

На правах рукописи



Котова Дарья Сергеевна

ВЛИЯНИЕ ПИГМЕНТИРОВАНИЯ И МАТИРОВАНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ И
СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИР-
ЭПОКСИДНЫХ И ЭПОКСИДНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Ярославль – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ярославский государственный технический университет»

Научный руководитель кандидат химических наук, профессор
Индейкин Евгений Агубекирович

Официальные оппоненты: **Степин Сергей Николаевич**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», профессор

Силаева Анна Александровна, кандидат технических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», старший преподаватель

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Ивановский государственный химико-технологический университет**»

Защита состоится 23 июня 2022 года в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.230.05, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://technolog.edu.ru/file/4471>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан

2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук

Семенова Алла Дмитриевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

На сегодняшний день рынок порошковых лакокрасочных материалов один из наиболее перспективных, что связано со стремлением снизить количество летучих органических соединений в составе ЛКМ. Ассортимент порошковых полимерных композиций постоянно расширяется в соответствии с расширением сфер их использования.

Формирование наполненного полимерного покрытия из композиции, в которой дисперсной фазой являются частицы пигментов и наполнителей, а дисперсионной средой – расплав полимеров (олигомеров), определяется не только реологическими и реакционными свойствами среды, но и наполнением и свойствами поверхности частиц дисперсной фазы.

В последнее время наблюдается увеличение спроса на покрытия с пониженной отражательной способностью – матовые, полуматовые, глубокоматовые. При использовании покрытий с пониженной степенью глянца менее заметны дефекты окрашиваемой поверхности и изменения внешнего вида покрытий в процессе эксплуатации. Процесс формирования матовых покрытий усложняется тем, что снижение глянца покрытий на основе порошковых красок отличается от подходов, используемых в органо- и водоразбавляемых материалах. Для придания матовости порошковым покрытиям, прежде всего, используют введение в состав полимерной матрицы несовместимых с ней полимерных частиц, образующихся ранее сшивки олигомера, формирующего матрицу. Влияние вида дисперсной фазы, представляющей собой частицы пигментов и наполнителей, на формирование гляцевых и, особенно, матовых полимерных покрытий из порошковых композиций в настоящее время, практически, не изучено. Особенности технологии получения порошковых материалов не позволяют реализовать стадию подколеровки, что вызывает необходимость учета матирования при расчете рецептур заданного цвета при переходе от гляцевых к матовым покрытиям. В настоящее время этот вопрос еще не имеет удовлетворительного решения.

Исходя из сказанного выше, изучение влияния матирования и наполнения пигментами на формирование покрытий из порошковых полимерных материалов является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования

Наиболее существенный вклад в разработку технологии производства и использования порошковых лакокрасочных материалов содержится в трудах А.Д. Яковлева и его учеников. Работы А.Д. Яковлева содержат фундаментальные основы создания порошковых материалов, их производства и использования. Однако, в немногочисленных отечественных и зарубежных работах, касающихся порошковых лакокрасочных материалов, внимание влиянию наполнения и матирования на формирование и свойства покрытий из порошковых полимерных материалов не уделялось.

Цель и задачи исследования

Целью исследования является влияние матирования и наполнения пигментами на формирование, оптические и физико-механические свойства гляцевых и матовых покрытий на основе эпоксидных и полиэфир-эпоксидных порошковых композиций.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- исследовать растекаемость расплавов компонентов порошковых материалов и их смесей

- разработать и освоить методику количественной оценки растекаемости расплавов порошковых композиций, позволяющую проводить исследования как в изотермическом режиме, так и при изменении температуры

- исследовать влияние пигментов и наполнителей на скорость растекания порошковых красок

- установить зависящие от обработки кислотно-основные свойства поверхности частиц диоксида титана, применяемого для производства порошковых лакокрасочных материалов, и изучить влияние химических свойств поверхности диоксида титана на формирование покрытий

- изучить влияние матирования на оптические свойства и формирование полиэфир-эпоксидных покрытий

Научная новизна работы:

- Установлено, что текучесть смесей эпоксидного олигомера и полиэфира при постоянной температуре выше текучести входящих в нее компонентов, что связано с растворимостью эпоксидной смолы в полиэфирной.

- Установлено влияние пигментирования на растекаемость расплавов порошковых красок. Для глянцевых порошковых красок пигментирование приводит к повышению скорости растекания порошкового материала. Процесс растекания матовых образцов, в зависимости от типа используемого пигмента, ускоряется или замедляется по сравнению с непигментированным материалом.

- Установлено влияние поверхностной обработки частиц пигмента (диоксида титана) на отверждение и оптические свойства порошковых полиэфир-эпоксидных и эпоксидных материалов. Наибольшая глубина превращения имеет место в случае значительного превышения содержания основных центров на поверхности частиц пигмента, или при значительном превышении кислотных центров. Это справедливо как для глянцевых, так и матовых красок.

- Матирование гибридных порошковых материалов за счет несовместимости компонентов полимерной матрицы значительно влияет на цвет покрытий. Показано, что изменение оптических свойств связано с гиперхромным эффектом.

- Установлено, что матирование вызывает снижение глубины отверждения покрытий, но при этом твердость сформированных покрытий повышается.

Теоретическая и практическая значимость работы:

- Разработана методика определения растекаемости, позволяющая проводить исследования как в изотермическом режиме, так и при изменении температуры.

- Установлено влияние матирующего агента на оптические свойства сформированных полимерных покрытий. Получены матовые покрытия, сформированные из порошковых материалов, с заданными требованиями по блеску и физико-механическим свойствам.

- Установлено влияние количества матирующего агента (4,5-дигидро-2-фенил-1H-имидазол-1,2,4,5-бензентетракарбоксилата) на оптическую плотность непигментированных полимерных покрытий, определяющуюся рассеянием света на частицах образующегося эпоксидного полимера, несовместимого с полиэфир-эпоксидной матрицей.

- Для корректировки оптических свойств при переходе от глянцевых покрытий к матовым установлена необходимость использования изомерной системы корректировки цвета, учитывающей концентрацию всех пигментов в

порошковых материалах, несмотря на параллельное смещение спектров при матировании по оси коэффициентов отражения.

- Проведена количественная оценка кислотно-основных свойств поверхности частиц диоксида титана различных марок, используемых при получении порошковых красок.

- Корректировка рецептур в соответствии с результатами исследований проведена ООО «НПП Ярославский завод порошковых красок» в серийном производстве полиэфир-эпоксидных порошковых материалов.

Методология и методы исследования

Изготовление порошковых красок при проведении исследования проводилось по стандартной технологии - диспергирование в расплаве с использованием экструдера с последующим охлаждением и измельчением плава.

