

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Ярославский государственный технический университет»

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
Кандидат химических наук,
профессор Индейкин Евгений Агубекирович

Ярославль – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 Литературный обзор	10
1.1 Порошковые лакокрасочные материалы	10
1.2 Эпоксидные и эпоксидно-полиэфирные порошковые материалы	18
1.3 Технологии получения порошковых красок	26
1.4 Технология получения покрытий на основе порошковых красок	30
1.5 Оптические свойства покрытий на основе порошковых красок	42
2 Объекты и методы исследования	45
2.1 Объекты исследования	45
2.2 Методы исследования	52
2.2.1 Получение порошковых красок	52
2.2.2 Определение растекания порошковых красок	55
2.2.3 Нанесение порошковых покрытий	57
2.2.4 Определение физико-механических свойств отвержденных покрытий	58
2.2.5 Определение оптических свойств отвержденных покрытий	59
2.2.6 Измерение твердости отвержденных покрытий	61
2.2.7 Определение температуры стеклования порошковых композиций методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК)	64
2.2.8 Определение температуры стеклования порошковых композиций методом термомеханического анализа	65
2.2.9 Оценка дисперсионной и полярной составляющих поверхностной энергии твердого тела	66

2.2.10	Определение содержания в пленке гель-золь фракции	67
2.2.11	Расчет параметров сетки полимера по степени набухания	69
2.2.12	Определение массовой доли эпоксидных групп	71
2.2.13	Определение кислотно-основных свойств поверхности пигмента	72
3	Результаты и их обсуждение	75
3.1	Влияние состава порошковых композиций на растекание расплава порошковых красок	75
3.2	Влияние химических свойств поверхности частиц диоксида титана на формирование покрытий	98
3.2.1	Определение кислотно-основных свойств поверхности частиц диоксида титана разных марок	99
3.2.2	Влияние химических свойств поверхности частиц диоксида титана на отверждение и оптические свойства эпоксидных и гибридных композиций	102
3.3	Влияние матирования на свойства гибридных покрытий	106
3.3.1	Влияние матирования на оптические свойства полиэфир-эпоксидных покрытий	106
3.3.2	Влияние матирования на физико-механические свойства полиэфир-эпоксидных покрытий	122
3.3.3	Влияние матирования на содержание гель-фракции в полиэфир-эпоксидных покрытиях и их твердость	124
3.3.4	Влияние матирования на энергетические характеристики поверхности	128
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	130
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	132
	ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Акт № 17 от 17 июня 2017 года	

ВВЕДЕНИЕ

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 глянцевых 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 их 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 гляцевых покрытий к матовым установлена необходимость использования изомерной системы корректировки цвета, учитывающей концентрацию всех пигментов в порошковых материалах, а не бином, несмотря на параллельное смещение спектров при матировании по оси коэффициентов отражения.

- Усовершенствована методика оценки кислотно-основных свойств поверхности пигментов и наполнителей и проведена количественная оценка этих свойств для образцов диоксида титана различных марок.

- Корректировка рецептов в соответствии с результатами исследований проведена ООО «НПП Ярославский завод порошковых красок» в серийном производстве эпоксидных и 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 плотность 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 межотраслевой конференции «Антикоррозионная Защита-2016» (Москва, 2016); Европейских технических лакокрасочных конгрессах «ЕТСС-2014 и ЕТСС-2016» (Кельн, Германия, 2014, Бирмингем, Великобритания, 2016), I и II международной научно-технической конференции «Трубопроводный транспорт. Теория и практика» (Москва, 2016, 2017).

Основное содержание диссертации опубликовано в 18 печатных работах, в том числе 5 статей в журналах, реферируемых ВАК, 2 статьи в материалах международных конференций.

1 Литературный обзор

1.1 Порошковые лакокрасочные материалы

В настоящее время лакокрасочные покрытия – основное средство защиты и отделки объектов, предметов и изделий разного назначения. Лакокрасочная промышленность выпускает обширный ассортимент лакокрасочных материалов (лаки, эмали, краски, грунтовки, шпатлевки, различные вспомогательные материалы), которые находят широкое применение в строительстве, транспорте, быту [1].

Недостатками традиционных (жидких) лакокрасочных материалов являются:

- наличие в их составе растворителей (требуется энергия на испарение растворителей, повышаются расходы на вентиляцию, эмиссия летучих органических соединений при отверждении покрытий загрязняет окружающую среду токсичными веществами)
- необходимость подготовки жидкого материала к применению: смешения, разбавления, перемешивания, контроля вязкости
- необходимость нанесения нескольких слоев, что делает производственный цикл более долгим
- сложная утилизация отходов, ввиду содержания в составе некоторых красок экологически небезопасных растворителей

Возникновение технологии порошкового окрашивания – результат длительного развития и эволюции методов, связанных с нанесением жидких лакокрасочных материалов и напылением металлов. Его становлению способствовали все возрастающие требования по охране окружающей среды, экономические соображения, стремление к повышению качества покрытий [2]. Страны Европы ужесточили химическое законодательство принятием 1 июня 2007 г. регламента REACH (Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals), регулирующего производство и оборот всех химических веществ, включая их обязательную регистрацию [3]. В России 24 июня 1998 г. принят Федеральный закон от № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления». Согласно этому закону, определяются основные

принципы государственной политики в области обращения с отходами с целью принятия мер по уменьшению количества отходов [4]. Использование порошковых материалов является практически безотходной технологией, поскольку возможно повторное использование не осевшего на изделие порошка. Отходы производства и потребления – это остатки сырья, иных изделий или продуктов, которые образовались в процессе производства или потребления, а также продукция, утратившая свои потребительские свойства [5,6].

Порошковые краски позволяют получать покрытия, обладающие высокими физико-механическими, защитными и декоративными свойствами. Технология производства позволяет обеспечить широкую цветовую гамму получаемых покрытий, а также придать им разнообразные визуальные эффекты и различную степень блеска. Спектр применения порошковых материалов очень широк: от окраски автомобилей, деталей бытовой техники, станков, до окраски изделий из стекла, керамики и древесины [7-10].

Активное развитие рынка порошковых лакокрасочных материалов относят к середине 1980-х гг. В 2001 году этот рынок оценивался в 3,5 млрд. долларов, а в 2006 г. достиг 4,547 млрд. долл., по данным Chemark Consulting Group [11]. Мировой объем выпуска порошковых материалов в 2005 г. составлял 1696 т, а в 2010 г. – 1785 т. В этот период рынок в среднем увеличивался на 4,5-5% в год, что превышало рост жидких ЛКМ [12]. В Западной Европе и США ежегодный рост составлял 3,5 %, в Азии 8,2-10 %, а в Китае даже превышал 12 % [13].

В России окраска порошковыми материалами еще не имеет того масштаба распространения, который существует в мире уже долгое время. Технология порошкового окрашивания с каждым годом внедряется во все новые области, что влечет за собой постоянный рост их потребления. Более 70% от общего объема рынка порошковых материалов в России на 2010 год составляет потребность металлообрабатывающей промышленности, около 15 % занимает окраска бытовой техники и мебели, около 9 % – трубная промышленность [14].

На 2006 год в России действовало шесть заводов, которые производят порошковые краски, на данный момент их количество значительно возросло. Ос-

новные производители отечественных порошковых материалов в настоящее время: ОАО «Акзо Нобель» (г. Орехово-Зуево, Московская область), ООО НПП «Ярославский завод порошковых красок» (г. Ярославль), ООО «Текнос Охтэк» (г. Санкт-Петербург, бывший «Охтинский завод порошковых красок»), «Гатчинский завод порошковых красок» (Ленинградская область), АО «ЗМ Россия» (г. Волоколамск, Московская область). Есть производственные предприятия в Уфе, Рязани, Санкт-Петербурге [15]. Материалы российского производства имеют свои особенности. Основным преимуществом производства порошковых материалов, производимых в России, является тесный контакт с конечным потребителем, что выражается в качественном техническом обслуживании, возможности доработки рецептуры под особенности оборудования потребителя краски. В практических условиях нередко возникает возможность улучшения технологических свойств порошковых красок — сыпучести, способности к электроосаждению, а также регулирования реологических показателей с целью снижения дефектности покрытий [16].

Порошковые лакокрасочные материалы, являющиеся исходными продуктами для получения покрытий - многокомпонентные системы, состоящие из твёрдых частиц (пленкообразователей с пигментами и наполнителями, различными функциональными добавками) и разделяющей их дисперсионной среды – воздуха. Они могут быть непигментированными – лаками, и пигментированными – красками. Наибольшее применение имеют краски, образующие непрозрачные (кроющие) покрытия различных цветов. Лаки используют там, где цвет покрытия не имеет существенного значения или по условиям эксплуатации необходимо, чтобы покрытие не закрывало фактуру покрываемой поверхности, например при окрашивании мебельных изделий, лакировании проводов, некоторых видов пластмасс и т. д.

Близкие к жидким краскам по составу (по сухому остатку) и назначению, порошковые лакокрасочные материалы, однако, существенно отличаются от них по свойствам. Если традиционные жидкие краски – растворы и дисперсии – типичные жидкие тела, то порошковые относятся к группе твёрдых (порошковых)

тел. В порошковых красках в качестве дисперсионной среды выступает воздух, а не растворитель или вода, как это имеет место в жидких лакокрасочных материалах. Поэтому порошковые краски условно относят к материалам со 100 % - м содержанием нелетучих. Облегчается хранение и транспортировка таких красок; для них не требуется герметичной жёсткой тары [17].

Все промышленные порошковые краски – полидисперсные системы. Они имеют, как правило, большой разброс по размеру частиц, лежащий в пределах от 5 – 10 до 60 – 100 мкм (при сухом просеве) – для красок, наносимых электростатическим распылением, и от 5 – 10 до 250 – 350 мкм – для красок, наносимых в кипящем слое. Краски должны быть однородными по цвету и составу, сыпучими (угол естественного откоса свободно насыпанного порошка – не более 40°), не гигроскопичными; температура стеклования материала – не менее 50 °С. Порошковая краска должна обладать физической и химической стабильностью и неизменностью состава при хранении и использовании. Насыпная плотность материала в зависимости от типа пленкообразователя и пигментов существенно различается; для красок на основе полиолефинов она составляет 0,2 – 0,4, эпоксидных олигомеров – 0,5 – 0,7, полифторолефинов – 0,6 – 0,8 г/см³ [18].

Существуют две группы порошковых лакокрасочных материалов: термопластичные и термореактивные. Первые образуют покрытия без химических превращений, в основном за счет сплавления частиц и охлаждения расплавов. Получаемые из них пленки обратимы – термопластичны и нередко растворимы. Материалы второй группы формируют покрытия в результате сплавления частиц и последующих химических превращений. Такие покрытия необратимы – неплавки и нерастворимы. По объему производства и применения преобладают материалы второй группы, они составляют более 85 % [19].

1.1.1 Термопластичные краски

Исходными материалами для получения этого вида красок служат промышленные полимеры – полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, поливинилбутираль, полиамиды, пентапласт, фторопласты. Другие компоненты этих красок – пигменты, наполнители, нередко пластификаторы, стабилизаторы, добавки – выполняют роль вспомогательных компонентов. Термопластичные краски, в отличие от термореактивных, получают путём сухого механического смешения компонентов в форме порошков. Они имеют относительно большой размер частиц (могут присутствовать фракции до 250 – 300 мкм); соответственно, получаемые покрытия имеют большую толщину (150 – 300 мкм и более). По внешнему виду они уступают покрытиям из термореактивных красок, поэтому выполняют преимущественно защитную функцию.

Защитные свойства таких покрытий, особенно изготавливаемых на основе химически стойких кристаллических полимеров, достаточно высоки. Это делает их незаменимыми в ряде отраслей промышленности, например в химическом машиностроении, производстве пищевых продуктов, при защите труб и др. Благодаря низкой стоимости ряда полимеров (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид) получаемые из них покрытия считаются наиболее дешевыми, несмотря на значительную толщину [20].

В СССР активно велось исследование и разработка порошковых композиций и покрытий на основе сополимеров этилена с винилацетатом [21], на основе поливинилфторида [22] и на основе поливинилбутираля [23].

На основе термопластичных пленкообразователей возможно получение покрытий: покрытия на основе полиолефинов (полиэтилена, полипропилена), поливинилбутираля, поливинилхлорида, фторопластов (политрифторхлорэтилен, поливинилиденфторид, поливинилфторид), сополимеры тетрафторэтилена с гексафторпропиленом.

Покрытия из полиолефинов выполняют преимущественно защитную функцию. Полиэтиленовыми красками покрывают различные изделия из проволоки, корпуса вентиляторов, режущий металлический инструмент, гальванические под-

вески, кронштейны. Благодаря повышенной теплостойкости покрытия из полипропилена применяют для защиты частей стиральных и посудомоечных машин, металлической мебели, различных деталей промышленного оборудования.

Поливинилбутиральные покрытия применяются как защитно-декоративные, электроизоляционные, бензо- и абразивостойкие для эксплуатации внутри помещений и в различных климатических зонах. В строительной индустрии цветные поливинилбутиральные краски применяются для защитно-декоративной отделки кирпича и строительных конструкций, цементосодержащие составы – для защиты металлической арматуры в тонкостенных армированных цементных конструкциях.

Обычно в состав поливинилхлоридных композиций наряду с полимером (или смесью полимеров разных марок) входят пластификаторы, стабилизаторы, пигменты, наполнители, лубриканты и вторичные добавки. Роль лубрикантов выполняют высшие спирты, эфиры глицерина, стеариновая кислота, сульфонат кальция, и другие вещества, вводимые в количестве 1-3%. С целью улучшения сыпучести пластифицированных порошков вводят вторичные добавки – минеральные и органические высокодисперсные вещества: мел, двуокись титана, сажу.

Фторопластовые покрытия уникальны по свойствам, особенно по химической стойкости. При испытании покрытий в атмосферных условиях тропического климата в течение 6 месяцев отмечены частичная потеря блеска и небольшое ухудшение механических показателей, защитные свойства полностью сохраняются. Фторопластовые покрытия нашли широкое применение в промышленности как защитные и электроизоляционные. Они используются для защиты оборудования пищевой и химической промышленности.

1.1.2 Термореактивные краски

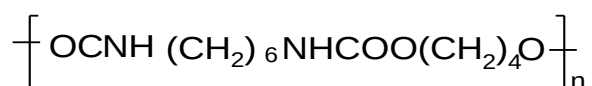
Материалы этой группы изготавливают на основе олигомеров; они позволяют получать тонкие покрытия (30 – 60 мкм), что определило их высокую конкурентоспособность в сравнении с покрытиями из жидких красок. Наибольшее применение имеют эпоксидные, эпоксидно-полиэфирные (гибридные) и поли-

эфирные краски. В меньшей степени используют (по причине повышенной стоимости) полиуретановые и полиакрилатные материалы [18].

Для получения полиэфирных покрытий применяются главным образом насыщенные полиэферы, являющиеся продуктами взаимодействия многоатомных спиртов (этиленгликоль, диэтиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, гександиол, глицерин) с многоосновными кислотами (терефталевая и ее комбинации с ортофталевой, тримеллитовая, пиромеллитовая) и имеющие температуру размягчения 70-120 °С. В качестве отвердителей используют триглицидилизоцианурат или β-гидроксиалкиламид [24, 25].

Покрытия из полиуретанов отличаются от других покрытий исключительной адгезией, хорошим сочетанием механических свойств – гибкости, твердости и стойкости к абразивному износу.

Примером такого полимера может служить полиуретан:



Разработка термоотверждающихся полиэфирных и полиуретановых составов потребовала соответствующих типов отвердителей. В соответствии с характером функциональных групп (гидроксильные и карбоксильные) основного пленкообразователя нашли применение в качестве отверждающих добавок многоосновные кислоты и ангидриды кислот, блокированные изоцианаты, олигомеры, содержащие карбоксильные, гидроксильные, эпоксидные и другие группы.

Отвердителями полиуретановых составов служат в основном блокированные изоцианаты. Их комбинирование с гидроксилсодержащими пленкообразователями (полиэфирами, эпоксидными олигомерами, полиакрилатами) позволяют получать стабильные при хранении композиции, способные быстро отверждаться при температурах выше температур деблокирования изоцианатов [26].

1.1.3 Свойства порошковых лакокрасочных материалов

Быстрый рост объема производства и потребления порошковых красок привел к тому, что стандартизация требований к порошковым материалам началась сразу на международном уровне, опережая по качеству и количеству международных стандартов национальные комплексы стандартов [27].

Качество порошковых лаков и красок оценивают по физико-химическим и технологическим показателям.

К физико-химическим показателям относятся дисперсионный состав, сыпучесть, насыпная плотность, к технологическим – способность к псевдооживлению и электризации, время гелеобразования, растекаемость, температура и продолжительность пленкообразования [18].

1) Дисперсионный состав

Все промышленные краски полидисперсны; размер их частиц во многом определяет выбор способа нанесения красок на поверхность; порошки с диаметром частиц до 100 мкм наносят электростатическим распылением или в «облаке» заряженных частиц, из грубодисперсных порошков, которые меньше слеживаются и легче псевдооживляются, покрытия получают в аппаратах кипящего слоя. Более грубодисперсные порошки образуют более толстые покрытия, соответственно, расход материала выше.

Важное значение имеет дисперсность красок. Полидисперсные порошки склонны к сепарации и пылению при переводе их в аэрозольное состояние. Присутствие крупных частиц и агрегатов служит причиной дефектов покрытия: «шагрени» (волнистость) и кратеров [28, 29].

2) Сыпучесть

Сыпучесть – свойство порошка перемещаться в свободном потоке. Материалы с хорошей сыпучестью могут легко пересыпаться и транспортироваться посредством воздуха [2] Сыпучесть зависит от температуры стеклования пленкообразователя, дисперсности порошков, степени изометричности их частиц, влажности и температуры. Она может быть улучшена введением в краску целевых добавок, например, аэросила [26].

3) Насыпная плотность

Насыпная плотность – это массовая и объемная характеристика порошковых красок. Нормой насыпной плотности, установленной для промышленных порошковых красок, допускается от 200 до 800 кг/ м³ [18].

4) Способность к псевдооживлению и электризации

Способность к псевдооживлению и электризации – технологические показатели порошковых красок, определяющие их пригодность для нанесения в состоянии аэрозоля. На псевдооживление порошков влияют многие факторы: форма и размер частиц, влажность, давление подаваемого воздуха.

