЧ-0125 + CuMPP	50	1	1.3	не более 120	более 30	не менее 72
КЧ-0125 + CoPh	50	3	1.6	не менее 48	более 30	не менее 48

композиций для электроосаждения. Изучены коллоидно-химические свойства полученных композиций: представлена наиболее вероятная схема строения коллоидной частицы, модифицированной металлопорфиринами. Показана высокая каталитическая активность исследованных металлокомплексов порфиринов в процессах структурирования электрооса-

женных покрытий при их отверждении, что дает возможность снизить продолжительность или температуру отверждения покрытий и значительно снизить энергоемкость производства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение № 14-23-00204.

Список литературы:

1. Койфман О.И., Агеева Т.А. Порфиринполимеры / Под ред. Ю.Б. Монакова. М.: 2006. 194 с.
2. Беспалова Г.Н., Ларин А.Н. // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 50–52.
3. Тагиров А.Р., Беспалова Г.Н., Ларин А.Н., Агеева Т.А., Лебеденко А.О. // Дизайн. Материалы. Технология. 2012. № 5 (25). С. 30–33.
4. Николаева О.И., Курек С.С., Агеева Т.А., Койфман О.И. // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. № 2. С. 146–149.
5. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 576 с.

References:

1. Koifman O.I., Ageeva T.A. Porfirinpolimery (Porphyrinpolymers). M.: Izd-vo Fiziko-matematicheskoy literatury, 2006. 194 p.
2. Bepalova G.N., Larin A.N. // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy seriya «Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya». 2008. V. 51. № 7. P. 50–52.
3. Tagirov A.R., Bepalova G.N., Larin A.N., Ageeva T.A., Lebedenko A.O. // Dizain. Materialy. Tekhnologiya (Design. Materials. Technology). 2012. № 5 (25). P. 30–33.
4. Nikolaeva O.I., Kurek S.S., Ageeva T.A., Koifman O.I. // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy seriya «Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya». 2004. V. 47. № 2. P. 146–149.
5. Tager A.A. Fiziko-khimiya polimerov (Physico-Chemistry of Polymers). M.: Nauchnyj mir, 2007. 576 p.