Для определения растекаемости была разработана методика, позволяющая проводить исследования как в изотермическом режиме, так и при изменении температуры. Определение термических характеристик порошковых красок и сформированных покрытий осуществлялось методами дифференциально-сканирующей калориметрии и термомеханического анализа. Нанесение порошковых материалов осуществлялось электростатическим распылением на предварительно подготовленные металлические и стеклянные пластины. Для определения оптических и физико-механических свойств сформированных покрытий были использованы общепринятые стандартизованные методики. Определение содержания кислотно-основных центров поверхности пигмента с одновременным установлением их силы, было основано на использовании метода неводного титрования этих центров раствором п-толуолсульфокислоты и едкого калия.

Положения, выносимые на защиту:

- Влияние наличия диоксида титана, технического углерода, пигмента на основе дикето-пирроло-пиррола, фталоцианиновых синего и зеленого пигментов, сульфата бария в расплаве полимерной матрицы на растекаемость композиции

- Влияние кислотно-основного баланса поверхности частиц диоксида титана на густоту полимерной сетки сформированного покрытия.

- Влияние наличия в полимерной матрице несовместимого с ней эпоксидного полимера на оптические свойства покрытий.

- Влияние матирования на оптические свойства и формирование полимерных покрытий, сформированных из порошковых материалов

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных экспериментальных результатов подтверждается проведением измерений с помощью стандартных приборов и оборудования по методикам, широко используемым мировым научным сообществом. Экспериментальные результаты воспроизводятся с течением времени и согласуются с литературными данными. Результаты исследований опубликованы в научно-исследовательских журналах, с рецензированием статей ведущими специалистами отрасли.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 63-ей, 64-ой, 65-ой, 66-ой, 67-ой и 68-ой региональной научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием (Ярославль 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015); международном лакокрасочном форуме в рамках выставки «Интерлакокраска-2013» (Москва, 2013); IV, V, VII и XIII международной научно-практической

конференции «Состояние и перспективы применения защитных покрытий в оборудовании и сооружениях нефтегазовой отрасли» (Москва, 2013, 2016, 2017, Суздаль 2014); XI и XII международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2013, 2015» (Ярославль, 2013, Волгоград 2015); IX и XI Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2013, 2015); Шестой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2014» (Москва, 2014); VII и XIII межотраслевой конференции «Антикоррозионная Защита» (Москва, 2016, 2022); Европейских технических лакокрасочных конгрессах «ЕТСС-2014 и ЕТСС-2016» (Кельн, Германия, 2014, Бирмингем, Великобритания, 2016); XXII-ой Международной научно-практической конференции «ТРУБЫ-2016» «Инновации и импортозамещение в трубной промышленности»; I и II международной научно-технической конференции «Трубопроводный транспорт. Теория и практика» (Москва, 2016, 2017); Производственно-технической конференции «ПРОМЫСЛОВЫЕ ТРУБОПРОВОДЫ'2020: Обеспечение целостности и эффективности систем промыслового транспорта»; международной производственно-технической отраслевой конференции «КОРРОЗИЯ – 2021: Эффективные методы работы с фондом скважин, осложненным коррозией. Эксплуатация промысловых нефтегазопроводов и водоводов в условиях высокой коррозионной активности» (Ярославль, 2021); XXIV Международной научно-практической конференции «ТРУБЫ-2021 Трубная промышленность на пути к новому технологическому укладу»; производственно-технической отраслевой конференцию «Защитные покрытия'2022. Эффективные защитные покрытия для эксплуатации внутрискважинного, наземного оборудования и сооружений НГК. Разработка, применение, исследования и анализ».

Основное содержание диссертации опубликовано в 19 печатных работах, в том числе 5 статей в журналах, реферируемых ВАК, 2 статьи в материалах международных конференций.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1 Литературный обзор

Рассмотрены основные свойства термопластичных и термореактивных порошковых ЛКМ, особое внимание уделено эпоксидным и эпоксидно-полиэфирным материалам. Представлена информация о методах получения порошковых красок и технологии порошкового окрашивания. Рассмотрены особенности формирования покрытий на основе порошковых композиций. На основании анализа литературы сделан вывод об актуальности цели исследований.

2 Объекты и методы исследования

Исследовались порошковые материалы на основе полиэфирной и эпоксидной (продукт реакции между жидким эпоксидным олигомером и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропаном) смол. Для отверждения эпоксидных композиций использовался фенольный отвердитель на основе немодифицированного твердого продукта реакции жидкой эпоксидной смолы и бисфенола-А, содержащий полиакрилатную добавку, улучшающую розлив, и ускоритель отверждения на основе 2-метил-имидазола. Для регулирования свойств получаемых покрытий использовались добавки на основе диоксида кремния, модифицированного полиакрилатом и 2-гидроксил-1,2-дифенилетанол. В качестве

матирующего отвердителя рассмотрен 4,5-дигидро-2-фенил-1H-имидазол-1,2,4,5-бензентетракарбоксилат.

При проведении исследования использовали как неорганические (диоксид титана), так и органические пигменты (пигмент на основе дикето-пирроло-пиррола, фталоцианиновый синий, фталоцианиновый зеленый). В качестве наполнителя использовали осажденный сульфат бария.

Порошковые композиции для исследования были получены обработкой смеси компонентов в лабораторном и промышленном двушнековом экструдере с последующим охлаждением, измельчением, размолотом плава и сепарацией порошкового материала.

Определение растекаемости порошковых красок проводилось по изменению линейного размера спрессованной таблетки порошковой краски на термостатируемом медном столике в соответствии с разработанной нами методикой. Так как сверху на спрессованную таблетку давит плунжер, то скорость растекания определяется не смачиванием, а в большей степени реологическими свойствами. В связи с этим была выбрана медная подложка, имеющая большой коэффициент теплопроводности для компенсации замедления отклика реологических свойств на изменение температур. Ввиду высокой вязкости расплавов (в отличие от растворов) влияние на растекание в большей степени оказывают реологические свойства, чем капиллярные явления.

Порошковый материал наносился на подготовленную поверхность электростатическим распылителем «Стаер 60 М». Подготовка поверхности проводилась в соответствии с ГОСТ 9.402-2004 и включала следующие операции: механическая очистка от окалины и ржавчины на шлифовальном станке с последующим обезжириванием поверхности растворителем (ацетоном).