Способность порошковых красок заряжаться в поле высокого напряжения и осаждаться на изделиях зависит в равной степени как от типа краски (определяющее влияние оказывают электрические свойства материала частиц – удельное объемное сопротивление и диэлектрическая постоянная), так и аппаратуры (тип краскораспылителя, способ зарядки частиц, качество заземления) [18].

5) Время гелеобразования – один из показателей характеристики реакционной способности термореактивных красок. Это время в секундах при определенной температуре, необходимое для расплавления термореактивной краски и доведения расплава до такого состояния, при котором он теряет свою подвижность в результате отверждения материала [2].

6) Растекаемость порошкового материала определяется реологическими свойствами расплавленного покрытия из термоотверждающейся порошковой краски. Растекаемость оценивается по следу расплава спрессованного порошка на наклонной плоскости. Порошковые покрытия с большей растекаемостью обеспечивают получение более гладких покрытий [2].

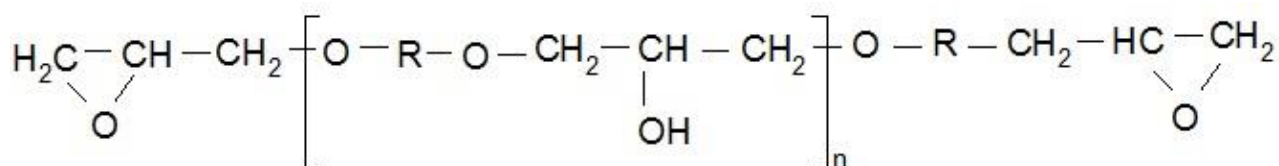
1.2 Эпоксидные и эпоксидно-полиэфирные порошковые материалы

1.2.1 Эпоксидные порошковые краски

Главные области применения эпоксидных порошковых красок – электрическая изоляция и защита от коррозии [30,31]. Порошковые материалы в качестве антикоррозионных покрытий трубопроводов стали применяться более 40 лет

назад. Эпоксидные системы занимают лидирующее положение благодаря ряду преимуществ: высокой адгезионной прочности, ударной прочности, химической стойкости [32].

Для производства порошковых красок применяют в основном диановые олигомеры с молекулярной массой 1400-2500. В общем виде они отвечают формуле:

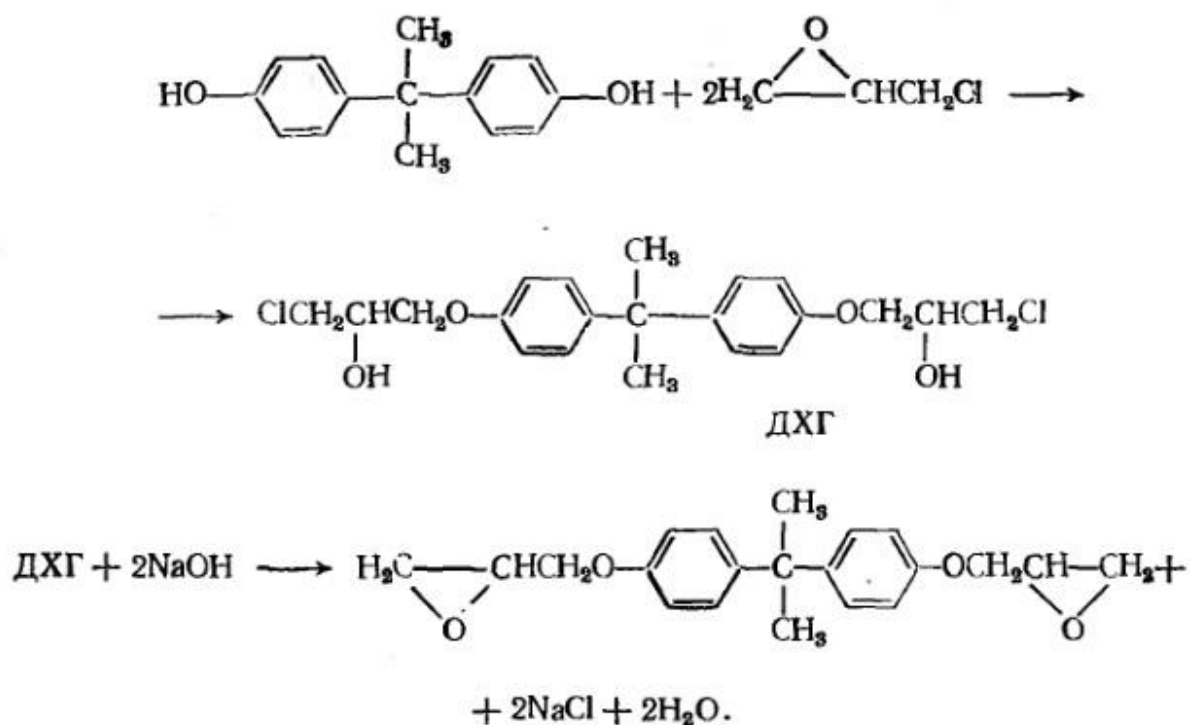


Где R – арильный радикал.

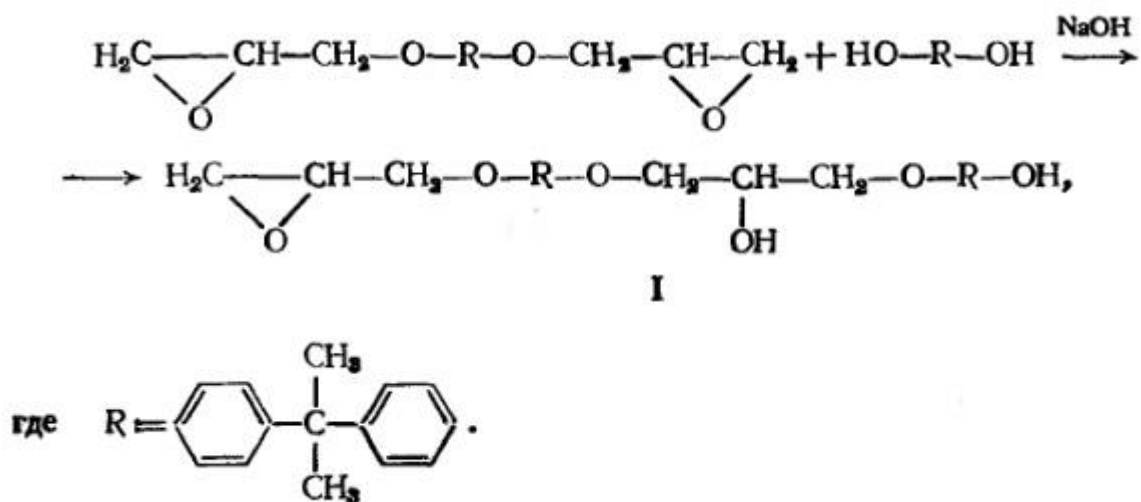
Исходным сырьем для получения диановых эпоксидных олигомеров служит 4,4'-дигидроксифенилпропан (диан), кристаллический продукт с температурой плавления 155 °С и эпихлоргидрин (1,2-эпоксиз-хлорпропан) – жидкость, не смешивающаяся с водой, температура кипения 115-116°С.

Промышленный способ получения эпоксидных диановых олигомеров заключается в реакции эпихлоргидрина с 4,4'-дигидроксифенилпропаном с последующим дегидрохлорированием образующихся хлоргидриновых эфиров. Реакция проводится в присутствии гидроксида натрия, играющего роль катализатора и дегидрохлорирующего агента [33,34].

Для получения первого члена гомологического ряда с n=0 (диглицидиловый эфир диана) необходим более чем десятикратный избыток эпихлоргидрина. Реакция протекает в две стадии: вначале происходит образование дигидрированного эфира диана (ДХГ), а затем – его дегидрохлорирование:



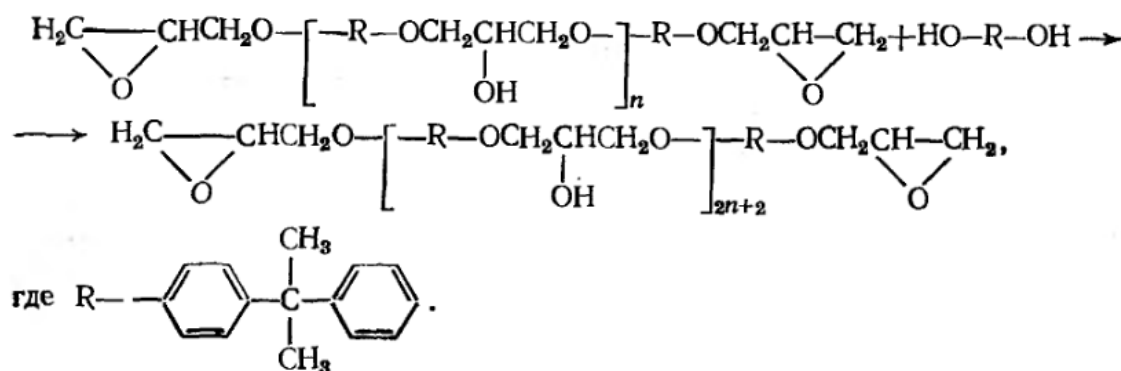
При уменьшении количеств эпихлоргидрина молекулярная масса олигомера увеличивается. Глицидиловые эфиры 4,4'-дигидроксифенилпропана благодаря наличию эпоксидных групп способны реагировать с фенольным компонентом с увеличением длины цепи:



Таким образом, принципиальная схема синтеза диановых эпоксидных олигомеров представляет собой последовательное чередование реакций присоединения эпоксидной группы к фенольному компоненту и регенерирования эпоксидной группы при дегидрохлорировании.

Синтез высокомолекулярных эпоксидных олигомеров проводится гетерофазно в водно-органической среде с добавкой или без добавки органического растворителя. Молекулярная масса полученного олигомера зависит от соотношения исходных реагентов и состава органической фазы.

Эпоксидные олигомеры получают также при взаимодействии низкомолекулярных олигомеров с дигидроксифенилпропаном по схеме:



Этот процесс обычно проводят в расплаве при температурах 160-210 °С, часто в присутствии катализатора – третичных аминов. Этот способ получения диановых эпоксидных олигомеров называется методом сплавления. Олигомеры, полученные методом сплавления, характеризуются более широким молекулярно-массовым распределением, чем олигомеры, синтезированные из эпихлоргидрина и дигидроксифенилпропана [35].

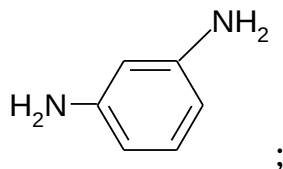
Условия получения и свойства эпоксидных порошковых композиций и покрытий определяются не только применяемым эпоксидным олигомером, но и природой отвердителя [36]. При неправильном выборе отвердителя возможны крайние случаи: нестабильность композиции – при слишком большой ее реакционной способности – и плохое качество покрытий из-за неполного отверждения – при слишком низкой.

Практическое применение в качестве отвердителей порошковых эпоксидных красок получили: цианамиды (дициандиамид и различные его производные), ароматические амины, комплексные соединения аминов с трифторидом бора, блокированные изоцианаты, ангидриды многоосновных кислот, дигидразиды,

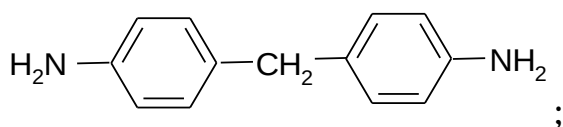
а также различные продукты, содержащие активные функциональные группы (феноло-, мочевино- или меламиноформальдегидные смолы, полиамиды) [37].

Среди аминных отвердителей для эпоксидных порошковых композиций следует отметить ароматические амины:

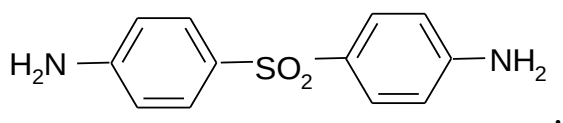
м-фенилендиамин –



4,4'-диаминодифенилметан –



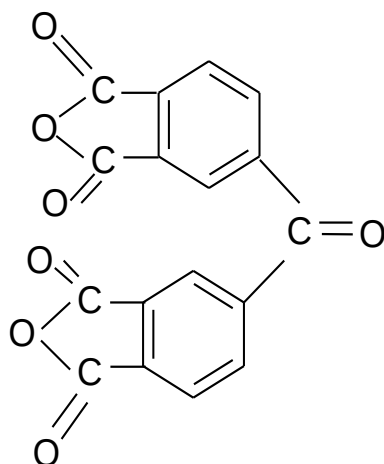
4,4'-диаминодифенилсульфон –



С их применением отверждение эпоксиолигомеров протекает при относительно низких температурах (80-160 °С), а получаемые покрытия имеют хорошие механические, химические и диэлектрические свойства.

Важную группу отвердителей порошковых материалов представляют многоосновные кислоты и ангидриды кислот. Органические кислоты (адипиновая) и ангидриды кислот (малеиновый, фталевый) активно взаимодействуют с эпоксиполимерами при 150 °С и выше и дают покрытия с большим содержанием нерастворимого полимера. Недостатком этих отвердителей является сравнительно высокая реакционная способность, которая приводит к низкой стабильности композиций, а также жесткость (малая эластичность) пленок, особенно ангидридного отверждения.

Более стабильные и быстро отверждаемые при высоких температурах композиции получают при применении в качестве отвердителя следующего диангидрида:



Покрытия, полученные с применением ангидридов и отвержденные при 200 °С в течение 20 мин, отличаются повышенным гляncем, хорошей адгезией, механической прочностью и химической стойкостью [26].

Для повышения адгезии, улучшения механических и других свойств покрытий в состав эпоксидных порошковых красок возможно введение добавок других полимеров, таких как полиэтилен, поливинилбутираль, акрилаты, полиэферы и полиуретаны [30].

Разработке порошковых эпоксидных красок с повышенным эксплуатационными свойствами покрытий способствует ужесточение требований нефтегазовой отрасли к антикоррозионным лакокрасочным материалам [38]. Внедрение новых систем покрытий позволяет оптимизировать выбор защитного покрытия под определенные условия эксплуатации [31].

Износостойкие покрытия применяют для защиты покрытий от эрозионного разрушения. Абразивную и гидроабразивную эрозию вызывают мелкие твердые частицы, взвешенные в жидком или газовом потоке. Износ линейно возрастает при увеличении давления; он тем меньше, чем меньше коэффициент трения покрытия. Стандартное решение повышения износостойкости – введение в рецептуру добавок, обеспечивающих гладкость поверхности. Новое многообещающее направление в создании износостойких покрытий – введение в состав ЛКМ абра-

живостойких наполнителей, увеличивающее износо- и абразивостойкость покрытий в несколько раз [18].

В последнее время в связи с увеличением доли тяжелой нефти многие нефтяные компании для ее извлечения используют принудительный нагрев. Но при повышении рабочей температуры скорость коррозии резко возрастает. В связи с этим появилась необходимость в антикоррозионных покрытиях, способных выдержать повышенные температуры без потери защитных свойств [39]. Разработки термостойких покрытий были начаты еще в 1970-х годах в Японии, где проводились работы по повышению термостойкости порошковых композиций на основе продукта взаимодействия эпоксидной смолы с имидодикарбоновой кислотой [40]. Показатель, который характеризует максимально возможную температуру эксплуатации покрытия – температура стеклования. Температура стеклования – это температура перехода из высокоэластического в стеклообразное состояние, которое является специфичным для полимеров и характеризуется обратимыми деформациями полимерных звеньев [41]. Определяется температура стеклования с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), которая входит в группу физических и физико-химических методов термического анализа, с помощью которых определяются энергетические изменения в исследуемом веществе. Метод ДСК основан на сравнении тепловых потоков исследуемого образца и образца сравнения [42].

При хранении, транспортировке и монтаже труб полимерные покрытия часто подвергаются механическим воздействиям, которые приводят к деформации или разрушению покрытий. Поэтому проблема повышения механической прочности всегда является актуальной. Такие показатели, как прочность при растяжении, ударная прочность, эластичность покрытия, обычно возрастают с ростом степени наполнения, однако это увеличение идет до определенного предела, затем эти показатели снова падают. Необходимо находить оптимальное соотношение между пигментной частью и связующим, чтобы достигнуть максимума защитных и механических свойств покрытия [18]. Естественно, изменение содержания в составе покрытия пигментов и наполнителей влияет на их оптические свойства [43].

Адгезия – важнейшее свойство лакокрасочных покрытий. От величины и стабильности адгезии зависит долговечность и защитная способность в условиях эксплуатации покрытия [44]. Относительно недавно на рынке появились безхроматные материалы – это эпоксидные системы с повышенной адгезией, которые позволяют исключить стадию хроматирования при нанесении порошкового ЛКМ на трубу. Следствием повышенной адгезии является обеспечение высокой стойкости к катодному отслаиванию [45, 46].

В последнее время на рынке появился спрос на двухслойные порошковые системы. Первый слой двухслойного покрытия обеспечивает адгезию к поверхности трубы, второй слой придает необходимые механические свойства без потери адгезии между слоями. Данная система является экономически целесообразной, так как исключает процессы экструзии адгезива и полиэтилена [47].

1.2.2 Эпоксидно–полиэфирные порошковые краски

Эпоксидно–полиэфирные материалы являются наиболее распространенными в технологии порошковых покрытий, такие покрытия не только защищают окрашиваемые изделия от коррозии, но и обладают декоративными свойствами. Такие покрытия получают путем сочетания эпоксидного и полиэфирного (карбоксилсодержащего) олигомеров и поэтому нередко называют гибридными составами. При введении соответствующих катализаторов изготавливают краски и лаки, отверждаемые в широком интервале температур.

Присутствие двух разных пленкообразователей приводит к получению покрытий с промежуточными свойствами. По коррозионной стойкости они приближаются к эпоксидным, но существенно уступают им по устойчивости к действию растворителей и щелочей. С другой стороны, в отличие от эпоксидных, они лучше противостоят атмосферным воздействиям, меньше мелят и поэтому дольше сохраняют исходный внешний вид.

Покрытия отличаются чистотой поверхности и повышенным блеском (для глянцевых красок); представляется возможным получать чисто белые покрытия. Способы нанесения – общепринятые для термореактивных красок; предпочти-

тельным, однако, является способ электростатического распыления. Краски, наносимые трибостатическими распылителями, должны содержать трибостатические добавки; последние вводят обычно при изготовлении красок или непосредственно перед нанесением (у потребителя). Режим отверждения большинства промышленных гибридных красок: температура отверждения 150–200°C, время отверждения 5–20 мин, толщина покрытий – 35–70 мкм [20].