Измерение толщины органических покрытий, нанесенных на окрашиваемую поверхность, проводилось в соответствии с ГОСТ Р 51694-2000 (ИСО 2808-97) магнитным толщиномером МТ-41НЦ. Определение адгезии методом решетчатых надрезов проводилось в соответствии со стандартом ГОСТ 15140-78. Прочность пленок при ударе определялась в соответствии с ГОСТ Р 53007-2008 (ИСО 6272-1:2002, ИСО 6272-2:2002) на приборе У-1М. Эластичность пленок определялась на прессе Эриксона, предназначенном для испытания лакокрасочных покрытий по ГОСТ 29309-92. Измерение твердости по Бухгольцу проводилось согласно ГОСТ 22233-2001. Измерение твердости по карандашу проводилось согласно ГОСТ Р 54586-2011. Твердость покрытий по Кенигу определяли на маятниковом приборе ТМЛ – 2142 (тип А) в соответствии с ГОСТ 5233-89 (ИСО 1522). Блеск покрытия определялся в соответствии с ГОСТ Р 52663-2006 (ИСО 2813:1994) фотоэлектрическим методом с использованием блескомера с углом измерения 60°. Измерение цвета спектрофотометрическим методом проводилось в соответствии со стандартами ГОСТ Р 52489-2005 (ИСО 7724-1:1984) и ГОСТ Р 52662-2006 (ИСО 7724-2:1984). Полные различия в цвете (ΔE), светлоте (ΔL^*), чистоте цвета (ΔC) и цветовому тону (ΔH) определялись в соответствии со стандартом ГОСТ Р 52490-2005 (ИСО 7724-3:1984). Также для колористических измерений и спектральных исследований использовался спектрофотометр SPECORD M40. Микрофотографии поверхности отвержденных композиций производились с использованием микроскопа L фирмы Carl Zeiss (Jena, Германия), с приставкой отраженного света ОИ-21, в поляризованном свете, с тороидальным освещением, с использованием объектива 9×А — 0,20 и окуляра К20×

Определение температуры стеклования проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии и методом термомеханического анализа. Глубину отверждения покрытий по содержанию в пленке гель-золь фракции определяли экстракцией золь-фракции ацетоном в аппарате Сокслета. Параметры сетки сшитого полимера определяли по набуханию покрытий в метилэтилкетоне.

Определение эпоксидных групп проводили путем гидрогалогенирования смолы бромистым водородом. Содержание и сила кислотных-основных центров на поверхности частиц диоксида титана определялось методом гетерогенного неводного потенциометрического титрования.

3. Влияние состава порошковых композиций на растекание расплава порошковых красок

Формирование порошковых покрытий связано с процессами перехода полимеров или олигомеров, входящих в состав частиц порошковой краски, из стеклообразного состояния в вязкотекучее с последующим растеканием и отверждением (в случае термореактивных материалов). Для исследуемых систем матирование реализуется за счет опережающего образования сшитого матирующим агентом эпоксидного полимера, несовместимого с полиэфир-эпоксидным.

На первом этапе исследования были определены скорости растекания отдельных компонентов, входящих в состав порошковых композиций, а также их смеси в соотношениях, соответствующих рецептурному для глянцевых и матовых материалов.

Как следует из рисунка 1, описывающего кинетику растекания, на всех зависимостях имеет место три участка: первый участок постоянной скорости растекания, который соответствует расстекловыванию смол (в случае смеси – расстекловыванию компонента с более низкой температурой стеклования и растворению в нем компонента с более высокой температурой стеклования). Второй участок соответствует растеканию полностью расстеклованных смол, характеризуется ускорением с последующим постепенным замедлением растекания.

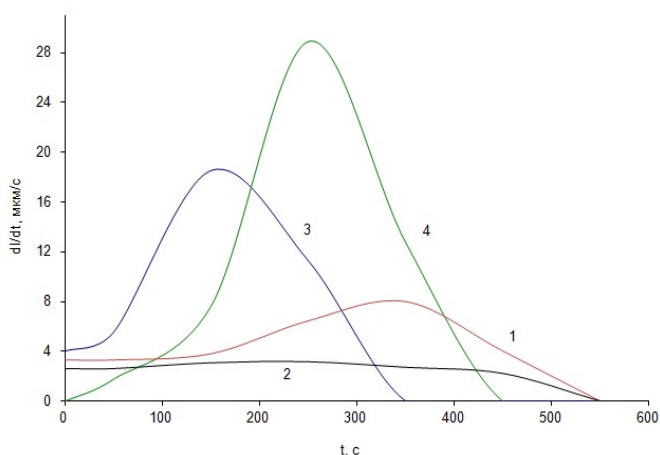


Рисунок 1 – Зависимость скорости растекания полимерных компонентов и их смесей от времени для глянцевых и матовых порошковых красок при температуре $(75 \pm 2^\circ\text{C})$:
 1 – полиэфирная смола, 2 – эпоксидная смола, 3 – смесь полиэфирной и эпоксидной смол для получения глянцевого покрытия, 4 – смесь полиэфирной и эпоксидной смол для получения матового покрытия.

Третий участок соответствует замедлению и остановке растекания. Обращает на себя внимание, что в случае смеси смол первый участок значительно

укорачивается, текучесть смесей эпоксидного олигомера и полиэфира при постоянной температуре выше текучести входящих в нее компонентов, что, по всей вероятности, связано с растворимостью эпоксидной смолы в полиэфире, т.к. расплав полиэфира является термодинамически хорошим растворителем для эпоксидного олигомера, что отражается в перекрывании радиусов совместимости этих компонентов и близости трехмерных параметров растворимости (Рисунок 2).

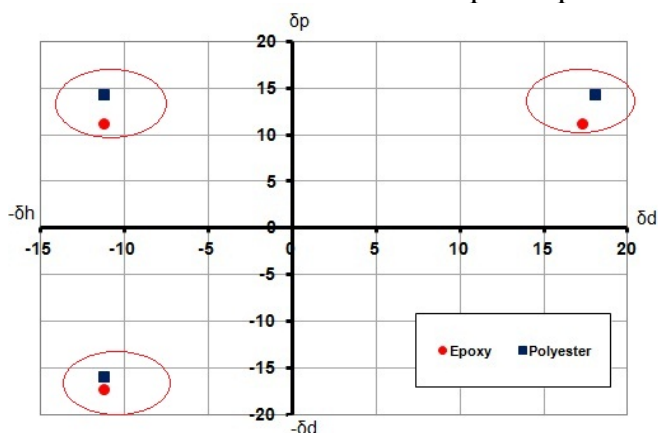


Рисунок 2 – Проекция параметров растворимости эпоксидного и полиэфирного олигомеров.

Скорость растекания смеси на втором участке значительно превышает скорости растекания отдельных компонентов, что свидетельствует о лучшей смачиваемости металлической подложки раствором эпоксидного олигомера в полиэфире. Наблюдается большое различие в дифференциальных кривых растекания эпоксидного олигомера, полиэфира и их смесей. Это связано с тем, что наличие в растворе компонентов, отличающихся по строению и химическому составу нарушает комплементарность молекул, снижая возможность ориентационного межмолекулярного взаимодействия. Это приводит к снижению вязкости расплава и, соответственно, к росту текучести.

В композиции для матового покрытия, в котором имеется избыток эпоксидного компонента, существует начальный участок пониженной текучести, который соответствует накоплению полиэфира для достижения растворимости в нем эпоксидного олигомера. На этом участке частицы эпоксидного олигомера, взвешенные в расплаве полиэфира, приводят к структурированию расплава, снижая текучесть.

Необходимо отметить, что в составе порошковых красок присутствуют агенты розлива, дегазирующие добавки, пигменты и наполнители, а в матовых, кроме увеличения массовой доли эпоксидного олигомера, также имеется матирующий отвердитель на основе 4,5-дигидро-2-фенил-1H-имидазол-1,2,4,5-бензотетракарбоксилата.

Из приведенных на рисунке 3 данных следует, что пигментирование порошковых материалов смещает зависимости увеличения радиуса растекания в область более высоких температур, как для матовых, так и глянцевых образцов. Причем в большей степени это относится к черным порошковым краскам, содержащим технический углерод.

Влияние пигментирования на скорость растекания порошковых красок исследовалось в изотермическом режиме. Необходимо отметить, что объемная концентрация пигментов (ОКП) для исследуемых цветных и ахроматических красок имеет сопоставимые значения. Для матовых композиций ОКП рассчитывалась с учетом образования несовместимого с эпоксидно-полиэфирной полимерной матрицей эпоксидного полимера. Так как цветные пигменты

характеризуются высокой красящей способностью, необходимая величина ОКП доводилась в рецептурах введением в них бланфикса.

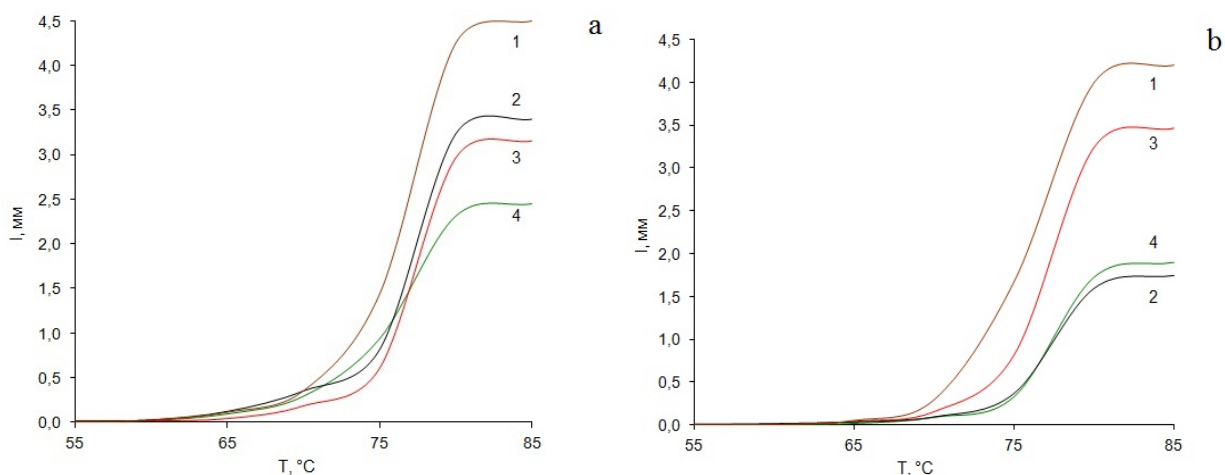


Рисунок 3 – Растекание образцов полиэфир-эпоксидных гляцевых (а) и матовых (b) порошковых красок в процессе нагревания: 1 – лаковая композиция; 2 – краска, пигментированная техническим углеродом; 3 – краска, пигментированная пигментом на основе дикето-пирроло-пиррола; 4 –краска, пигментированная фталоцианиновым зеленым пигментом.

Из приведенных на рисунке 4 данных видно, что пигментирование оказывает значительное влияние на процесс растекания порошкового материала. Необходимо отметить, что, несмотря на близкие значения объемной концентрации пигментов, а для матовых покрытий практически одинаковые, сравнительно малые количества цветных пигментов, значительно и по-разному влияют на растекаемость расплавов. При этом пигментирование диоксидом титана приводит к самому значительному повышению растекаемости, в наименьшей степени усиливает текучесть наполнение фталоцианиновым зеленым пигментом и техническим углеродом.

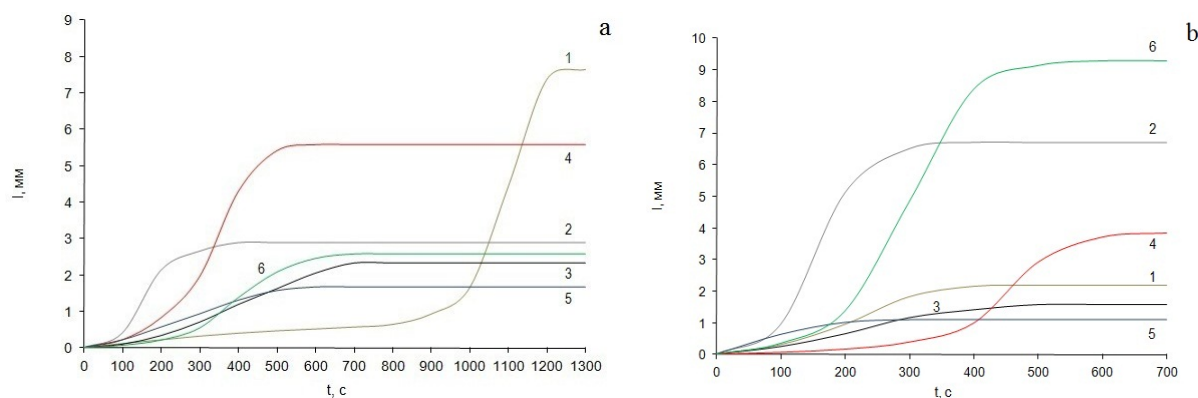


Рисунок 4 – Зависимость растекания порошковых красок для формирования гляцевых (а) и матовых (b) покрытий от времени при постоянной температуре ($75\pm 2^\circ\text{C}$): 1 – лаковая композиция; 2 – краска, пигментированная диоксидом титана; 3 – краска, пигментированная техническим углеродом; 4 – краска, пигментированная пигментом на основе дикето-пирроло-пиррола; 5 – краска, пигментированная фталоцианиновым синим пигментом; 6 – краска, пигментированная фталоцианиновым зеленым пигментом.

На растекаемость расплава порошковой краски влияет плотность частиц пигмента и наполнителя с иммобилизованным на их поверхности раствором олигомеров. Все применяемые цветные пигменты и технический углерод обладают высокой удельной поверхностью и текстурой, соответственно удерживают при растекании относительно большее количество олигомерной составляющей, что при растекании увеличивает внутреннее трение системы и снижает положительное влияние веса перемещающихся вместе с расплавом частиц дисперсной фазы с адсорбированным пленкообразователем.