Области применения таких покрытий особенно широки. Они используются в таких областях, как приборостроение, транспортное и сельхозмашиностроение, производство оборудования и инструментов, окраска мебели, корпусных деталей, бытовой техники.

Основными достоинствами гибридных красок являются: хорошее растекание расплавов; стабильность цвета при формировании и эксплуатации покрытий; хорошие механические свойства; повышенная (по сравнению с эпоксидными покрытиями) атмосферостойкость.

По сравнению с эпоксидными гибридные покрытия характеризуются несколько меньшей адгезией, особенно в воде, меньшей химической стойкостью, сложностью получения матовых покрытий при низкотемпературном отверждении. При длительном пребывании под действием УФ излучения возможно выцветание.

Гибридные краски заметно потеснили эпоксидные в тех областях, где требуются тонкие покрытия с красивым внешним видом. Этому способствовали и экономические соображения – более низкая стоимость покрытий [26].

1.3 Технологии получения порошковых красок

Для получения порошковых красок применяют три способа: сухое смешение дисперсных компонентов, смешение в расплаве с последующим измельчением сплава, диспергирование пигментов в растворе пленкообразователя с последующей отгонкой растворителя [48].

Сухое смешение используется при пигментировании предварительно измельченных термопластичных полимеров. При использовании этого способа

нерасслаивающиеся стабильные композиции получаются лишь в том случае, когда при смешении происходит дезагрегация зёрен исходных материалов и образование новых смешанных агрегатов с большой контактной поверхностью между разнородными частицами. При сухом смешении без измельчения зёрен полимеров частицы пигментов и наполнителей только “опудривают” поверхность зёрен полимеров снаружи. Полярные полимеры (поливинилбутираль, полиамиды, эфиры целлюлозы и др.) имеют хорошую адгезию к дисперсным пигментам и наполнителям, неполярные полимеры (полиолефины, фторопласты и др.) значительно труднее смешиваются с наполнителями. Пластификаторы, отвердители, модификаторы, как правило, предварительно перетирают с пигментами и наполнителями, а затем смешивают с полимерами в шаровых, вибрационных и других мельницах. Сухое смешение наиболее простой способ получения порошковых красок, однако он характеризуется недостаточно равномерным распределением пигментов.

Смешение в расплавах проводится при температуре несколько выше температуры текучести пленкообразователя; при этом пигментные частицы смачиваются и проникают внутрь частиц пленкообразователя, создавая более однородные макро- и микроструктуры ещё до стадии плёнообразования. Смешение компонентов в расплавах возможно для любых плёнообразователей, но находит наибольшее применение для эпоксидных, полиэфирных, акрилатных, уретановых олигомеров, низкомолекулярного поливинилхлорида [17].

Технология получения термореактивных порошковых композиций состоит из нескольких стадий, первой из которых является загрузка в смеситель предварительно взвешенных твердых компонентов (полимеры, пигменты, наполнители, добавки и др.) для предварительного сухого смешения, которое необходимо чтобы не происходило расслоение на следующих стадиях технологического процесса.

Смесь смол, пигментов, наполнителей и функциональных добавок экструдуют, обеспечивая, таким образом, гомогенизацию (диспергирование) сырьевых компонентов. Это достигается плавлением частиц смолы в сочетании с высоким напряжением сдвига, чтобы добиться оптимального распределения всех ком-

понентов, прежде всего пигментов и наполнителей. Основная операция горячего смешения компонентов проводится при 90-130 °С, вязкости $10^3 - 10^5$ Па·с. Агломераты пигментов должны быть разрушены и измельчены до размеров первичных частиц. Экструдер состоит из обогреваемого корпуса и одного или нескольких вращающихся валов. Смесь сырья перемещается валом от загрузочного отверстия через экструдер в направлении выходного отверстия. При этом смолы расплавляются, в результате чего масса превращается в высоковязкую жидкость. Далее расплав активно перемешивается благодаря особой конфигурации вала или находящимся в корпусе элементам сопротивления в зависимости от конструкции экструдера. Выходящий из экструдера расплав (экструдат) охлаждают, вальцуют и пропускают через режущее устройство для разрезания на мелкие части [28].

Затем предварительно измельченный экструдат подвергается размолу на роторно-ситовых мельницах, которые обеспечивают точный гранулометрический состав получаемого порошка. После размолы порошок пропускают через циклон для отделения мелкой фракции, наличие которой ухудшает физические свойства порошковой краски. Наилучшей считается краска с размером частиц 20-90 мкм. Чем больший процент частиц выходит за этот интервал, тем больше расход лакокрасочного материала в процессе нанесения. Энергозатраты на смешение в расплаве и последующее измельчение высокие, но они оправдываются высоким качеством покрытий и уменьшением их толщины. К недостаткам способа относятся трудность точной подготовки цвета и необходимость зачистки оборудования при изменении цвета.

Порошковые краски, полученные испарением органических растворителей (чаще всего ацетона), наиболее дисперсны и имеют частицы округленной формы размером 20-40 мкм. Они отличаются более высокой красящей способностью и пониженной температурой отверждения. Изготовление их включает стадии обычного получения органорастворяемых красок, отгонки растворителя в сушилках распылительного типа и улавливания конденсата отогнанного растворителя с возвращением его снова в цикл для растворения пленкообразователя. Недостатком

этого способа является его взрывоопасность, поэтому в качестве теплоносителя для сушки используют азот [48].

Важнейшей задачей при получении порошковых красок является диспергирование в расплаве олигомеров или полимеров пигментов и наполнителей. Пигменты и наполнители являются неотъемлемой составной частью большинства полимерных композиций и вводятся для придания необходимого цвета, улучшения механических свойств, повышения защитных качеств и атмосферостойкости, направленного изменения электрических, теплофизических и других показателей покрытий [49].

К пигментам и наполнителям для полимерных порошковых составов предъявляется ряд требований:

- 1) Высокая степень дисперсности; желательно, чтобы частицы наполнителя были много меньше зерен полимера, на основе которого составлена композиция
- 2) Термостойкость в пределах температуры и времени пленкообразования
- 3) Наполнитель не должен существенно увеличивать вязкость расплава

При выборе наполнителей в большинстве случаев руководствуются требованиями к эксплуатационным свойствам покрытия. Вместе с тем учитывается, что наполнители могут существенно влиять на свойства порошков и сформированных покрытий, процессы пленкообразования [50].

Наполнители оказывают влияние на свойства полимерных порошков, температурные режимы формирования, структуру и показатели покрытий. В наибольшей степени это влияние проявляется в композициях, приготовленных сухим смешением порошков. Закономерным является повышение сыпучести и насыпной плотности составов с ростом содержания пигментов. С помощью наполнителей нередко удается уменьшить слеживание и комкование порошков, улучшить их "кипение" и нанесение на поверхность. Массовые и объемные характеристики порошков и усредненный радиус частиц изменяются неаддитивно при изменении состава смесей; отклонения от аддитивности тем больше, чем выше дисперсность порошков, входящих в состав смеси. Все это является результатом

появления адсорбционного и других взаимодействий между частицами разнородных материалов при смешении. Качество покрытий во многом обусловлено однородностью распределения наполнителя непосредственно в частице порошковой краски [51].

Пигменты вводят для получения окрашенных покрытий в состав композиций. Применяют органические и неорганические пигменты. Поскольку большинство пигментов являются активными наполнителями, их дозировку следует ограничивать, применяя пигменты с наибольшей красящей способностью. Из неорганических пигментов этим требованиям больше всего удовлетворяют двуокись титана, сажа, высокодисперсные железистоокисные пигменты, кадмиевые пигменты, ультрамарин, оксид хрома, свинцовые крона и оксиды, а из органических – азопигменты, фталоцианиновые, антрахиноновые, пигменты на основе дикетопирроло-пирола и др [52-54].

Необходимо отметить, что в состав порошковых композиций вводятся функциональные добавки для модификации свойств поверхности покрытий. К примеру, фторсодержащие добавки применяются для гидрофобизации поверхности покрытий [55]. Данные добавки также влияют на процесс формирования покрытия.

1.4 Технология получения покрытий на основе порошковых красок

Применение порошковых красок позволяет снизить энергозатраты при производстве покрытий на 20-40% по сравнению с использованием традиционных жидких лакокрасочных материалов. Повышается производительность труда за счет автоматизации процесса нанесения покрытий, снижаются производственные площади, сокращается расход материалов. Одновременно с появлением порошковых красок создавалось оборудование и разрабатывалась технология нанесения их на поверхность. В настоящее время большое число отечественных и зарубежных фирм специализируются на изготовлении установок и линий по получению покрытий из порошковых лакокрасочных материалов [17].

Технология получения покрытия на основе порошковых красок во многом одинакова с технологией получения покрытий из обычных жидких лакокрасочных материалов. Отличие заключается в отсутствии в составе порошковых красок жидкой в нормальных условиях фазы, которую необходимо удалять или превращать в твердую, и, конечно, самим физическим состоянием краски: твердое тело в виде тонкоизмельченного порошка, требующее для образования пленки покрытия на поверхности окрашиваемого изделия временного перевода в жидкое состояние.

В соответствии с этим, в технологической цепочке процессов получения покрытия исключается процесс удаления воды или растворителя из пленки при включении обязательной стадии термообработки при температуре выше температуры плавления материала порошковых красок. Остаются почти без изменений процессы подготовки поверхности перед нанесением. Таким образом, технологическая цепочка окраски изделия порошковой краской складывается из следующих стадий и процессов:

1) Подготовка поверхности: обезжиривание, удаление загрязнений и окислов, при необходимости и возможности – преобразование (конверсия) поверхности для повышения адгезии и защиты от коррозии (фосфатирование, хроматирование).

2) Нанесение слоя порошковой краски на окрашиваемую поверхность.

3) Формирование пленки покрытия: оплавление, отверждение, охлаждение.

После нанесения порошкового лакокрасочного материала тем или иным методом окрашенное изделие помещают в печь и выдерживают при температуре 120-200⁰С в течение 10-30 мин. При нагревании краска расплавляется и равномерно растекается по поверхности изделия, образуя тонкую и прочную пленку [56].

Важное требование для порошковых покрытий — достаточно гладкая поверхность после процессов нанесения краски и отверждения. Внешний вид конечного порошкового покрытия определяется условиями нанесения так же, как и способностью порошковой краски к текучести и розливу.

К существенным факторам условий нанесения относятся: толщина наносимого слоя, качество распыления, скорость нагрева и температура отверждения. На характер текучести и розлива в процессе превращения влияет много факторов: таких как размер частиц и их распределение, коалесценция частиц и характер поверхностного смачивания, поверхностное натяжение порошковой краски и возникновение градиентов на поверхности, вязкость краски и тепловые характеристики [57].

Способы нанесения жидких красок и предназначенное для этой цели оборудование непригодны для получения покрытий из порошковых ЛКМ. Наибольшее распространение для порошковых ЛКМ получили способы, при которых перевод порошка в состояние аэрозоля достигается псевдооживлением и распылением, а его удержание на покрываемой поверхности – за счет нагревания или электризации частиц [58].

1.4.1. Способы нанесения порошковых лакокрасочных материалов

Качество покрытия зависит не только от применяемого ЛКМ, но и от технологии изготовления покрытия – правильного выбора способа нанесения и соблюдения предписанных технологических режимов. Способы нанесения порошковых ЛКМ на поверхность представлены на рисунке 1.1.

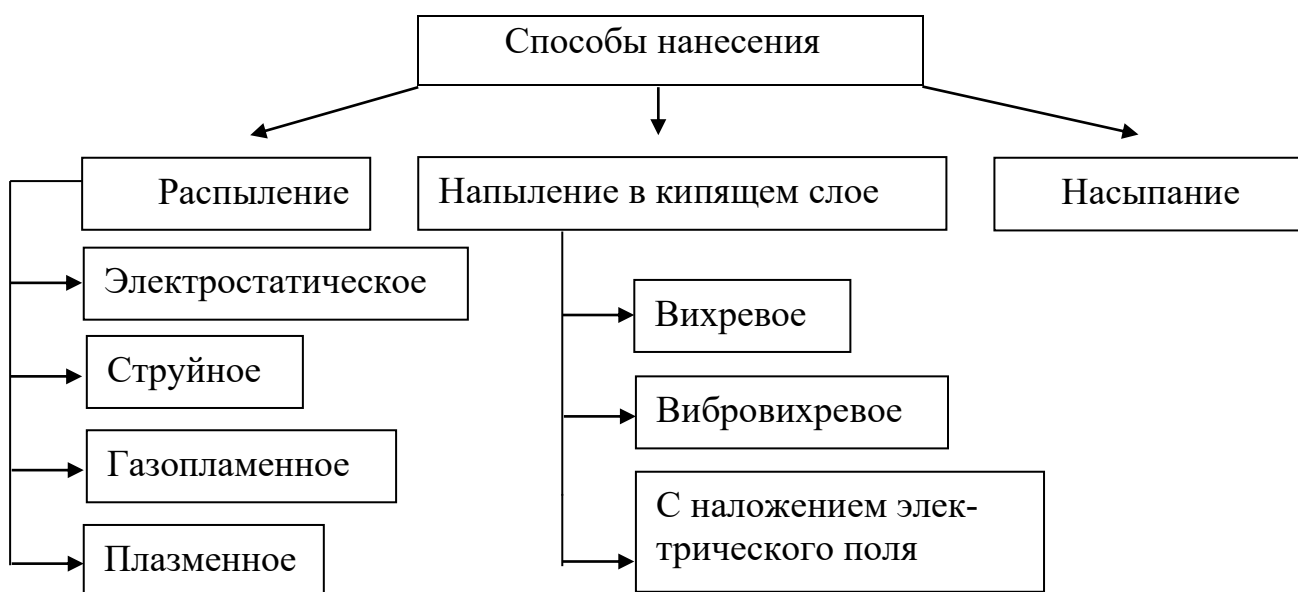


Рисунок 1.1 – Способы нанесения порошковых лакокрасочных материалов.

Наиболее широко распространены способы, при которых перевод порошка в состояние аэрозоля достигается распылением или псевдоожигением, а его удержание на поверхности – за счет электризации частиц или нагревания. Выбор того или иного способа определяется типом ЛКМ, характером покрываемых изделий, требованиями к покрытиям, при этом в первую очередь учитываются экономические соображения [57].

Нанесение в электрическом поле

В электрическом поле представляется возможным наносить порошковые ЛКМ без предварительного нагрева изделий. Благодаря этому, а также лёгкости автоматизации, возможности получения тонких покрытий хорошего качества, относительно большой производительности способ получил широкое распространение; около 80 % порошковых ЛКМ наносят этим способом.

В основе электростатического нанесения порошков, как и жидких красок, лежит принцип электризации частиц, находящихся в состоянии аэрозоля. Перевод порошков в аэрозоли осуществляется псевдоожигением, а их транспортировка к распылителю - пневматически по шлангам. Зарядка частиц (контактная или посредством ионной адсорбции) достигается воздействием внешнего поля или трения [56].

Различают два способа нанесения красок в электрическом поле – электростатический (с зарядкой в поле коронного разряда) и трибостатический (с зарядкой за счёт трибоэффекта). Оба способа примерно равнозначны по масштабам применения; каждый из них имеет свои положительные стороны и недостатки, представленные в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Преимущества и недостатки электростатического и трибостатического способов нанесения порошковых покрытий

Преимущества	Недостатки
Электростатический способ	
возможность нанесения любых порошковых ЛКМ	повышенная стоимость установок из-за наличия высоковольтной аппаратуры
высокая производительность	потребность в источнике питания
высокая степень осаждения порошка	трудность прокрашивания изделия с глухими отверстиями и углублениями.
неподверженность влиянию влажности окружающего воздуха	
Трибостатический способ	
хорошее прокрашивание участков с глухими отверстиями и углублениями	необходимость подготовки воздуха (кондиционирования)
равномерность осаждения порошка на выступающих и вогнутых участках	введение антистатических добавок в гибридные и полиэфирные краски
отсутствие обратной ионизации	пониженная производительность
невысокая стоимость установок	

При зарядке порошка в поле коронного разряда высокое неоднородное электрическое поле создается между зарядным электродом распылителя и заземленным окрашиваемым изделием в так называемом электродном пространстве. Нанесение красок обычно проводят при напряжении 50-100 кВ. Трибостатический способ зарядки частиц основан на возникновении зарядов при трении. В результате трения разнородных (в первую очередь, диэлектрических материалов) с разными значениями энергии происходит переход электронов из материалов с

меньшей энергией в материал с большей энергией, при этом обе трущиеся поверхности заряжаются противоположными знаками [58].

Нанесение порошковых красок способом электростатического распыления считается удовлетворительным, если средний удельный массовый заряд частиц составляет 0,3 – 3,5 мкКл/г, а коэффициент осаждения порошка на поверхность превышает 60 % [17].

Нанесение в кипящем слое

Сущность способа получения покрытий в кипящем слое заключается в том, что изделие, нагретое несколько выше температуры плавления порошкового материала, погружают в ванну, в которой этот материал находится в кипящем или псевдоожигженном состоянии. Частицы материала, приходящие в контакт с изделием, плавятся, образуя на его поверхности равномерный слой. Последующее нагревание изделия вне ванны улучшает растекание расплава, а его охлаждение завершает процесс получения готового покрытия. По значимости этот способ занимает в технологии покрытий второе место после электростатического распыления.

Порошковый материал, находящийся в состоянии псевдоожигжения, может быть нанесен не только в нагретое, но и на холодное изделие. В последнем случае к псевдоожигженному материалу посредством электродной сетки подводится высокое напряжение. Вторым (заземленным) электродом служит покрываемое изделие. В результате ионной адсорбции частицы порошка приобретают электрический заряд и равномерно осаждаются на изделии [20].

Режим получения покрытий в кипящем слое устанавливается в зависимости от вида применяемых красок, размеров и материала покрываемых изделий. В таблице 1.2 приведены примерные параметры нанесения на металлические изделия термопластичных и термореактивных порошковых красок.

Обычно этим способом окрашивают фасонные изделия, автомобильные спиральные пружины и рессоры, электродвигатели, трансформаторы, проволоку, металлическую сетку, конденсаторы [18].