В отличие глянцевых порошковых красок большую долю объемной концентрации пигмента занимает несовместимый с основной полимерной матрицей высокодисперсный эпоксидный полимер, имеющий плотность, близкую к плотности дисперсионной среды. Это в некоторой степени нивелирует влияние пигментов и наполнителя на растекание. Тем не менее, процесс растекания матовых образцов в зависимости от типа используемого пигмента ускоряется или замедляется по сравнению с непигментированным материалом. Самое заметное снижение текучести наблюдается у красной матовой порошковой краски, текучесть черной и зеленой краски сопоставима с текучестью непигментированного материала. Ускоряет процесс растекания матовых порошковых материалов наполнение диоксидом титана.

4. Влияние химических свойств поверхности частиц диоксида титана на формирование покрытий

Введение в состав полимерной матрицы пигментов оказывает существенное влияние на процесс формирования полимерного тела. Практически, все неорганические пигменты подвергаются поверхностному модифицированию, в результате которого изменяются многие технологические свойства пигментов, в том числе целенаправленно изменяется соотношение кислотных и основных центров на мозаичной поверхности их частиц. Кислотно-основной баланс поверхности пигмента неизбежно оказывает влияние на процесс формирования и свойства полимерного покрытия. Нами было проведено исследование влияния кислотно-основных свойств поверхности различных марок диоксида титана на процесс формирования порошковых полиэфир-эпоксидных и эпоксидных покрытий, на глубину превращения и густоту полимерной сетки сформированного полимерного тела. Исследования проводились с использованием четырех марок диоксида титана, различающихся поверхностной обработкой.

С использованием неводного гетерогенного потенциометрического титрования были установлены кислотно-основные свойства поверхности частиц диоксида титана разных торговых марок (Таблица 1).

Таблица 1 – Концентрация кислотных и основных центров на поверхности частиц диоксида титана

	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
$C_{\text{кисл}}$ (мкмоль/г)	256	102	119	47
$C_{\text{основ}}$ (мкмоль/г)	146	219	323	229
$C_{\text{кисл}}/C_{\text{основ}}$	1,75	0,47	0,37	0,21

В таблице 2 приведены результаты гель-золь анализа полимерных покрытий, сформированных с использованием образцов диоксида титана, различающихся

соотношением концентраций кислотных и основных центров на поверхности частиц.

Таблица 2 – Зависимость содержания гель-фракции (Г) покрытий на основе полиэфир-эпоксидных композиций от кислотно основного баланса поверхности частиц диоксида титана

Образец	$C_{\text{кисл}}/C_{\text{основ}}$	Глянцевые, Г, %	Матовые, Г, %
1	1,75	88±0,88	93±0,93
2	0,47	79±0,79	85±0,85
3	0,37	84±0,84	86±0,86
4	0,21	93±0,93	94±0,94

Из сопоставления данных по содержанию гель-фракции, молекулярных масс цепей между узлами полимерной сетки и содержанию на поверхности титана кислотных и основных центров (Таблица 3) следует, что наибольшая глубина превращения имеет место в случае значительного превышения содержания основных центров (образец 4), или при значительном превышении кислотных центров (образец 1). Это справедливо как для глянцевых, так и матовых красок. Для эпоксидных покрытий наибольшая глубина превращения также наблюдается как в случае превышения концентрации на поверхности частиц пигмента как основных, так и кислотных центров.

Таблица 3 – Молекулярные массы (ММ) цепей между узлами полимерной сетки

$C_{\text{кисл}}/C_{\text{основ}}$	ММ (глянцевые гибридные)	ММ (матовые гибридные)	ММ (эпоксидные)
1,75	770	640	380
0,47	670	880	390
0,37	850	600	400
0,21	450	310	380

Приведенные в таблице 3 данные подтверждают ранее сделанное заключение о повышении степени сшивки в случае значительного превышения концентрации основных центров на поверхности диоксида титана. А для чисто эпоксидных покрытий и в случае превышения как основных, так и кислотных центров. Параметры полимерной сетки были определены по набуханию в парах метилэтилкетона.

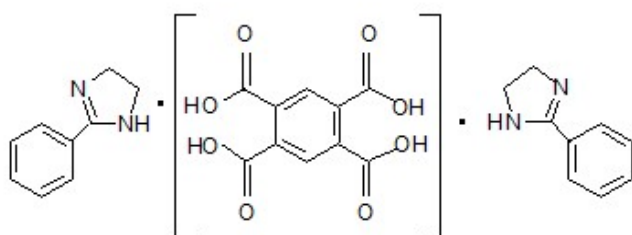
Обнаружено, что кислотно-основной баланс поверхности частиц диоксида титана практически не влияет на твердость покрытий (Таблица 4), но влияет на цветовые характеристики. Пигментированные диоксидом титана с превышением основных центров гибридные покрытия, как глянцевые, так и матовые, значительно уступают по светлоте, главным образом за счет преобладающего положительного значения координаты цвета b . Однако для эпоксидных покрытий этого не наблюдается, по всей вероятности из-за цвета эпоксидного полимера.

Таблица 4 – Твердость покрытий по Кенигу

Образец	$C_{\text{кисл}}/C_{\text{основ}}$	глянцевые	матовые	эпоксидные
1	1,75	141	121	144
2	0,47	147	126	144
3	0,37	146	129	145
4	0,21	144	124	138

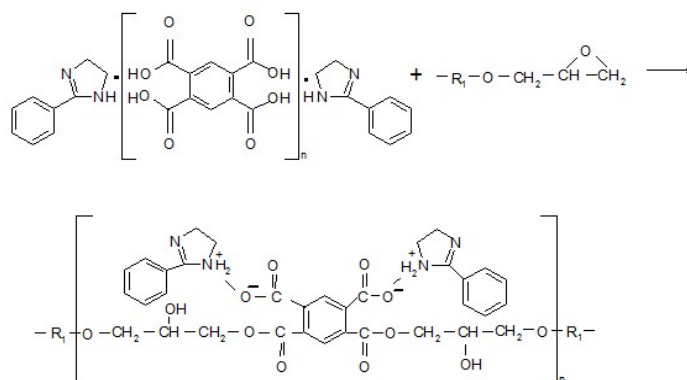
5. Влияние матирования на свойства полиэфир-эпоксидных покрытий

Известно, что полимерным компонентом в составе гибридных порошковых красок является смесь полиэфирного и эпоксидного пленкообразователей, матирующим сшивающим агентом в данном исследовании является 4,5-дигидро-2-фенил-1H-имидазол-1,2,4,5-бензотетракарбоксилат,



который выполняет функцию кислотного отвердителя по отношению к эпоксидному олигомеру.

Реакция взаимодействия матирующего агента с эпоксидным олигомером протекает по следующей схеме:



А также известно, что скорость взаимодействия карбоксильных групп сшивающего агента с эпоксидными выше, чем этих же групп полиэфира, ввиду каталитического действия имидазольного цикла, имеющего основной характер и связанного в виде соли с пиромеллитовой кислотой. Кроме этого, взаимодействие низкомолекулярной кислоты с олигомером выше из-за большей подвижности, чем звенья высокомолекулярного соединения, характеризующегося определенным кислотным числом. Матирование реализуется за счет опережающего образования сшитого матирующим агентом эпоксидного полимера, несовместимого с полиэфир-эпоксидным, образование которого происходит позднее.

Так как количество образующегося эпоксидного полимера, несовместимого с полиэфир-эпоксидным полимером зависит, прежде всего, от количества сшивающего агента, нами было проведено исследование по влиянию

матирующего агента на оптическую плотность непигментированных композиций. Оптическая плотность в этом случае определяется рассеиванием света.

На рисунке 5 показаны спектры поглощения эпоксидно-полиэфирных пленок на основе композиций с различным содержанием матирующего агента.

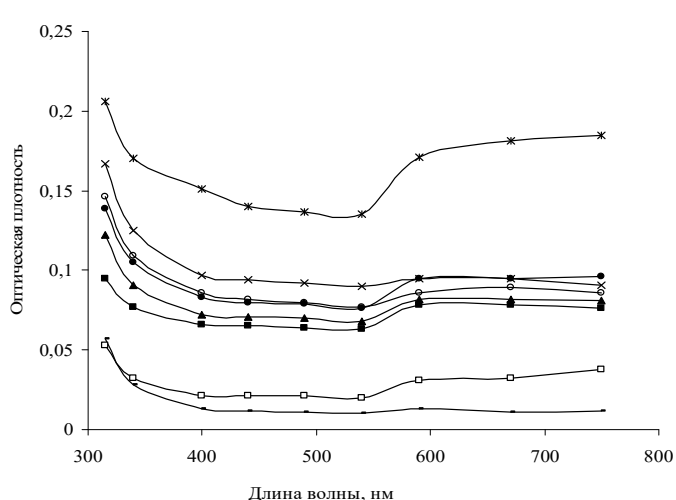


Рисунок 5 –
Спектры
поглощения
полиэфир-
эпоксидных
пленок с
различным
содержанием
матирующего
агента (от 0
до 9% по
массе)

На рисунке 6 приведены зависимости спектров поглощения эпоксидно-полиэфирных пленок от содержания матирующего агента в видимом диапазоне спектра.

Как видно из рисунков 5 и 6, введение матирующего агента практически не изменяет характер спектра поглощения, вызывая лишь гиперхромный эффект. То есть, образование фазы эпоксидного полимера не изменяет селективное поглощение полимерного тела.

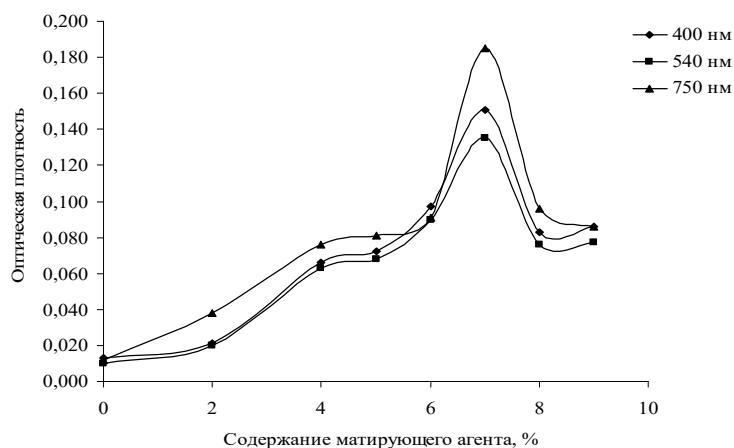


Рисунок 6 –
Влияние
содержания
матирующего
агента на
оптическую
плотность
полиэфир-
эпоксидных
пленок

Как показали ультрамикроскопические исследования (Рисунок 7), это взаимодействие приводит к появлению в полиэфир-эпоксидной матрице агрегатов несовместимого с ней полимера, причем имеющего кристаллическое строение.

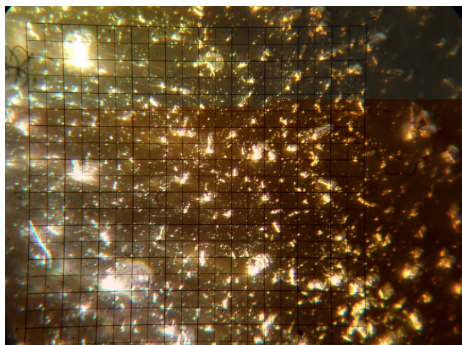


Рисунок 7 – Микрофотография полиэфир-эпоксидной пленки (содержание матирующего агента 7 %), увеличение 1000^x

На фотографии четко видны несовместившиеся с полимерной матрицей частицы эпоксидного полимера, имеющие анизодиаметрическую форму.

Кристаллический характер образующихся частиц эпоксидного полимера подтверждается микрофотографиями матовых покрытий в поляризованном свете (Рисунок 8). Рельеф поверхности формируется за счет агрегатов, состоящих из монокристаллов полиэпоксида.

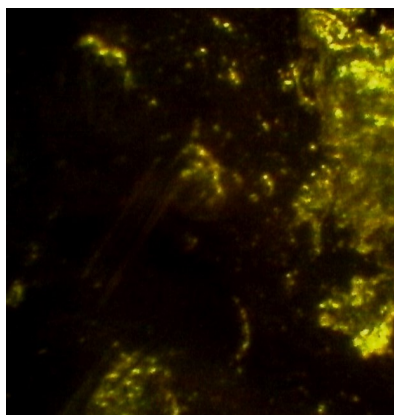
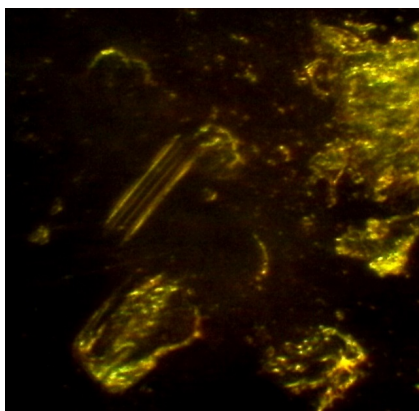


Рисунок 8 – Микрофотографии кристалла и агрегатов эпоксидного полимера в поляризованном свете, увеличение 3000^x (изменение изображения при повороте препарата)

Как и для покрытий, формирующихся из растворов или дисперсий, изменение блеска порошковых покрытий связано со значительным изменением цвета. Изменяется цветовой тон, восприятие которого наиболее заметно для человека, изменяется чистота цвета и светлота. Следует ожидать, что эти изменения будут различны для различных положений цвета в цветовом пространстве. В отличие от материалов на основе органо- или водорастворимых пленкообразователей или дисперсионных материалов, корректировка цвета должна производиться на стадии составления основной рецептуры, ввиду невозможности дальнейшей корректировки.