Таблица 1.2 - Параметры нанесения на металлические изделия термопластичных и термореактивных порошковых красок при нанесении в кипящем слое

	Порошковые краски	
	Термопластичные	Термореактивные
Температура нагрева изделий, °С	230-360	120-250
Продолжительность выдержки в кипящем слое, с	3-20	1-5
Температура дополнительного нагрева (отверждения), °С	180-200	150-250
Продолжительность дополнительного нагрева (отверждения), мин	2-10	1-90
Вид охлаждения	Предпочтительно в воде	На воздухе или в воде

1.4.2. Формирование покрытий из порошковых красок

Проведение этой операции связано с процессами сплавления частиц, растекания расплава и химического отверждения (в случае термореактивных систем). Особенно важно соблюдение режима отверждения термореактивных красок, поскольку любое отклонение от него неблагоприятно сказывается на свойствах получаемых покрытий. Как недоотверждение, так и переотверждение влияют на механические свойства покрытий, а также на цвет и блеск покрытий. Обычно для порошковых красок существует несколько режимов отверждения. В зависимости от материала изделия и условий производства можно выбрать тот или иной режим. Отметим, что под температурой отверждения в документации значится температура на поверхности изделия, а не в печи. Отсюда общее время пребывания изделия в печи τ складывается из времени его нагревания τ_n и времени отверждения τ_o :

$$\tau = \tau_n + \tau_o.$$

Время нагревания (полного нагрева) τ_n (в мин) приближённо может быть определено как $\tau_n = 3\sigma$, где σ – толщина металлического изделия (или стенки) в мм [2].

Расплавление частиц - первая ступень образования покрытия. В дальнейшем происходит превращение вязкотекучей пленки, находящейся на подложке, в твердое покрытие. Этот процесс связан с охлаждением расплава или удаления сорбированного растворителя и остаточного мономера.

1.4.2.1. Формирование покрытий из термопластичных материалов

При образовании твердой пленки из термопластичных материалов полимер переходит из вязкотекучего состояния в стеклообразное или кристаллическое. Этот переход связан со структурными превращениями пленкообразователей в покрытие. Большое влияние на структуру оказывает режим охлаждения расплавов и условия испарения растворителей. Особенно сильно режим охлаждения сказывается на структуре и свойствах (степени кристалличности, размере кристаллов, размере и морфологии сферолитов) кристаллических полимеров.

Режим охлаждения влияет не только на первичную кристаллическую структуру полимеров, но и в еще большей степени на вторичную, надмолекулярную. Сферолитная кристаллизация обычно происходит в той же области температур, что и формирование первичной структуры, поэтому для каждого полимера важно выбрать правильный режим охлаждения именно в этом температурном интервале.

Структурные изменения в полимерах существенно сказываются на свойствах получаемых покрытий. Со структурой полимеров непосредственно связано такое важное свойство покрытий как адгезия. Закономерным является понижение адгезии с ростом степени кристалличности, так как известно, что всякое упорядочение структуры полимерной пленки (а кристаллизация - именно такой процесс) приводит к уменьшению поверхностной энергии на границе пленка - подложка.

Не менее существенное влияние на свойства покрытий оказывает надмолекулярная структура полимеров. С ростом дискретных (надмолекулярных) струк-

тур ухудшаются механические, электрические, антифрикционные и защитные свойства пленок.

Недостатком большинства покрытий, получаемых из порошковых пленкообразователей независимо от способа формирования, является наличие газовых включений. Причиной образования газовых пузырей является неполное удаление воздуха вследствие «захлопывания» пор и выделение газообразных продуктов термоокислительной деструкции полимеров [26].

При отверждении покрытия формируется структура его внутренних и поверхностных слоёв. При этом характер поверхности определяется не только природой ЛКМ, но и условиями формирования покрытий [59]. Например, причиной снижения глянца часто бывают летучие вещества, присутствующие в краске или субстрате. Чем выше температура отверждения, тем больше выделяется летучих и сильнее проявляется их влияние на блеск покрытий. Пористые материалы (древесина, кирпич, поропласты) при нагревании выделяют воздух, а иногда и влагу, что вызывает поро – и кратерообразование в покрытиях. Для избежания этих дефектов краски следует наносить на предварительно нагретые изделия и формировать покрытия при возможно более низких температурах.

Летучие вещества являются определяющим фактором безопасности при формировании покрытий. Их содержание в воздухе, циркулирующем в нагретом устройстве, не должно превышать 25 % от нижнего концентрационного предела воспламенения [20].

При нагревании порошка полимера, находящегося в тонком слое на поверхности, при определенных условиях (температура и продолжительность теплового воздействия) происходит сплавление частиц с образованием монолитного слоя. Последующее охлаждение сплава приводит к получению твердой пленки. Образование пленки может быть достигнуто и воздействием растворителя на порошок. Процесс перехода порошкового полимера в монолитную сплошную пленку на поверхности твердого тела носит название процесса пленкообразования [26].

Температура перехода из высокоэластичного состояния в вязкотекучее не является определенной точкой: это средняя температура той области, в которой развивается истинное течение полимера.

Температура текучести полимера, так же как и температура стеклования, зависит от режима деформации. Поэтому сравнивать температуру текучести полимеров разного строения можно только в том случае, если они определены при одних и тех же условиях. При этом наблюдается определенная зависимость температуры текучести от молекулярного веса полимера, его молекулярно-массового распределения и полярности.

Процесс плавления происходит в некотором температурном интервале, ширина которого зависит от термической предыстории образца.

Резкий переход из кристаллического в расплавленное состояние может наблюдаться лишь при условии совершенного порядка в кристаллической фазе, то есть при высокой степени кристалличности. Кроме того, необходимо, чтобы кристаллы были достаточно больших размеров, в этом случае несущественна роль поверхностной свободной энергии. Несоблюдение этих условий должно неизбежно приводить к расширению температурного интервала плавления. Однако в случае медленной кристаллизации и очень медленного плавления сравнительно легко получить равновесную температуру плавления, не зависящую от термической предыстории образца.

Температура плавления полимера, так же, как и низкомолекулярного вещества, зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия и внутренней подвижности молекул.

Существенное влияние на температуру плавления оказывает жесткость макромолекул. Низкие значения температуры плавления обычно характерны для полимеров с гибкими макромолекулами, которые в расплаве сильно свернуты. Плавление таких полимеров связано со значительным увеличением конформационной энтропии. Полимеры с гибкими цепями имеют сравнительно высокие значения температуры плавления при сопоставлении с другими полимерами.

Макромолекулы этих полимеров в расплавах находятся в развернутых конформациях, что приводит к меньшему возрастанию конформационной энтропии [60].

Полярность макромолекул также существенно влияет на температуру текучести полимера. Поскольку взаимодействие между полярными цепями сильнее, чем между неполярными, вязкость полярных полимеров выше. Поэтому для того, чтобы вызвать перемещение цепей как единого целого, полярный полимер необходимо нагреть до более высокой температуры, то есть он обладает более высокой температурой текучести [59].

Улучшение свойств полимерных покрытий может быть достигнуто не только применением пластификаторов, но и добавлением других полимеров, способных к пленкообразованию. Комбинирование пленкообразователей применяется прежде всего с целью повышения адгезии, механических и других показателей, а иногда и для удешевления покрытий.

При составлении порошковых композиций важное значение имеет также регулирование технологических и пленкообразующих свойств исходных полимеров, особенно таких, как сыпучесть порошков, температура текучести и вязкость расплавов.

Разнородные полимеры в зависимости от степени их термодинамического сродства и условий смешения могут образовывать три разновидности смесей:

- 1) раствор полимера в полимере;
- 2) механохимическую смесь (блок- или привитые сополимеры);
- 3) микрогетерогенные смеси.

Истинная совместимость полимеров ограничена. Молекулярное смешение двух полимеров достигается лишь в узком интервале соотношений, когда содержание одного из компонентов не превышает 10% [26].

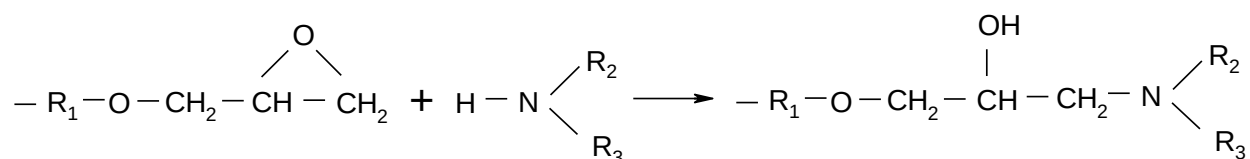
Введение пластификаторов существенно изменяет весь комплекс свойств полимера. Большое значение с практической и теоретической точки зрения имеет понижение температуры стеклования и температуры текучести полимера. Снижение температуры стеклования при введении пластификаторов позволяет расширить температурную область высокоэластичного состояния полимеров, то есть

повысить их морозостойкость. Понижение температуры текучести и вязкости полимерных расплавов позволяет существенно облегчить переработку полимеров [60]. Вышеуказанное справедливо и для образования полимерной матрицы термореактивных порошковых материалов.

1.4.2.2. Формирование покрытий из термореактивных материалов

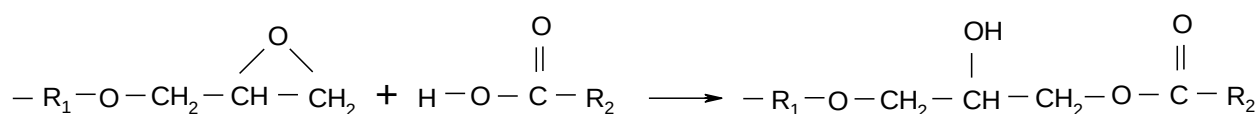
Формирование покрытий с использованием термореактивных пленкообразователей можно проиллюстрировать следующим примерами:

а) Эпоксидная смола + аминный отвердитель

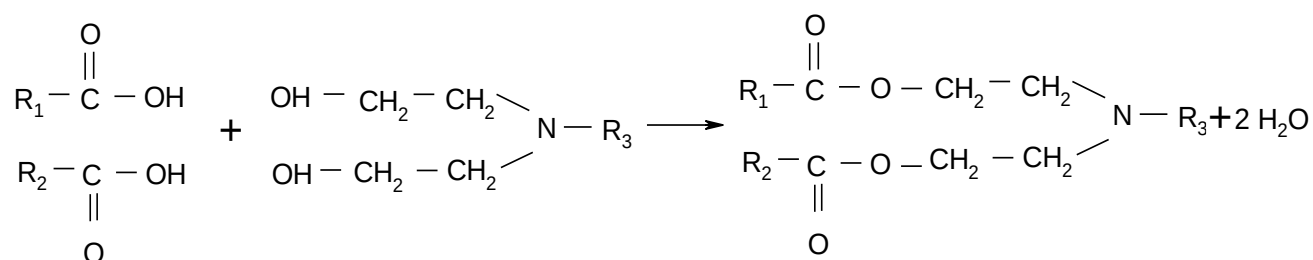


По крайней мере, один из радикалов (R_2 и R_3) должен содержать аминогруппы.

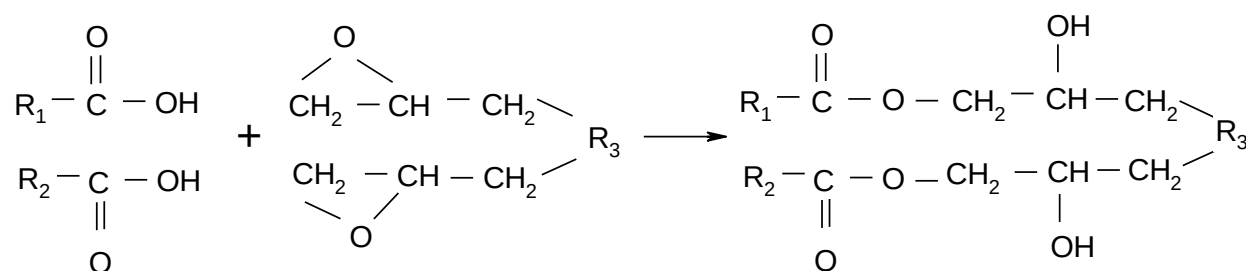
б) Эпоксидная смола + кислый полиэфир



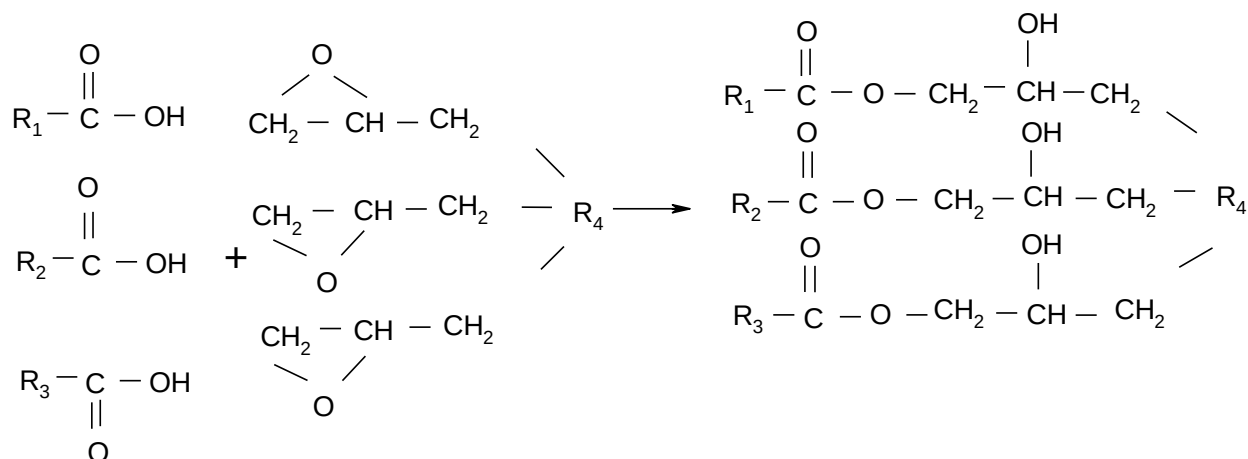
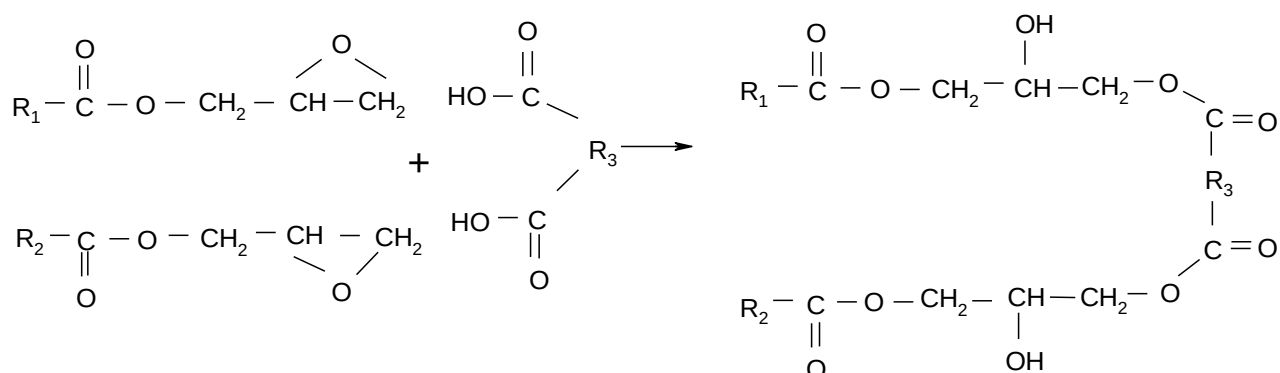
в) Полиэфир + β-гидроксиалкиламид



г) Полиэфир + глицидиловый эфир



д) Полиэфир + триглицидилизоцианурат

е) Акриловые смолы, содержащие глицидилметакрилат +
дикарбоновый кислотный отвердитель

1.5 Оптические свойства покрытий на основе порошковых красок

К оптическим характеристикам покрытий относят цвет, блеск, белизну, прозрачность, укрывистость. Эти свойства связаны с комплексным влиянием многих факторов – составом и качеством приготовления исходного лакокрасочного материала, соблюдением технологического процесса его получения.

Блеск (или глянец) определяется отражательной способностью покрытий. О блеске покрытий обычно судят по коэффициенту отражения ρ , который является суммой двух составляющих – поверхностной ρ_S и объемной ρ_V :

$$\rho = \rho_S + \rho_V.$$

Поверхностное отражение связано с микрорельефом (шероховатостью) пленки, объемное – с отражением и рассеянием проникающего в пленку излучения.

Повышенный интерес к матовым покрытиям послужил основанием для разработки специальных матирующих добавок и приемов для получения таких покрытий. Матирующие добавки в основном являются высокодисперсными несовместимыми с пленкообразователем веществами неорганической и органической природы – аморфная кремниевая кислота, силикагель, синтетические и природные воска, дисперсии полиэтилена и полипропилена и др. Матирующий эффект при применении таких добавок достигается за счет всплывания и формирования рассеивающего свет тонкого поверхностного слоя и гетерогенности покрытия. Матирования можно достигнуть и чисто технологическими приемами: нанесением лаков и красок пневмораспылением при повышенном давлении, обработкой мягкими абразивами и др. [61].

Принятые при использовании жидких лакокрасочных материалов принципы матирования во многом непригодны для получения покрытий из порошковых красок. Активная разработка подходов к матированию порошковых красок проводилась в 1980-х годах в США [62]. Порошковая композиция для покрытия содержала смолу с несколькими винильными эпоксидными. В качестве отвердителя применяли производные бигуанидинов, алифатические и ароматические амины, соединения с несколькими фенольными гидроксилами, не содержащие сульфогрупп и конденсированных ядер, поликарбоновые кислоты, галогенированные и негалогенированные ангидриды, смеси перечисленных соединений. В качестве хотя бы части отвердителя применяли полимер, полученный из этилена и акриловой кислоты.

В настоящий момент для получения матовых и глубокоматовых порошковых покрытий термореактивного типа используются иные рецептурные подходы, а именно:

- 1) Применение матирующего агента, представляющего собой отвердитель, отличающийся реакционной способностью от используемого отвердителя в глянцевой системе.
- 2) Применение смеси пленкообразователей, реагирующих с отвердителем с разной скоростью. Недостатком данного подхода является дополнительная стадия при производстве материала, необходимая для смешения композиций на основе двух разных пленкообразователей.
- 3) Для незначительного снижения блеска используется применение восков

Матирование реализуется за счет образования рассеивающего свет микро-рельефа поверхности покрытия. Изменение блеска полимерных покрытий связано со значительным изменением цвета. Изменяется цветовой тон, восприятие которого наиболее заметно для человека, изменяется чистота цвета и светлота [63-66].

Физико-химические основы матирования и применения некоторых матирующих агентов рассмотрены в работе Е.Ю. Макаровой, Н.А. Егоровой и Л.Н. Машляковского [67], работе А.Б. Дубновой, Н.З. Евтюкова, Г.Н. Гариновой [68], работе А.Б. Дубновой, Н.З. Евтюкова, Г.Н. Гариновой, Л.Н. Машляковского [69].

Как следует из литературного обзора, проблемы, касающиеся влияния пигментирования и матирования на формирование и свойства покрытий, полученных из порошковых лакокрасочных материалов, в настоящее время не решены. В связи с этим, тема диссертационной работы «Влияние пигментирования и матирования на формирование и свойства полимерных покрытий на основе полиэфир-эпоксидных и эпоксидных порошковых материалов» является актуальной.

2 Объекты и методы исследования

2.1 Объекты исследования

Эксплуатационные характеристики порошкового покрытия зависят в первую очередь от типа пленкообразователя и соответствующего отвердителя. В своем составе типичная порошковая рецептура содержит следующие компоненты:

- пленкообразователь (смола + отвердитель) – 50-80%;
- пигмент и наполнитель – 0-50%;
- агенты розлива и прочие добавки – 2-4% [20].

В настоящей работе получение порошковых материалов производилось с использованием полиэфирной и эпоксидной смол:

Использовалась насыщенная карбоксилсодержащая полиэфирная смола, характеризующаяся быстрым отверждением, стойкостью к пожелтению и эластичностью [70, 71]. Свойства полиэфирной смолы приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристика полиэфирной смолы

Показатель	Значение
Вязкость, Па·с	27
Кислотное число, мг КОН/г	35
Цвет, ISO 7724, b*	17
Температура стеклования (T_g), °C	54

В качестве эпоксидной смолы использовался продукт реакции между жидким эпоксидным полимером и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропаном, который разработан в основном для применения в области производства порошковых покрытий, обеспечивает производство однородных порошков с хорошим блеском, отличной гибкостью и гладкостью, а также хорошей устойчивостью при хранении. Свойства эпоксидных смол приведены в таблице 2.2 и таблице 2.3.

Таблица 2.2 – Характеристика эпоксидной смолы для получения полиэфир-эпоксидных композиций

Показатель	Значение
Эпоксидный эквивалент, г/экв	775
Вязкость раствора при 25 °С, сСт	495*
Вязкость расплава при 150 °С, мПа·с	4100
Температура размягчения, °С	101

* - 40% по массе твердого вещества, растворенного в монобутиловом эфире ди-этиленгликоля.

Таблица 2.3 – Характеристика эпоксидной смолы для получения эпоксидных композиций

Показатель	Значение
Эпоксидный эквивалент, г/экв	896
Вязкость раствора при 25 °С, сСт	600*
Вязкость расплава при 150 °С, мПа·с	7969
Температура размягчения, °С	108,3

* - 40% по массе твердого вещества, растворенного в монобутиловом эфире ди-этиленгликоля.

Для отверждения эпоксидных композиций использовался фенольный отвердитель на основе немодифицированного твердого продукта реакции жидкой эпоксидной смолы и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана, содержащий полиакрилатную добавку, улучшающую розлив, и 3,5% ускорителя отверждения (2-метил-имидазола). Свойства отвердителя приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Характеристика отвердителя для получения эпоксидных композиций

Показатель	Значение
Гидроксильная эквивалентная масса, г/экв	250
Вязкость раствора при 25 °С, сСт	240*
Вязкость расплава при 150 °С, мПа·с	380
Температура размягчения, °С	86,5

* - 40% по массе твердого вещества, растворенного в монобутиловом эфире диэтиленгликоля.

Для регулирования свойств получаемых покрытий использовались следующие добавки:

Двуокись кремния, модифицированная полиакрилатом – добавка с антикратерным действием для улучшения розлива, снижает эффект апельсиновой корки.

2-гидроксил-1,2-дифенилэтанол (бензоин) – дегазирующая добавка для порошковых покрытий, свойства которой приведены в таблице 2.5.

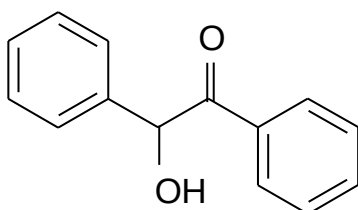


Таблица 2.5 – Характеристика бензоина

Показатель	Значение
Точка кипения, °С	334
Точка плавления, °С	135
Насыпная плотность, кг/м ³	500
Растворимость в воде, мг/л	28

При изготовлении порошковых красок используют неорганические (диоксид титана, оксид железа, пигменты на основе хрома и свинца, сажа и т.д.), а также органические пигменты (фталоцианин, бензидин, бензимидазол, хинокридон и

др.). Однако в настоящее время европейское законодательство запрещает применять в рецептурах порошковых красок пигменты на основе Cr и Pb.

Наибольшее распространение в качестве наполнителей имеют бариты (BaSO_4), кальциты (CaCO_3), доломиты [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] слюда, тальк [$\text{H}_2\text{Mg}_3(\text{SiO}_3)_4$], силикат алюминия (Al_2SiO_5), литопон [$\text{ZnS}+\text{BaSO}_4$].

При проведении исследования использовали как неорганические (диоксид титана, сульфат бария, технический углерод), так и органические (на основе дикето-пирроло-пиррола, фталоцианиновые) наполнители и пигменты.

В качестве наполнителя использовали осажденный сульфат бария (блан-фикс), свойства которого приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Характеристика сульфата бария

Показатель	Значение
Молекулярная масса, г/моль	233,43
Плотность, г/см ³	4,5
Температура плавления, °C	1580
Коэффициент преломления	1,63
Растворимость, г/л	0,0015

В качестве белого пигмента использовали диоксид титана рутильной модификации, полученный хлоридным способом [72], свойства которого приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Характеристика диоксида титана

Показатель	Значение
Поверхностная обработка	Соединения Al, Si, Zr
Содержание TiO_2 (по ISO 591), %	92,5
Плотность, г/см ³	4,0
Маслоемкость, г/100 г	16
Яркость	97,5-98,3
Относительная рассеивающая способность	102,5

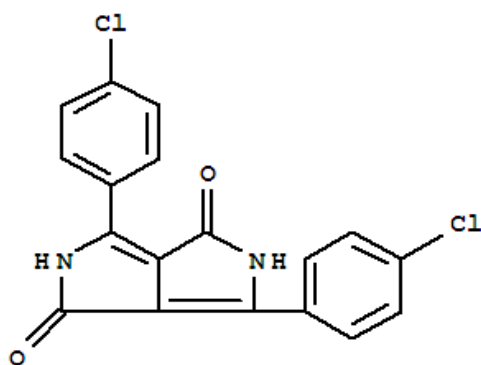
Для исследования влияния поверхностной обработки диоксида титана на свойства порошковых покрытий использовались четыре марки диоксида титана, свойства которых представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Характеристика диоксида титана различных марок

Показатель	Значение			
	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4
Поверхностная обработка	Отсутствует	Отсутствует	Соединения алюминия, кремния	Соединения алюминия, кремния и цинка
Содержание TiO_2 (по ISO 591), %	98,5	93,0	92,0	93,0
Плотность, г/см ³	4,2	3,9	3,9	4,0
Белизна	Нет данных	99,4	Нет данных	93,5
Маслоемкость, г/100 г	Нет данных	13,9	19	25

В качестве красного пигмента использовали красный органический пигмент на основе дикето-пирроло-пиррола:

1,4-дикето-3,6-бис(4-хлорофенил)пирроло[3,4-с] пиррол.



Свойства пигмента на основе дикето-пирроло-пиррола приведены в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Характеристика красного пигмента

Показатель	Значение
Молекулярная масса, г/моль	357,2
Точка плавления, °С	>300
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,6
Насыпная плотность, кг/м ³	500

В качестве синего и зеленого пигментов использовали фталоцианиновые пигменты, свойства которых приведены в таблице 2.10 и таблице 2.11.

Таблица 2.10 – Характеристика синего пигмента

Показатель	Значение
Точка плавления, °С	>300
рН водного экстракта	5-8
Плотность, г/см ³	1,5
Насыпная плотность, кг/м ³	320
Удельная поверхность, м ² /г	62

Таблица 2.11 – Характеристика зеленого пигмента

Показатель	Значение
Точка плавления, °С	>280
рН водного экстракта	6,5-8,5
Плотность, г/см ³	2,0
Насыпная плотность, кг/м ³	400

В качестве черного пигмента использовали технический углерод, свойства которого приведены в таблице 2.12.

Таблица 2.12 – Характеристика черного пигмента

Показатель	Значение
рН водного экстракта	1-4
Маслоемкость, г/100 г	160
Плотность, г/см ³	1,8
Удельная поверхность, м ² /г	550

В качестве матирующего агента использовали 4,5-дигидро-2-фенил-1Н-имидазол-1,2,4,5-бензентетракарбоксилат – отвердитель для эпоксидно-полиэфирных порошковых покрытий, свойства которого приведены в таблице 2.13.

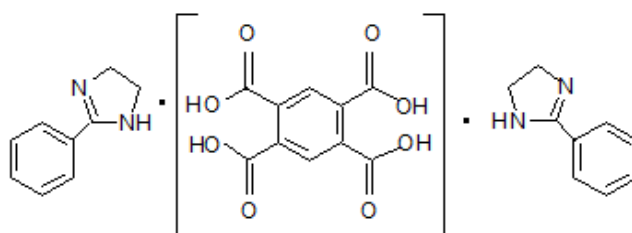


Таблица 2.13 – Характеристика матирующего агента

Показатель	Значение
Молекулярная масса, г/моль	516,53
Температура плавления, °С	224
Чистота, %	> 99

При выполнении работы использовали органические растворители, характеристика которых приведена в таблице 2.14.

Таблица 2.14 – Характеристика растворителей

Название	Формула	Молекулярная масса, г/моль	Плотность г/см ³	Температура кипения, °С
Ацетон	C ₃ H ₆ O	58,08	0,7899	56,1
Метилэтилкетон	C ₄ H ₈ O	72,12	0,8050	79,6
Толуол	C ₆ H ₅ CH ₃	92,14	0,8669	110,6
Метоксипропил-ацетат	C ₆ H ₁₂ O ₃	132,16	0,9650	146,0
Бутилацетат	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,16	0,8813	126,3
N-метил-пирролидон	C ₅ H ₉ NO	99,13	1,0280	206,0
Solvesso 150	солювент-нафта с содержанием производных нафталина до 10%	138,00	0,8980	160-180

2.2 Методы исследования

2.2.1 Получение порошковых красок

При получении порошковых красок компоненты рецептуры преобразуются в гетерогенную систему с равномерным распределением по объему частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды. Распределение порошка по размеру частиц должно быть таким, чтобы рецептура при нагревании расплавилась и превратилась в визуально однородную пленку за установленное время. Это проблема сравнительно легко разрешается для порошковых покрытий, не содержащих пигментов, но для систем, в состав которых входят пигменты и наполнители возникает ряд сложностей, так как многочисленные компоненты могут значительно различаться по размеру гранул, плотности, интервалам размягчения и химической реакционной способности.

На сегодняшний день стандартной технологией приготовления смесей для порошковых покрытий является образование смеси при плавлении с последующим охлаждением и измельчением. Данный процесс состоит из следующих стадий:

- 1) предварительное смешение;
- 2) смешение компонентов в расплаве (экструзия, экструдирование);
- 3) охлаждение и измельчение плава;
- 4) размол на мельнице и просеивание (разделение на фракции по тонкости помола).

Далее рассмотрим каждую из стадий более подробно.

1) Предварительное смешение

Исходные материалы для получения порошковых красок поставляются в различной форме и с различной плотностью. Обычно смолы поставляются в виде тонких пластинок с плотностью около $1,2 \text{ г/см}^3$, пигменты с плотностью до $4,5 \text{ г/см}^3$ и более поставляются в виде порошков со средним размером частиц в несколько микрон и менее. Размеры порошков и плотность большинства других компонентов рецептуры лежат между этими двумя крайними значениями.

Целью предварительного смешения является механическое смешение компонентов и гомогенизация смеси до состояния, когда компоненты не будут больше разделяться на последующих стадиях технологического процесса.

Стадию предварительного смешения мы проводили в высокоскоростном смесителе MRS 3-12 с лопастной мешалкой, производства фирмы «О.М.С.», Италия. В лабораторный смеситель загружали предварительно взвешенные компоненты, смешение — при частоте вращения ротора 10 с^{-1} в течение 10 минут.

2) Смешение компонентов в расплаве

Одной из наиболее важных операций в процессе производства порошковых красок является экструдирование - процесс образования смеси при плавлении. Экструдирование порошков, склонных к термоусадке, требует тщательного контроля по ряду параметров, так как смолы и сшивающие реагенты находятся в тесном контакте при повышенных температурах. Образование смеси при плавлении необходимо проводить при такой температуре, когда ещё не происходит химическая реакция отверждения между смолой и отвердителем. В то же время темпера-

тура должна быть достаточной для того, чтобы смола расплавилась в вязкую жидкость, что обеспечит максимально возможное смачивание пигмента.

Получение смесей при плавлении нужно проводить в условиях, обеспечивающих максимальное усилие сдвига. Это необходимо для того, чтобы раздавить агломераты пигмента. При отсутствии такого усилия могут возникнуть неоднородности и дефекты пленки. В то же время очень важно не допустить слишком большого усилия сдвига, так как это может привести к остановке оборудования. Обычно, как только происходит перебой или остановка в движении массы продукта, сразу же начинается процесс химического отверждения.

Для гомогенизации компонентов краски в расплаве с одновременным диспергированием пигментов и наполнителей применяют червячные смесители – экструдеры. По длине смесителя имеется несколько зон теплообмена. В первых зонах поддерживаются невысокие температуры, чтобы создать «поршень» из материала, выдавливающий расплав, а следующие за ними зоны нагревают до определенных температур. В производстве эпоксидно-полиэфирных порошковых красок используют двухчервячные экструдеры. Червяк имеет форму винта с переменным шагом и изменением направления винта. В работе использовался лабораторный двушнековый экструдер EBVP 20 фирмы O.M.C., Италия. Температура по зонам — 10, 20, 60, 90, 100 °C, частота вращения шнеков – 5 с⁻¹.

3) Охлаждение и измельчение плава

Для охлаждения до комнатной температуры горячего экструдата после процесса образования смеси при плавлении его пропускают через охлаждаемые водой цилиндры (валики), расположенные сразу после выходного отверстия экструдера. Экструдер укомплектован формовочными валками.

Уже при комнатной температуре, на стадии измельчения плава превращается в пластинки.

4) Размол и просеивание

После измельчения продукт в форме тонких пластинок поступает в механизм для размалывания и просеивания, после которого получается тонкодисперсный порошок, готовый для дальнейшего применения.

Размол производится в ударно-центробежных мельницах. Мельницы с разгрузкой материала через сито и работающие в замкнутом цикле с сепаратором (классификатором) позволяют исключить фракционирование измельченного материала. Сепаратор может быть не выносным, а заблокированным с ротором мельницы. Роторно-ситовые мельницы обеспечивают точный гранулометрический состав получаемого порошка. После размолы порошок пропускают через циклон для отделения мелкой фракции, наличие которой ухудшает физические свойства порошковой краски. С использованием сепарационного устройства отделяется определенная фракция. Чем больший процент частиц выходит за необходимый интервал, тем выше расход лакокрасочного материала в процессе нанесения [20].

В настоящей работе применялась ударно-центробежная мельница MMV 1/1 при частоте вращения ротора $183,3 \text{ с}^{-1}$. Изготовитель – фирма «О.М.С.», Италия.

Для просеивания порошковых красок применяются вибрационные сита. В зависимости от типа вибратора их делят на инерционные, в которых вибрация проводится с помощью дисбаланса, и электромагнитные - с помощью электромагнита (селеноида), через обмотку которого пропускается переменный ток. Применялось электромагнитное вибрационное сито фирмы Fritsch, Германия.

2.2.2 Определение растекания порошковых красок

Определение растекаемости порошковых красок проводилась по разработанному нами методу. Предложенная ранее методика [20, 73] используется для оценки растекаемости при производстве порошковых красок, но не позволяет проводить исследования и в изотермическом режиме, и при изменении температуры. Результаты, полученные по этой методике, трудно привести к классическим реологическим понятиям и величинам.

Растекание порошковых красок оценивали по изменению линейного размера таблетки с помощью часового индикатора (рисунок 2.1). Индикаторы предназначены для относительного или сравнительного измерения и проверки отклонений от формы, размеров, а также взаимного расположения поверхностей детали. Часовой индикатор состоит из корпуса 4, в котором через всю длинную втулку 6 проходит измерительный стержень 7 (шпиндель) с зубчатой рейкой, нарезанной на его поверхности.

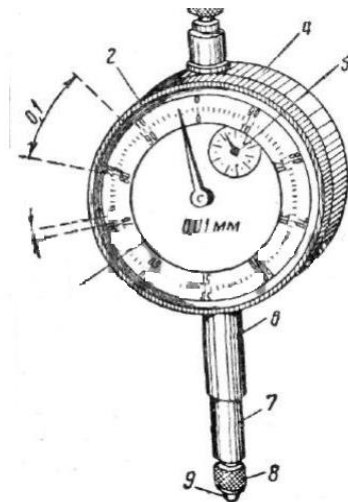


Рисунок 2.1 – Индикатор: а) общий вид часового индикатора: 1-циферблат, 2-обод, 3-голдовка, 4-корпус, 5-циферблат, 6-втулка, 7-измерительный стержень (шпиндель), 8-наконечник, 9-шарик.

В нижнем конце шпинделя установлен наконечник 8 с запрессованным в него шариком 9, являющимся измерительной поверхностью.

На лицевой стороне индикатора имеется циферблат 1 с круговой шкалой, разделенной на 100 частей. Полный оборот большой стрелки по этой шкале соответствует 1 мм вертикального перемещения стержня 7, а поворот стрелки на одно деление соответствует перемещению стержня на 0,01 мм. Перемещение стержня на целые миллиметры отмечается стрелкой на другой шкале, находящейся на циферблате 5.

На ноль индикатор устанавливают поворотом обода 2 циферблата или головки 3 измерительного стержня (при неподвижном циферблате). При измерении измерительную поверхность шарика прижимают к проверяемой поверхности и перемещая деталь или индикатор, определяют отклонение по шкале.

Таблетки порошковой краски прессуют в специальной форме при давлении 5 МПа. Высота таблетки должна составлять 5-6 мм.