Для различных цветов были установлены типичные значения полного цветового различия цвета между матовыми и глянцевыми покрытиями. Для белого и синего материалов они составили +0,6 и +0,95 соответственно. А для черного, красного и зеленого от -1,1 до -1,2. Для введения корректировки с целью установления влияния изменения содержания пигмента на изменение цвета в матовых покрытиях провели серию исследований, в которых в небольших пределах менялось соотношение цветных и ахроматических пигментов (за исключением белой краски ввиду незначительности отклонения цвета), предварительный расчет был сделан на основании двухконстантной теории Гуревича-Кубелки-Мунка. Для этого вычислены значения функции Гуревича-Кубелки-Мунка для длин волн, соответствующих максимальным изменениям коэффициента отражения при матировании.

Для введения корректировки для установления влияния изменения содержания пигмента на изменение цвета в матовых покрытиях провели серию исследований, в которых в небольших пределах менялось соотношение цветных и ахроматических пигментов (за исключением белой краски ввиду незначительности отклонения цвета), предварительный расчет был сделан на основании двухконстантной теории Гуревича-Кубелки-Мунка. Для этого вычислены значения функции Гуревича-Кубелки-Мунка для длин волн, соответствующих максимальным изменениям коэффициента отражения при матировании. В результате корректировки рецептур достигнуты значения полного различия в цвете (ΔE_{LAB}) между глянцевыми и матовыми покрытиями от 0,08 до 0,45.

Необходимо также отметить, что малейшее изменение содержания органических пигментов, имеющих низкую плотность, вызывает изменение ОКП и, соответственно, изменение физико-механических свойств покрытий, которые необходимо регулировать неорганическими наполнителями с учетом истинной плотности и КОКП. При наполнении порошковых материалов даже при высоких напряжениях сдвига велико проявление кинетического и порядкового гистерезиса и учет только одной плотности пигментов и наполнителей недостаточен для сохранения постоянства физико-механических свойств полимерного композиционного покрытия.

Влияние матирующего агента на физико-механические свойства порошковых покрытий было рассмотрено (Рисунок 9) на примере белой краски, были приготовлены композиции с различным содержанием матирующего агента



Рисунок 9 – Зависимость блеска покрытий от содержания матирующего агента в белой порошковой краске

Как видно на рисунке 9, введение матирующего агента в количестве до 5 % приводит к снижению блеска, при дальнейшем увеличении его содержания блеск покрытий практически не изменяется.

Для исследования влияния матирования на формирование порошковых покрытий нами были проведены сравнительные исследования глянцевых и матовых полиэфир-эпоксидных материалов различных цветов по следующим показателям: содержанию гель-фракции в отвержденных пленках и твердости покрытий по Кенигу, по энергетическим характеристикам сформированных покрытий, по влиянию пигментов и наполнителей, а также матирующих добавок на процессы растекания и формирования порошковых покрытий. Установлено, что матовые покрытия имеют более высокую твердость, чем глянцевые (Таблица 5). С увеличением содержания матирующего агента глубина отверждения покрытий снижается (Рисунок 10). По всей вероятности, это связано с тем, что при увеличении содержания матирующего агента увеличивается доля линейного эпоксидного олигомера, который может частично растворяться в ацетоне при экстракции в аппарате Сокслета. На основании полученных данных можно сделать вывод, что матирование улучшает физико-механические свойства получаемых покрытий.

Таблица 5 – Характеристика глянцевых и матовых полиэфир-эпоксидных порошковых покрытий

Цвет покрытия	Блеск	Твердость по Кенигу
RAL 9005	14,5	127
	21,5	122
	27,5	123
	86,4	134
RAL 6005	23,4	127
	27,0	130
	96,6	148
RAL 9016	24,8	125
	100	144
RAL 5002	11,3	127
	18,0	128
	100	149
RAL 3000	29	126
	100	145
Лак	39	141
	100	157

Показания твердости матовых покрытий отличаются от показателей твердости глянцевых покрытий из-за различия в текстуре поверхности покрытия, что обусловлено принципом измерения этого метода.

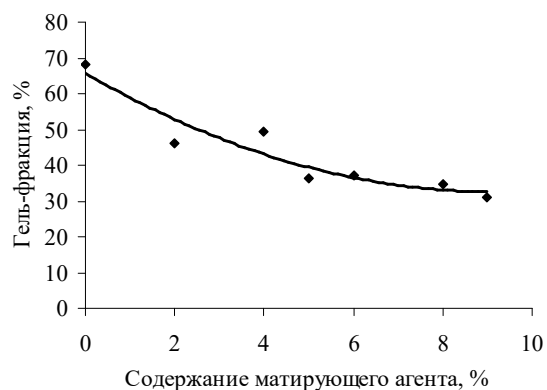


Рисунок 10 – Зависимость глубины отверждения эпоксидно-полиэфирных пленок от содержания матирующего агента

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследована кинетика растекания компонентов порошковых материалов и их смесей. Установлено, что скорость растекания смесей эпоксидного олигомера и полиэфира при постоянной температуре выше скоростей растекания входящих в нее компонентов, что связано с растворимостью эпоксидной смолы в полиэфире.
2. Изучено влияние пигментирования на растекаемость расплавов порошковых красок. Для глянцевых порошковых красок пигментирование приводит к повышению скорости растекания порошкового материала. Плотность пигмента, превышающая плотность полимерной матрицы приводит к ускорению растекания за счет увеличения напряжения сдвига при той же толщине слоя расплавленной краски и той же вязкости.
3. Процесс растекания матовых образцов, дополнительно содержащих в качестве дисперсной фазы несовместимый с эпоксидно-полиэфирной матрицей эпоксидный полимер, в зависимости от типа используемого пигмента ускоряется или замедляется по сравнению с непигментированным материалом.
4. Наибольшее снижение скорости растекания наблюдается у матовой порошковой краски, наполненной пигментом на основе дикето-пирроло-пиррола. Наполнение краски техническим углеродом и фталоцианиновым синим пигментом дает сопоставимую с непигментированным материалом скорость растекания. Ускоряет процесс растекания матовых порошковых материалов наполнение диоксидом титана. Ускорение растекания как глянцевых, так и матовых красок при пигментировании диоксидом титана связано с его высокой плотностью, что обеспечивает более высокое напряжение сдвига. Снижение скорости растекания при пигментировании пигментами с низкой плотностью связано со структурированием расплава.
5. В результате оценки содержания гель-фракции, молекулярных масс цепей между узлами полимерной сетки и содержания на поверхности частиц диоксида титана кислотных и основных центров показано, что наибольшая глубина превращения имеет место в случае значительного превышения содержания основных центров ($C_{\text{кисл}}/C_{\text{основ}}=0,21$) или при значительном превышении содержания кислотных центров ($C_{\text{кисл}}/C_{\text{основ}}=1,75$), что связано кислотным и основным катализом сшивки. Это справедливо как для глянцевых, так и матовых красок.
6. Установлено влияние количества матирующего агента (4,5-дигидро-2-фенил-1Н-имидазол-1,2,4,5-бензентетракарбоксилата) на оптическую плотность непигментированных полимерных покрытий, определяющуюся рассеянием света на частицах образующегося эпоксидного полимера (кристаллах и агрегатах), несовместимого с эпоксидно-полиэфирной матрицей. На основании оптических и физико-механических исследований покрытий рекомендовано содержание матирующего сшивающего агента равное 5% по массе.
7. Матирование гибридных порошковых материалов за счет несовместимости компонентов полимерной матрицы значительно влияет на цвет покрытий. Изменение оптических свойств связано с гиперхромным эффектом. Для корректировки оптических свойств при переходе от глянцевых покрытий к матовым установлена необходимость использования изомерной системы корректировки цвета, учитывающей концентрацию всех пигментов в порошковых материалах. В результате корректировки достигаются значения полного различия в цвете (ΔE_{LAB}) между глянцевыми и матовыми покрытиями от 0,08 до 0,45.
8. Разработаны матовые покрытия, сформированные из порошковых материалов, с заданными требованиями по блеску и физико-механическим свойствам. Результаты