Для определения растекания таблетку порошковой краски помещают на медную пластину, установленную на обогреваемом столике. Температуру измерения устанавливают по контактному термометру и контролируют по измерительному термометру. Заданная температура поддерживается с помощью термореле, соединенного с контактным термометром. Давление 70,4 кПа передается от груза массой 50 г через индикатор на шток диаметром 3 мм.

Шток часового индикатора устанавливают в центр таблетки через специальное отверстие в крышке столика. Через определенные промежутки времени отмечают показания индикатора, показывающие изменение высоты таблетки. Измерения проводят до тех пор, пока величина перемещения не будет постоянной.

По полученным данным строят зависимость перемещения штока от времени измерения. Скорость растекания оценивалась как первая производная зависимости растекания от времени на первом линейном участке.

2.2.3 Нанесение порошковых покрытий

Характеристики покрытий в большей степени зависят от состояния поверхности, подготовленной к окрашиванию. Основными факторами, влияющими на эти характеристики, являются наличие ржавчины, окалины, загрязнений (пыль, масла, соли, влага). Поэтому в технологическом процессе окрашивания металлических поверхностей первой операцией является подготовка поверхности.

Подготовка поверхности проводилась в соответствии с ГОСТ 9.402-2004 [74] и включала следующие операции: механическая очистка от окалины и ржавчины на шлифовальном станке с последующим обезжириванием поверхности растворителем (ацетоном).

Порошковый материал в настоящей работе наносился на подготовленную поверхность электростатическим распылителем «Стаер 60 М», предназначенным для нанесения полимерной порошковой краски на изделия из металла, керамики, МДФ и других материалов.

2.2.4 Определение физико-механических свойств отвержденных покрытий

Измерение толщины органических покрытий, нанесенных на окрашиваемую поверхность, проводилось в соответствии с ГОСТ Р 51694-2000 [75] магнитным толщиномером МТ-41НЦ с диапазоном измерения 0-12 мм и погрешностью 5%. Принцип действия толщиномера основан на измерении изменения распределения магнитной индукции в стержневом сердечнике преобразователя в зависимости от толщины покрытия.

При определении адгезии методом решетчатых надрезов, в соответствии со стандартом ГОСТ 15140-78 [76], на испытуемом участке поверхности образца на расстоянии от края не менее 10 мм делали режущим инструментом по линейке или шаблону не менее шести параллельных надрезов до металла длиной не менее 20 мм на расстоянии 1,2, или 3 мм друг от друга. Аналогичным образом делались надрезы в перпендикулярном направлении. В результате на покрытии образуются решетка из квадратов одинакового размера. После нанесения надрезов для удаления отслоившихся кусочков покрытия проводят мягкой кистью по поверхности решетки в диагональном направлении по пять раз в прямом и обратном направлении. Адгезию оценивали в баллах, используя при необходимости лупу, соответствии с таблицей разрушений, приведенной в стандарте [76].

Прочность пленок при ударе определялась в соответствии с ГОСТ Р 53007-2008 [77] на приборе У-1М. Метод заключается в определении максимальной высоты, при падении с которой груз массой 1 кг не вызывает видимых механических повреждений покрытия на металлической подложке.

Эластичность пленок определялась на прессе Эриксона, предназначенном для испытания лакокрасочных покрытий по ГОСТ 29309-92. Метод основан на

измерении глубины вдавливания металлической пластинки с покрытием в момент его разрушения при вдавливании сферического пуансона [78].

2.2.5 Определение оптических свойств отвержденных покрытий

В соответствии с ГОСТ Р 52663-2006 [79] для определения блеска лакокрасочных покрытий используются приборы - блескомеры с углами измерения 20° , 60° и 85° (Рисунок 2.2). Измерение проводят фотоэлектрическим методом, направляя на тестовую поверхность световой пучок постоянной силы под определенным углом и затем контролируя количество (интенсивность) отраженного света. Показатель блеска представляют как значение отражения поверхности по отношению к черному стеклянному стандарту [80].

а) Измерение блеска под углом 60° применяют для любых покрытий, однако для высокоглянцевых или матовых покрытий измерения следует проводить под углом 20° или 85° .

б) Измерение блеска под углом 20° , при котором в приемном устройстве используется меньшая апертура, предназначено для более точного определения блеска высокоглянцевых покрытий (т.е. покрытий, блеск которых при измерении под углом 60° составляет более 70 единиц).

в) Измерение блеска под углом 85° предназначено для более точного определения блеска матовых покрытий (т.е. покрытий, блеск которых при измерении под углом 60° составляет менее 10 единиц) [81].

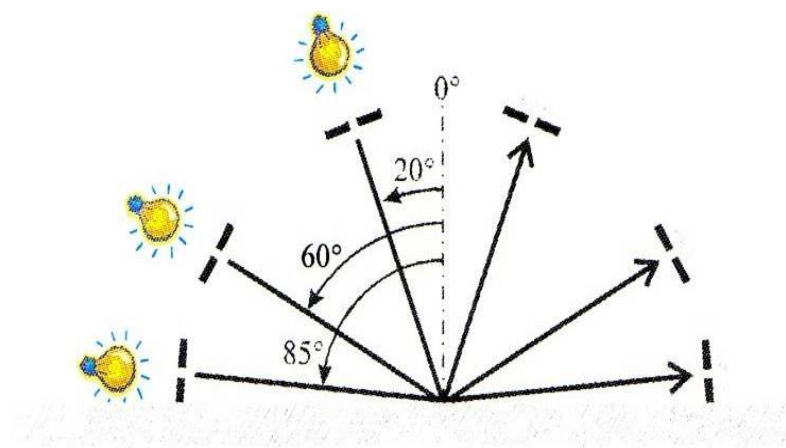


Рисунок 2.2 – Геометрия измерения блеска

Для высокоглянцевых покрытий могут быть получены сравнимые величины координат цвета при измерении с помощью интегрирующей сферы без ловушки зеркальной составляющей и с учетом поверхностного отражения.

Для матовых образцов и образцов с низким блеском условия измерения $8/d$ или $d/8$ (без ловушки блеска для обоих). Выборочно можно использовать условия измерения $45/0$ или $0/45$, если образец поворачивают во время измерения, или условия измерения $45/0$ в случае, если освещение тороидальное или под двумя пучками света под углом 90° друг к другу [81].

Измерение цвета спектрофотометрическим методом проводилось в соответствии со стандартами ГОСТ Р 52489-2005 [82] и ГОСТ Р 52662-2006 [83]. Полные различия в цвете (ΔE), светлоте (ΔL^*), чистоте цвета (ΔC) и цветовому тону (ΔH) определялись в соответствии со стандартом ГОСТ Р 52490-2005 [84].

Для измерения цвета порошковых покрытий использовали спектрофотометр 962 (фирма X-Rite). В приборе используется импульсная ксеноновая лампа с фильтром, обеспечивающая освещение стандартным излучением D_{65} в сфере, покрытой внутри сульфатом бария. Образец помещается в измерительное отверстие сферы, где он освещается диффузным светом (светом, падающим под всеми углами). Свет, отраженный от образца под углом 8° к нормали, собирается и проходит через отверстие в сфере к спектральному анализатору. С противоположной стороны под таким же углом к нормали располагается ловушка блеска или зеркальной составляющей света, отраженного от образца. В этом месте (зеркальный порт) часть сферы является заглушкой, покрытой сульфатом бария, которая при необходимости исключения зеркальной составляющей отодвигается и открывает ловушку света. Зеркальная составляющая коэффициента отражения возникает в результате отражения света глянцевой поверхностью.

Второй луч является лучом сравнения и представляет свет, отраженный от стен сферы. Он выходит из сферы через специальное отверстие и с помощью направляющего зеркала попадает на второй спектральный анализатор, идентичный спектральному анализатору света, отраженного образцом. Использование луча сравнения позволяет непосредственно по отношению отраженного света к па-

дающему свету измерять коэффициент отражения образца, который необходим для расчетов основных оптических характеристик системы $CIE L^*a^*b^*$.

Для получения спектров диффузного отражения использовали спектрофотометр «Пульсар». Расчет цвета производился по программе «Фотон» с использованием численного интегрирования по методу взвешенных ординат. Коэффициенты отражения для различных длин волн света при стандартном источнике света D65 определяются на спектрофотометре. Координаты цвета вычислялись по уравнениям [85].

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^xA — 0,20 и окуляра K20^x.

2.2.6 Измерение твердости отвержденных покрытий

Одной из наиболее распространенных характеристик, определяющих качество покрытий для материалов, возможность их применения в различных конструкциях и при различных условиях работы, является твердость. Испытания на твердость и адгезию проводятся чаще, чем определение других характеристик покрытий: прочности, ударостойкости и др. Поэтому твердость является характеристикой, определяющей эксплуатационный срок службы и антикоррозионную защиту любого покрытия промышленных изделий.

Если покрытие слишком твердое, то в условиях внешних и внутренних нагрузок, возникающих в период эксплуатации изделия, на покрытия могут образовываться трещины и кратеры. В течение короткого периода времени под покрытием начинается процесс коррозии металла, резко уменьшается адгезия покрытия, что в итоге приводит к полному разрушению защитного покрытия. С другой стороны, если покрытие слишком мягкое, недостаточно твердое, то любые механические или атмосферные воздействия оставляют на покрытии следы в виде

царапин, вмятин, проколов и разрывов. Это также приводит к образованию коррозии металла под покрытием, уменьшению адгезии.

При производстве покрытия необходимо обеспечить оптимальный баланс между характеристиками твердости и эластичности.

Измерение твердости по Бухгольцу проводилось согласно ГОСТ 22233-2001 [86]. Прибор Бухгольца (Рисунок 2.3) предназначен для испытания на твердость полимерных лакокрасочных покрытий. Твердость покрытия по Бухгольцу определяется по величине длины отпечатка от вдавливания индентора.

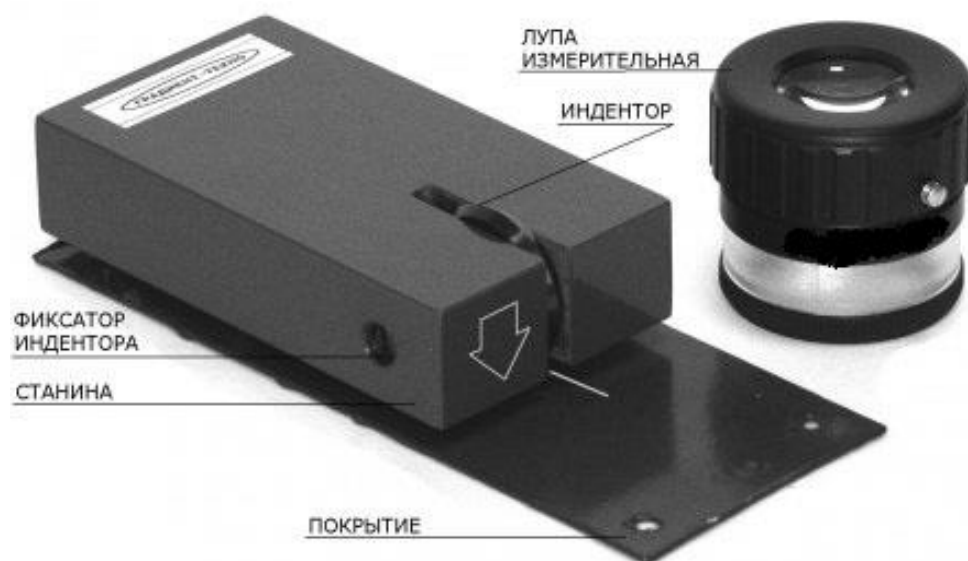


Рисунок 2.3 – Прибор Бухгольца

Измерение твердости по карандашу проводилось согласно ГОСТ Р 54586-2011 [87]. Настоящий стандарт устанавливает метод определения твердости лакокрасочных покрытий (однослойного покрытия или внешнего слоя лакокрасочной системы) с использованием карандашей различной твердости и применим только к гладким лакокрасочным покрытиям.

Вставляют карандаш в устройство для испытаний (Рисунок 2.4), и зажимают в нужном положении. Устройство должно быть расположено горизонтально на пластинке, а кончик грифеля должен упираться в поверхность покрытия.

Сразу после того, как кончик грифеля упрется в покрытие, толкают испытуемую пластинку в направлении от оператора на расстояние не менее 7 мм. Покрытие через 30 секунд осматривают для обнаружения воздействия, оставленного карандашом. Для оценки повреждений можно использовать лупу или микроскоп. После обнаружения повреждения повторяют испытание, снижая твердость, пока не перестанет оставаться след повреждения [87].

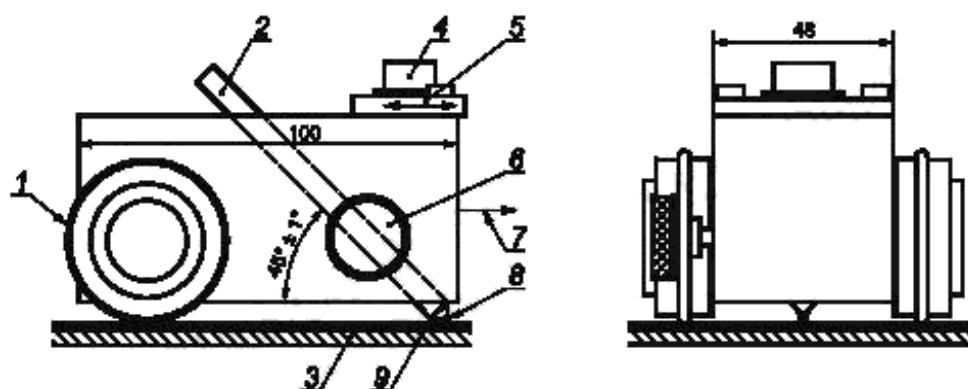


Рисунок 2.4 – Схематическое изображение устройства для определения твердости покрытий по карандашу

1 – резиновое уплотнительное кольцо, 2 – карандаш, 3 – окрашиваемая поверхность, 4 – уровень, 5 – небольшой подвижный груз, 6 – зажим, 7 – направление движения устройства, 8 – карандашный грифель, 9 – лакокрасочное покрытие.

Твердость покрытий по Кёнигу определяли на маятниковом приборе ТМЛ – 2142 (тип А) в соответствии с ГОСТ 5233-89 [88]. Действие маятникового прибора основано на свойстве опорного металлического шарика под тяжестью массы маятника вдавливаясь в покрытие. Чем меньше твердость пленки, тем глубже входит в нее индентор и тем больше радиус кривизны углубления в пленке совпадает с радиусом опорного шарика, что, в свою очередь, обуславливает меньший период качания маятника [89].

Определение твердости этим методом заключается в измерении продолжительности изменения заданной амплитуды затухающих колебаний маятника на определенную величину. Полученное значение продолжительности затухания

принимают за меру твердости покрытия. Это относительная величина, представляющая собой отношение продолжительности затухания колебаний маятника на поверхности покрытия к продолжительности затухания колебаний на поверхности эталонного образца. Эталоном служит полированная стеклянная пластина.

Твердость Н выражается в условных единицах – от 0,1 до 1,0 (1,0 – твердость эталона) и вычисляется по формуле (2.6):

$$H = \tau / \tau_1; \quad (2.1)$$

где: τ – продолжительность колебаний маятника с амплитудой от 5 до 2° на покрытии, с;

τ_1 – продолжительность колебаний маятника с амплитудой от 5 до 2° на стеклянной пластине («стеклянное» число), с

Метод измерения предъявляет очень высокие требования к точности изготовления деталей прибора, условиям проведения испытания (температуре, влажности, отсутствию сквозняков и т.д.) и к характеристикам, применяемых для испытания, пластинам, на которые наносится покрытие (шероховатость Ra не более 0,63 мкм, твердость HV не менее 500 ед.). Не допускается наличие на пластинах отпечатков пальцев, пыль и другие загрязнения.

2.2.7 Определение температуры стеклования порошковых композиций методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК)

Метод ДСК регистрирует процессы, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла. В методе ДСК образец подвергается воздействию определенной температурно-временной программы. Измеряется изменение температуры образца в процессе испытаний в сравнении с эталоном сравнения, который чаще всего является пустым тиглем. Результат испытаний приводится как температурно-временная характеристика сигнала ДСК, т.е. зависимость разницы температур образца и эталона в процессе испытаний от температуры и времени испытаний.

Эндотермические эффекты проявляются на графике отклонением вниз по ординате, экзотермические эффекты – отклонением вверх, в соответствии с DIN 51007 [90]. Температура экстраполированного начала отклонения кривой от базового

вой линии характеризует температуру проявившегося в ходе испытаний теплового эффекта (например, $T_{пл}$), а площадь пика характеризует сам тепловой эффект явления (в Дж/г). Переход стеклования проявляется чаще всего как плечо на кривой, т.е. незначительное отклонение от базовой линии. Температура стеклования, определяется как температура половины высоты плеча (середина). При оценке температуры стеклования, также рассчитывается разность теплоемкости (ΔC_p) [91].

Определение температуры стеклования проводилось на дифференциально-сканирующем калориметре DSC 1 ф. Mettler Toledo в соответствии с ИСО 11357 [92].

2.2.8 Определение температуры стеклования порошковых композиций методом термомеханического анализа

Все известные методы термомеханического анализа (ТМА) полимеров основаны на измерении температурной зависимости деформации образца, предварительно переведенного в стеклообразное или кристаллическое состояние под действием заданной постоянной или периодической нагрузки. Получаемые таким образом термомеханические кривые полимерных материалов в общем случае позволяют охарактеризовать их поведение в широком интервале температур – от температуры стеклования до температуры начала интенсивного разложения, установить степень влияния механических напряжений на каждый характерный участок кривой [93].

Метод пенетрации при постоянно действующем напряжении и импульсном режиме ТМА позволяет [94] обнаружить влияние микро- и топологической структуры эластомеров на их пластоэластические свойства. Импульсный метод нагружения дает возможность разделить возникающую деформацию на необратимую и обратимую составляющие для получения информации о поведении образцов в любой температурной точке.

Анализируя температурные зависимости, можно не только определить температуры стеклования и текучести, но и получить сведения о кристаллизации,

эластических и вязкостных свойствах исследуемых образцов. Метод позволяет определять изменения размеров полимеров, металлов, керамики и композитов под механическим напряжением в зависимости от температуры [95].

Методом термомеханического анализа температуру стеклования определяли на приборе, состоящем из штока, датчика температур и скоростей, регистратора перемещения штока самописца. Образец помещали в печь и устанавливали на него шток. Диаметр штока 0,75 мм, масса штока 100 г. Таким образом, нагрузка на образец составляла 2,219 МПа. Температуру стеклования каждого образца определяли при нагрузке в 2,219 МПа, скорость нагрева составляла 2 °С / мин.

2.2.9 Оценка дисперсионной и полярной составляющих поверхностной энергии твердого тела

Поверхностное натяжение (поверхностная энергия) конденсированных фаз обусловлена наличием межмолекулярных взаимодействий за счет кулоновских сил, водородных связей, диполь - дипольного взаимодействия (силы Дебая), взаимодействия диполь – индуцированный диполь (силы Кeesома) и дисперсионного взаимодействия.

Суммарное поверхностное натяжение « σ » выражается как сумма:

$$\sigma = \sigma^D + \sigma^P$$

где σ^D - дисперсионная составляющая поверхностного натяжения;

σ^P - полярная составляющая поверхностного натяжения.

Составляющие поверхностного натяжения могут быть определены при использовании уравнения зависимости работы адгезии от дисперсионной и полярной составляющих контактирующих фаз:

$$W_a = \sigma_{\text{ж}}(1 + \cos\theta)$$

$$W_a = 2(\sqrt{\sigma_T^D \sigma_{\text{ж}}^D} + \sqrt{\sigma_T^P \sigma_{\text{ж}}^P})$$

Используя жидкости с известным соотношением σ^D и σ^H и определив для них косинус краевого угла смачивания исследуемой твердой поверхности можно найти искомое значение дисперсионной и полярной составляющих поверхностной энергии твердого тела (σ_T^D и σ_T^H), решая систему уравнений:

$$\begin{cases} \sigma_{ж_1} (1 + \cos \theta_1) = (\sqrt{\sigma_T^D \sigma_{ж_1}^D} + \sqrt{\sigma_T^H \sigma_{ж_1}^H}) \\ \sigma_{ж_2} (1 + \cos \theta_2) = (\sqrt{\sigma_T^D \sigma_{ж_2}^D} + \sqrt{\sigma_T^H \sigma_{ж_2}^H}) \end{cases}$$

и поверхностную энергию твердого тела

$$\sigma = \sigma_T^D + \sigma_T^H$$

Краевой угол смачивания определялся с использованием горизонтального микроскопа МГ-377, оснащенного гонеометрическим окуляром. Расчет поверхностной энергии твердого тела проводился по методу Ву [96].

2.2.10 Определение содержания в пленке гель-золь фракции

Метод определения глубины отверждения покрытий по содержанию в пленке гель-золь фракции основан на способности растворимой части пленки (золь-фракция), не связанной в полимерную сетку (гель-фракция), вымываться органическим растворителем. Заключается метод в количественном определении гель-фракции [97].

Исследуемые композиции наносят на стеклянные пластины в один слой и выдерживают необходимое время (10 минут) в сушильном шкафу при температуре формирования покрытия (200°C). Отвержденные пленки на стеклянных пластинах взвешивают на аналитических весах (с точностью до 0,0001 г) и помещают в патрон из фильтровальной бумаги (30x80 мм). Далее проводят экстракцию пленок ацетоном в аппарате Сокслета (Рисунок 2.5). Аппарат Сокслета предназначен для экстракции (процесс разделения смеси жидких или твердых веществ с помощью избирательных растворителей).

Принцип работы аппарата Сокслета: пары растворителя (ацетона), нагретые в колбе, поступают по боковой трубке в экстрактор, конденсируются в холоди-

нике и образовавшийся чистый растворитель попадает в экстрактор (средняя часть), где находятся образцы, когда уровень растворителя достигнет уровня верхней части трубки, растворитель по ней перетекает в колбу. Физическая сущность экстракции состоит в переходе извлекаемого (экстрагируемого) вещества из жидкой или твердой фазы в фазу жидкого экстрагента при их взаимном соприкосновении.

Содержание золь-фракции в пленке оценивают по количеству вымытой растворимой части растворителем из отвержденной пленки.

Содержание гель-фракции в лаковых пленках вычисляется по формуле:

$$G = \frac{(G_n - a)}{(G_0 - a)} \cdot 100\%,$$

где G_0 – масса стекла с пленкой до экстракции;

G_n – масса стекла с пленкой после экстракции;

a – масса чистого стекла.

Для наполненных полимерных покрытий содержание гель-фракции в полимерной составляющей вычисляют по формуле:

$$\Gamma, \% = \frac{(m_2 - m_1 \cdot \omega_{\text{ПГ}})}{(m_1 \cdot \omega_{\text{ПОЛИМ}})} \cdot 100\%,$$

где m_2 – масса пленки после экстракции ($m_2 = m_1 - \Delta m$);

m_1 – масса пленки до экстракции.

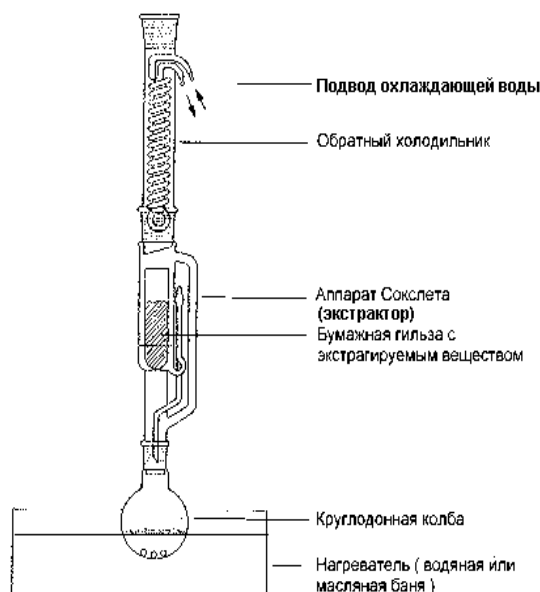


Рисунок 2.5 – Аппарат Сокслета

2.2.11 Расчет параметров сетки полимера по степени набухания

Растворение полимеров с линейными гибкими молекулами сопровождается набуханием – процессом, в котором происходит не только диффузия молекул растворяемого вещества в растворителе (как у низкомолекулярных веществ), но, главным образом, диффузия молекул растворителя в высокомолекулярное соединение. Это связано с тем, что макромолекулы в обычных аморфных полимерах упакованы сравнительно неплотно и в результате теплового движения гибких цепей между ними периодически образуются весьма малые пространства, в которые могут проникать молекулы растворителя, обладающие малыми размерами и большой подвижностью.

Набухание не всегда заканчивается растворением. Очень часто после достижения некоторой степени набухания процесс прекращается. Одна из причин такого явления – ограниченное смешение полимера и растворителя, другая – в том, что между молекулами полимера существуют поперечные химические связи. Это исключает разделение макромолекул и их переход в раствор. При набухании такого полимера гибкие участки макромолекул, лежащие между узлами сетки, растягиваются и распрямляются, т.е. переходят в менее вероятные состояния. В результате энтропия системы уменьшается, причем это уменьшение может быть

равным увеличению энтропии в результате смешения. В этот момент набухание прекращается, и система приходит в равновесное состояние. При большом числе поперечных химических связей между макромолекулами полимеры вообще перестают набухать.

На явлении равновесного набухания основывается теория расчета структурных параметров сетки (сшитых полимеров) Флори.

По уравнению Флори определяют объем полимера, заключенный между соседними узлами сетки:

$$\ln(1+1/Q) - (1+Q)^{-1} - \mu \cdot (1+Q)^{-2} - V_p/V_c \cdot [(1+Q)^{-1/3} - 0.5 \cdot (1+Q)^{-1}] = 0$$

где μ - константа взаимодействия полимера с растворителем

$$\mu = 0,5$$

V_p - мольный объем растворителя

$$V_p = 90,16 \text{ см}^3/\text{моль}$$

V_c - объем полимера, заключенный между соседними узлами сетки

Q - равновесная степень набухания

$$Q = (\rho_p / \rho_{p-\text{ля}}) \cdot (P_{\text{наб}} / P_{\text{сух}} - 1)$$

где ρ_p - плотность полимера

$$\rho_p = 1,05 \text{ г/см}^3$$

$\rho_{p-\text{ля}}$ - плотность растворителя

$$\rho_{p-\text{ля}} = 0,80473 \text{ г/см}^3$$

$P_{\text{наб}}$ - масса набухшего полимера, г

$P_{\text{сух}}$ - масса сухого полимера, г

К активным цепям относят цепи, способные нести нагрузку при деформациях. Участки цепей в виде свободных концов и золь - фракция составляют пассивную часть сетки.

Основными параметрами сетки являются:

- молекулярная масса отрезка цепи между соседними узлами сетки

$$M_c = V_c \cdot \rho_p$$

- степень сшивания

$$\gamma = 1/(S+S^{0,5})$$

где S – содержание золь - фракции в сшитом полимере, %

- доля активных цепей

$$V_a = (1-S)^2 \cdot (1-2 \cdot \gamma \cdot S) \cdot (1+\gamma \cdot S)$$

где S – доля золь – фракции в сшитом полимере

С целью определения параметров сетки сшитого полимера предварительно взвешенные стеклянные пластинки с отвержденной композицией помещали на решетку эксикатора, под которой стояла чашка Петри с метилэтилкетонем и вакуумировали их в течение четырех часов. Набухшие пластинки взвешивали, определяли максимальную степень набухания и вакуумировали вновь без растворителя, чтобы определить остаточное набухание.

2.2.12 Определение массовой доли эпоксидных групп

Определение эпоксидных групп основано на гидрогалогенировании смолы бромистым или иодистым водородом. Бромистый водород в момент выделения активно взаимодействует с эпоксидными группами, и поэтому возможно определение массовой доли эпоксидных групп с помощью кислотно-основного титрования.

Реактивы:

а) уксусный ангидрид, х. ч.;

б) ацетон, ч. д. а., перегнанный;

в) хлорная кислота, х. ч., 42%-ная и 0,1 н. раствор в уксусной кислоте.

Смешивают 18 мл хлорной кислоты с 300 мл ледяной уксусной кислоты и 73 мл уксусного ангидрида и доводят объем раствора до 1 л ледяной уксусной кислотой; титр полученного раствора устанавливают по карбонату натрия или бифталату калия;

г) бромид тетраэтиламмония, х. ч., раствор. Растворяют 100 г бромида тетраэтиламмония в 400 мл ледяной уксусной кислоты;

д) уксусная кислота ледяная, х. ч.;

е) кристаллический фиолетовый, 0,1%-ный раствор в ледяной уксусной кислоте.

Навеску смолы 0,05 -0,2 г, взятую с точностью 0,0001 г, растворяют в 10-15 мл ацетона, добавляют 5 мл раствора бромид тетраэтиламмония и титруют 0,1Н хлорной кислотой потенциометрически или в присутствии индикатора. Перед определением проводят контрольный опыт.

Содержание эпоксидных групп x (в %) находят по формуле:

$$x = \frac{a * K * 0,0043}{g} * 100,$$

где a – объем 0,1 н. раствора хлорной кислоты, израсходованной на титрование, мл;

K – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора хлорной кислоты к точно 0,1 н.;

0,0043 – масса эпоксидных групп, соответствующая 1 мл точно 0,1Н раствора хлорной кислоты, г;

g – масса эпоксидной смолы, г.

2.2.13 Определение кислотно-основных свойств поверхности пигмента

Определение содержания кислотно-основных центров с одновременным установлением их силы, основано на использовании метода неводного титрования этих центров раствором п-толуолсульфокислоты и едкого калия. В качестве растворителя используется ацетон, являющийся индеферентным растворителем с большой дифференцирующей силой. В отличие от воды, имеющей ионное произведение, равное 14, логарифм константы сольволиза ацетона равен 26, то есть шкала рН или рС для органического растворителя растягивается с 14 до 26. Причем для ацетона имеет место удачная величина разбега ЭДС при переходе от сильных кислот к сильным основаниям, равной ≈ 1400 , то есть имеется возможность прямой корреляции значения ЭДС полунейтрализации кислоты и основания со значением рК или функции Гаммета при условном переносе ее значений для водной среды. Чрезвычайно важное значение имеет выбор электрода сравнения.

Многие ранее предпринятые неудачные попытки применения этого метода титрования были связаны с тем, что на полупроницаемой перегородке хлорсеребряного электрода, заполненного водным насыщенным раствором хлорида калия, возникает концентрационный потенциал, искажающий полученное значение потенциалов при титровании. Кроме этого, из-за большого перепада осмотического давления идет диффузия ионов K^+ из воды в ацетон. В качестве электрода сравнения используется хлорсеребряный электрод, заполненный насыщенным спиртовым раствором хлористого калия. В качестве рабочего электрода используется стеклянный электрод марки ЭСЛ - 061. В промежутке между экспериментами он должен быть регенерирован в слабом водном растворе соляной кислоты. При потенциометрическом титровании значения рН и рК связаны уравнением:

$$pK_A = pH - \lg \frac{a_{A^-}}{a_{AH}},$$

где a_{A^-} - активность диссоциированной кислоты;

a_{AH} - активность недиссоциированной кислоты.

Аналогичная зависимость и для рК_В. Обычно рК может быть установлено по величине рН, соответствующей полунейтрализации, то есть когда $\lg \frac{a_{A^-}}{a_{AH}}$ обращается в 0. Однако это относится к водным растворам и, хотя уравнение справедливо и для неводных систем, но практически, воспользоваться им затруднительно из-за неопределенности значения рН переходящего в рL (концентрация ионов лиония ($CH_3-CO-CH_3H^+$)). Как видно рК связано со значением потенциала в точке полунейтрализации.

Берется 0,1 г исследуемого порошка, взвешенного с точностью до 0,01г, вносят в стакан вместимостью 50 см³. Добавляется 30 мл ацетона и помещают стакан на магнитную мешалку. Погружают электродную систему в стакан с суспензией исследуемого порошка и включают перемешивание. С помощью кнопок «-mV» и «+mV» определяют знак потенциала. С помощью кнопки «-1÷14» нахо-

дят начальное значение потенциала исследуемой суспензии, а с помощью кнопок «-1÷4», «4÷9», «9÷14» определяют более точное его значение.

После установления значения потенциала снимают начальное показание милливольтметра. Титрант в суспензию исследуемого порошка вводят порциями и снимают значения потенциала с милливольтметра. Титрование заканчивают, когда добавление нескольких порций титранта к суспензии исследуемого порошка не приводит к изменению потенциала.

Концентрация кислотных (основных) центров на поверхности вычисляется по точкам эквивалентности на кривой титрования по следующей формуле:

$$C = \frac{C_T \cdot V \cdot 10^3}{m},$$

где C – концентрация кислотных (основных) центров, мкмоль/г;

C_T – концентрация титранта, моль/дм³;

V – объем, пошедший на титрование, см³;

m – масса порошка, г.

3 Результаты работы и их обсуждение

3.1 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) [98]. Эти процессы отражаются на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), приведенных на рисунке 3.1 для ненаполненных эпоксидно-полиэфирных материалов, предназначенных для формирования глянцевых (а и b) и матовых (с и d) покрытий, соответственно. На рисунках 3.1a и 3.1c видны пороги, соответствующие расстекловыванию ($\approx 60^\circ\text{C}$) и тепловой эффект реакции образования трехмерной структуры. На рисунках 3.1b и 3.1d приведены кривые ДСК для отвержденных покрытий, на которых проявляется порог, соответствующий переходу полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние ($\approx 90^\circ\text{C}$).

Матирование реализуется за счет опережающего образования сшитого матирующим агентом эпоксидного полимера, несовместимого с эпоксидно-полиэфирным [99]. Отличие формы кривой ДСК на рисунке 3.1c, полученной для композиции, содержащий матирующий сшивающий агент, от кривой на рисунке 3.1a связано с перекрытием тепловых эффектов взаимодействия матирующего сшивающего агента с избытком эпоксидного олигомера и взаимодействия эпоксидного олигомера с полиэфиром.

В случае матовой композиции образуется полимер с более высокой температурой стеклования, что следует из рисунков 1b и 1d.

Из данных, представленных на рисунке 3.1, следует выбор температуры для исследования растекаемости в изотермическом режиме, которая должна лежать между температурами стеклования исходной композиции и температурой начала гелеобразования.