исследований использованы ООО «НПП Ярославским заводом порошковых красок» в серийном производстве эпоксидных и эпоксидно-полиэфирных порошковых материалов.

Результаты проведенных исследований могут являться основой для дальнейшей разработки и совершенствования свойств порошковых покрытий с пониженной отражательной способностью.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Kotova, D.S., Indeikin, E.A. Influence of matting on the colour of powder epoxy-polyester coatings// Russian Coatings J. - 2015. - ECS special edition. - p. 28-31.
2. Котова, Д.С., Захарова, Н.А., Индейкин, Е.А. Влияние матирования на оптические свойства порошковых эпокси-полиэфирных покрытий// Известия ВолГТУ. - 2015. - №7 (164). - с. 80-82.
3. Котова, Д.С. Актуальные направления развития рынка порошковых материалов под требования нефтегазовой отрасли// Территория «НЕФТЕГАЗ». - 2016. - № 4.- с. 64-66.
4. Kotova, D.S., Indeikin, E.A. Wie das saure-baseverhältnis auf titandioxidteilchen epoxy-polyester und epoxybeschichtungen beeinflusst, zeigen verschiedene untersuchungen. //Farbe und lack. - 2017.- № 123.-p. 96-99.
5. Котова, Д.С., Индейкин, Е.А. Растекаемость расплавов эпоксидно-полиэфирных порошковых красок// Лакокрасочные материалы и их применение. - 2018. - №4. - с. 20-23.
6. Котова, Д.С., Индейкин, Е.А. Перспективы применения порошковых лакокрасочных материалов в народном хозяйстве// Тезисы докладов. Шестьдесят третья региональная научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием, посвященная 1000-летию Ярославля /. - Ярославль. – 2010. - Ч. 1. - с. 81.
7. Котова, Д.С., Бакумова, Е.В., Индейкин, Е.А. Влияние матирования на оптические свойства покрытий, сформированных из порошковых материалов// Тезисы докладов. Шестьдесят четвертая региональная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и магистрантов высших учебных заведений с международным участием /. - Ярославль. - 2011. - Ч. 1. - с. 93.
8. Котова, Д.С., Индейкин, Е.А. Оптические свойства матовых эпоксидно-полиэфирных покрытий, сформированных из порошковых материалов// Тезисы докладов. Шестьдесят пятая всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и магистрантов высших учебных заведений с международным участием. - Ярославль. - 2012. - Ч. 1. - с. 111.
9. Захарова, Н.А., Котова, Д.С., Индейкин, Е.А. Влияние пигментирования на формирование эпоксидно-полиэфирных покрытий// Тезисы докладов. Шестьдесят шестая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием/. - Ярославль. - 2013. - Ч. 1. - с. 93.
10. Котова, Д.С., Захарова, Н.А., Индейкин, Е.А. Влияние пигментирования и матирования на свойства эпоксидно-полиэфирных порошковых композиций// Тезисы докладов. XI международная конференция по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2013»/. - Черноголовка-Ярославль. - 2013. - т. 2. - с. 189.

11. Котова, Д.С., Захарова, Н.А., Индейкин, Е.А. Влияние матирования на отверждение и физико-химические свойства эпокси-полиэфирных композиций // Тезисы докладов. 9-ая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах»/. - Санкт-Петербург, ИВС РАН. - 2013. - с. 63.
12. Котова, Д.С., Захарова, Н.А., Индейкин, Е.А. Влияние матирования эпоксидно-полиэфирных композиций на реологические свойства их расплавов// Тезисы докладов. Шестая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2014»/.- Москва. - 2014. - т. 2. - ч. 2. - с. 804.
13. Котова, Д.С., Индейкин, Е.А. Влияние матирования эпоксидно-полиэфирных композиций на реологические свойства их расплавов// Тезисы докладов. Шестидесят седьмая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием/. - Ярославль. - 2014. - Ч. 1. - с. 100.
14. Kotova, D.S., Indeikin, E.A. Influence of matting on the properties of powder epoxy-polyester coatings// In book “European technical coatings congress 2014”/. - Cologne, Germany. - 2014. - p. 97-98.
15. Котова, Д.С., Захарова, Н.А., Уткина, М.С., Индейкин, Е.А. Матирование порошковых гибридных полимерных покрытий// Тезисы докладов. Шестидесят восьмая техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием/. - Ярославль. - 2015. - Электронное издание. - с. 244 – 247.
16. Котова, Д.С., Захарова, Н.А., Индейкин, Е.А. Влияние матировании на оптические свойства порошковых эпокси-полиэфирных композиций// Тезисы докладов. V Международная конференция-школа по химии и физикохимии олигомеров/. - Москва-Черноголовка-Волгоград. - 2015. - с. 149.
17. Kotova, D.S., Indeikin, E.A. Matting of powder epoxy-polyester coatings// In book “Modern problems of polymer science” 11th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists/. - Saint-Petersburg. - 2015. - p. 109.
18. Котова Д.С. Международный и отечественный опыт применения покрытий Scotchkote™. Современные решения 3М для антикоррозионной защиты внутренней поверхности труб / Д.С. Котова // Инженерная практика. – 2020.–№ 11-12.– с. 40-42
19. Котова Д.С. Современные решения Ярославского завода порошковых красок для антикоррозионной защиты внутренней поверхности труб/ Д.С. Котова // Инженерная практика. – 2021.–№ 11-12.– с. 23-25