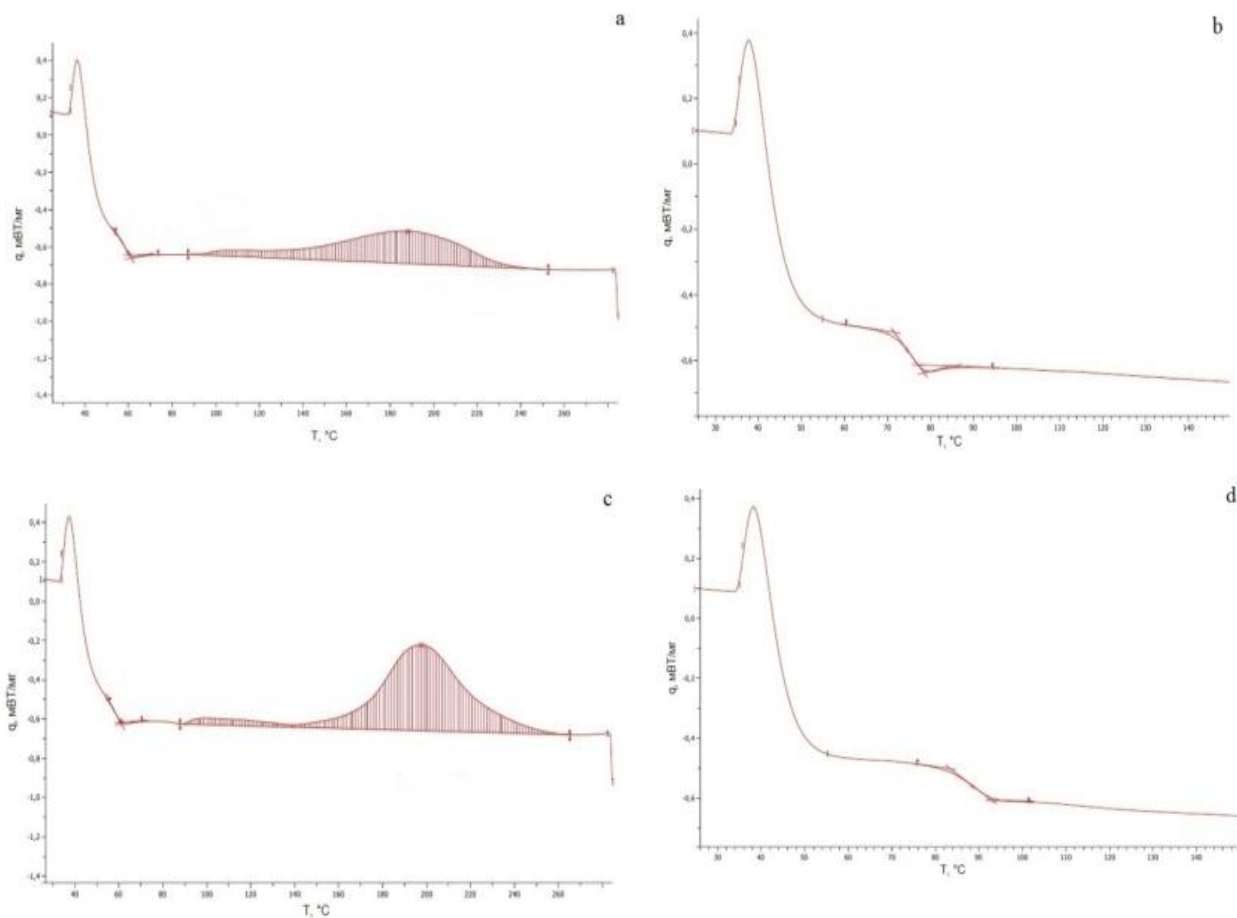


Рисунок 3.1 – Результаты ДСК анализа образцов ненаполненной глянце- вой (a, b) и матовой (c,d) экструдированной эпоксидно-полиэфирной компо- зиции: a,c – порошкового материала; b,d – сформированного покрытия

Растекаемость композиций является одним из факторов, определяющих эксплуатационные свойства порошковых покрытий, такие как сплошность покры- тий и оптические свойства. Для оценки скорости растекания порошковых красок нами была разработана методика по ее определению, основанная на измерении изменения линейного размера таблетки порошковой краски на обогреваемой по- верхности. Таблетки порошковой краски прессуют в специальной форме при дав- лении 5 МПа. Для определения растекания таблетку порошковой краски помеща- ют на медную пластину, установленную на термостатируемом столике. Давление 70,4 кПа передается через шток часового индикатора на плунжер, установленный по центру таблетки. Через определенные промежутки времени отмечают показа- ния индикатора, показывающие изменение высоты таблетки. Измерения проводят

до прекращения перемещения штока. По полученным данным определяют зависимость изменения радиуса таблетки (l) (то есть пути растекания в соответствии с уравнением Уошборна [100]) во времени. Измерения могут проводиться как в изотермическом режиме, так и в режиме сканирования температуры.

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.

На рисунке 3.2 приведены зависимости пути растекания полиэфирной и эпоксидной смол и их смесей в соответствии с составами для глянцевых и матовых порошковых красок от времени при постоянной температуре ($75 \pm 2^\circ\text{C}$).

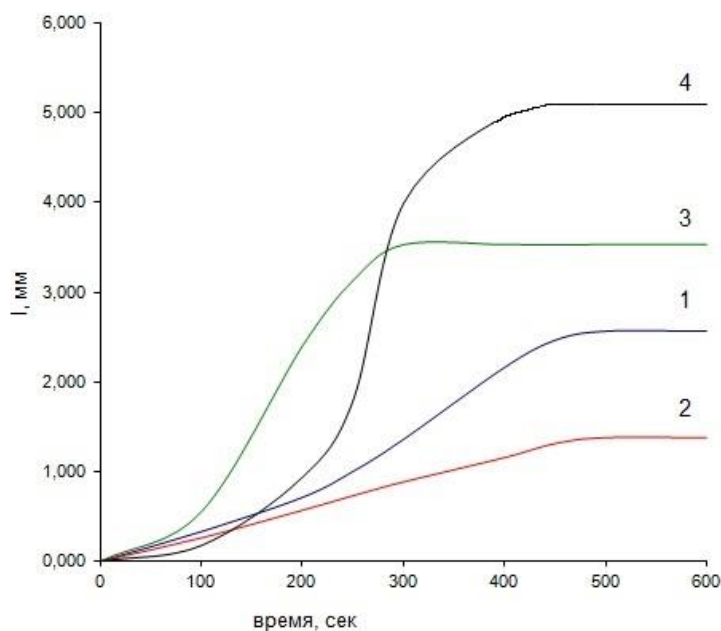


Рисунок 3.2 – Растекание полимерных компонентов и их смесей для глянцевых и матовых порошковых красок от времени при постоянной температуре ($75 \pm 2^\circ\text{C}$): 1 – полиэфирная смола, 2 – эпоксидная смола, 3 – смесь полиэфирной и эпоксидной смол для получения глянцевого покрытия, 4 – смесь полиэфирной и эпоксидной смол для получения матового покрытия.

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.

Для возможности аналитического дифференцирования кривых растекания (Рисунок 3.3) они были аппроксимированы рядом уравнений, приведенных в таблице 3.1, позволивших определить начальную скорость растекания исследуемых образцов (Таблица 3.2)

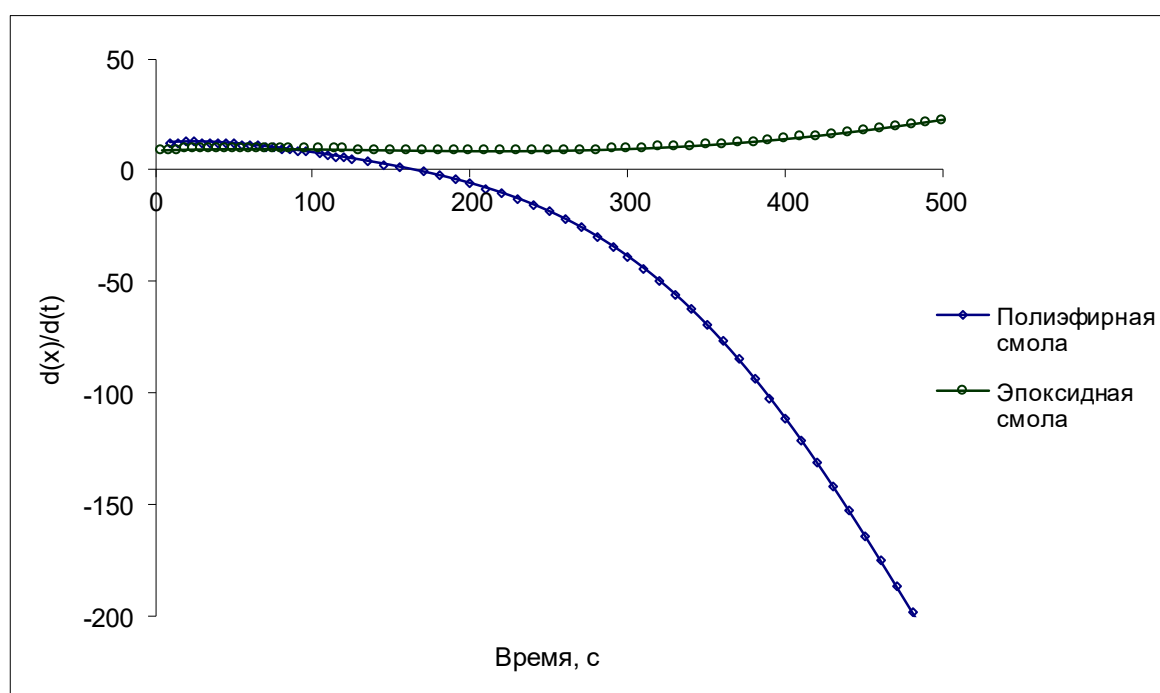


Рисунок 3.3 – Дифференциальные кривые растекания для полиэфирной и эпоксидной смол

Таблица 3.1 - Уравнения, описывающие процесс растекания полимерных компонентов порошковых красок

Полимерные компоненты	Уравнение	Коэффициент корреляции
Полиэфирная смола	$y = 5 \cdot 10^{-12}x^6 - 7 \cdot 10^{-09}x^5 + 3 \cdot 10^{-06}x^4 - 0,0007x^3 + 0,0418x^2 + 11,447x - 53,977$	$R^2 = 0,9996$
Эпоксидная смола	$y = -1 \cdot 10^{-10}x^5 + 2 \cdot 10^{-07}x^4 - 9 \cdot 10^{-05}x^3 + 0,0124x^2 + 8,4294x - 2,4316$	$R^2 = 0,9999$

Таблица 3.2 – Начальные скорости растекания полиэфирной и эпоксидной смол

Полимерные компоненты	Начальная скорость растекания, мкм/с
Полиэфирная смола	11,45
Эпоксидная смола	8,43

Дифференцирование зависимости изменения пути растекания (l) от времени при постоянной температуре позволяет получить кинетические зависимости. На рисунке 3.4 приведены кинетические кривые растекания при температуре 75 °С, превышающей температуры стеклования для полиэфирной и эпоксидной смол и их смесей.

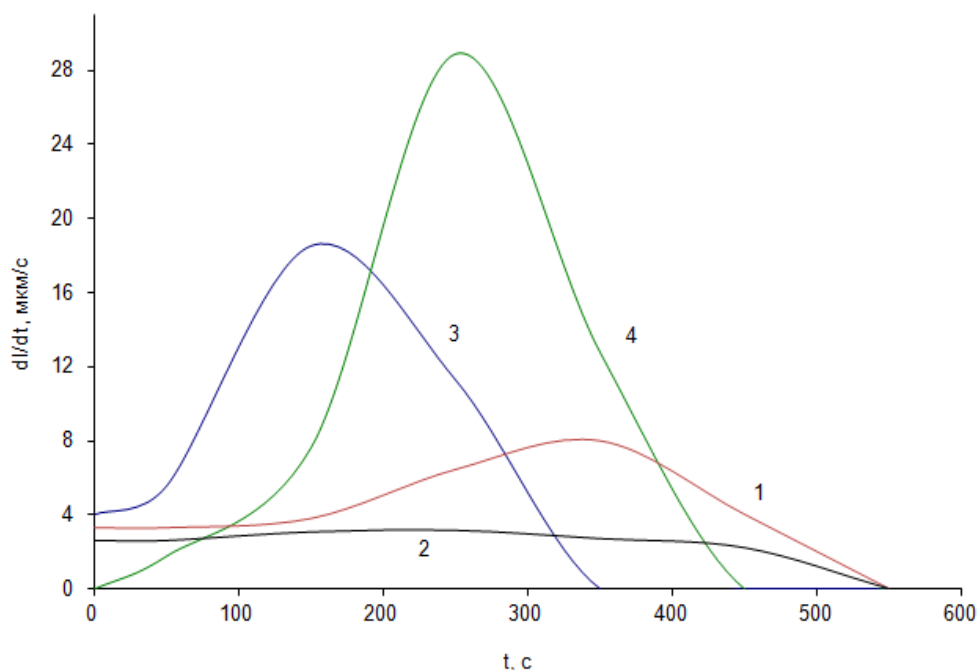


Рис. 3.4 – Кинетика растекания полимерных компонентов и их смесей для гляцевых и матовых порошковых красок от времени при постоянной температуре ($75\pm 2^\circ\text{C}$): 1 – полиэфирная смола, 2 – эпоксидная смола, 3 – смесь полиэфирной и эпоксидной смол для получения глянцевого покрытия, 4 – смесь полиэфирной и эпоксидной смол для получения матового покрытия.

Как следует из рисунка 3.4, описывающего кинетику растекания, на всех зависимостях имеет место три участка: первый участок постоянной скорости растекания, который соответствует растекловыванию смол (в случае смеси – растекловыванию компонента с более низкой температурой стеклования и растворению в нем компонента с более высокой температурой стеклования). Второй участок соответствует растеканию полностью растеклованных смол, характеризуется ускорением с последующим постепенным замедлением растекания. Третий участок соответствует замедлению и остановке растекания. Кинетика замедления растекания, практически, соответствует уравнению Уошборна.

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 связано с растворимостью эпоксидной смолы в полиэфире, т.к. расплав полиэфира яв-

ляется термодинамически хорошим растворителем для эпоксидного олигомера, что отражается в перекрывании радиусов совместимости этих компонентов и близости трехмерных параметров растворимости (Рисунок 3.5).

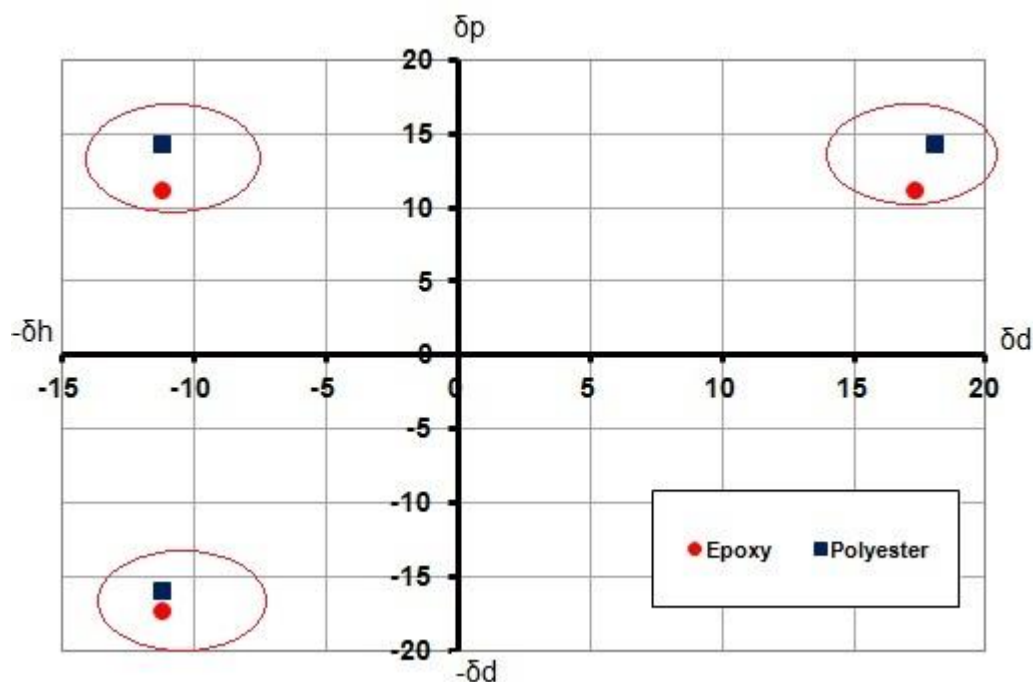


Рисунок 3.5 – Проекция параметров растворимости эпоксидного и полиэфирного олигомеров

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 значительный избыток эпоксидного компонента, имеется 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.

Как видно из рисунка 3.4 смеси эпоксидного и полиэфирного компонентов характеризуются сложным характером зависимости скорости растекания во времени. Причем, зависимость скорости растекания смеси с избытком полиэфира имеет бимодальный характер, в отличие от расплава смеси с избытком эпоксиды, для которого зависимость проходит через максимум. Такая кинетика растекания связана с образованием растворов двух олигомеров различного состава, имеющих различные вязкости.

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-1Н-имидазол-1,2,4,5-бензотетракарбоксилата.

С целью изучения влияния пигментирования на процесс формирования порошкового покрытия нами было определено растекание порошковых красок при постепенном нагревании. На рисунке 3.6 приведены кривые изменения радиуса (l) растекания образцов порошковых материалов – красок и ненаполненных композиций с соответствующими добавками в процессе нагрева.

Из приведенных на рисунке 3.6 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.

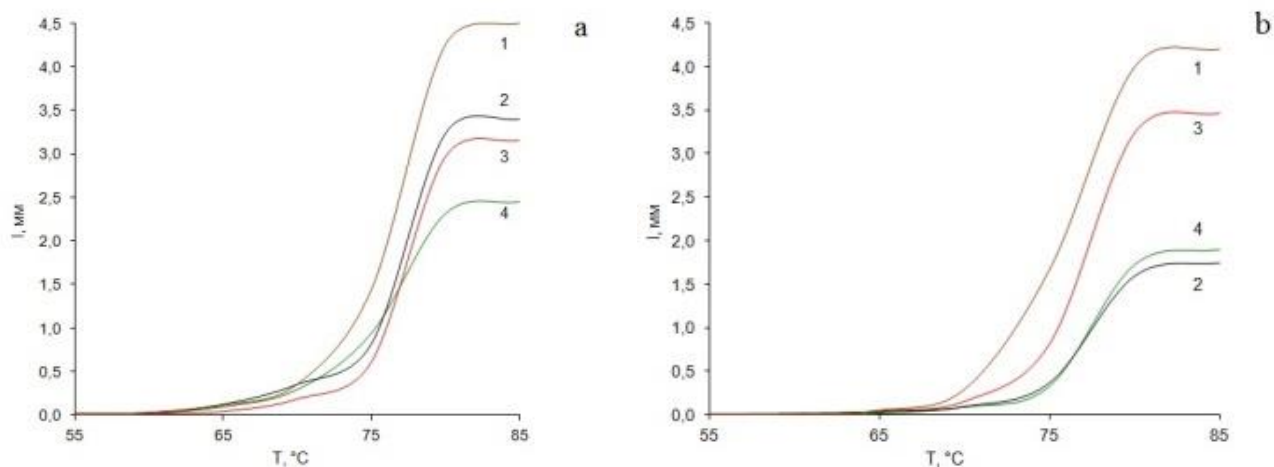


Рисунок 3.6 – Растекание образцов эпоксидно-полиэфирных гляцевых (а) и матовых (b) порошковых красок в процессе нагревания: 1 – лаковая композиция, 2 – черная краска, 3 – красная краска, 4 – зеленая краска.

Влияние пигментирования на скорость растекания порошковых красок исследовалось в изотермическом режиме. Такие условия в некоторой степени моделирует процесс формирования порошкового покрытия. Для придания цвета исследуемым образцам использовались пигменты, приведенные в таблице 3.3. В качестве наполнителя использовался осажденный сульфат бария (бланфикс). 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.

Таблица 3.3. Пигменты, используемые в исследуемых образцах порошковых материалов.

Цвет сформированного покрытия	Пигмент	Плотность, г/см ³	ОКП в покрытиях, %	
			Для глянцевого	Для матового
RAL 9016	Диоксид титана рутильной модификации	4,0	13,1	62,7
RAL 9005	Технический углерод	1,8	12,7	62,5
RAL 6005	Фталоцианиновый зеленый	2,0	10,6	63,4
RAL 5002	Фталоцианиновый синий	1,5	8,8	62,6
RAL 3000	Пигмент на основе дикетопирроло-пиррола	1,6	13,3	62,8

На рисунке 3.7 приведены кинетические кривые для глянцевых порошковых красок.

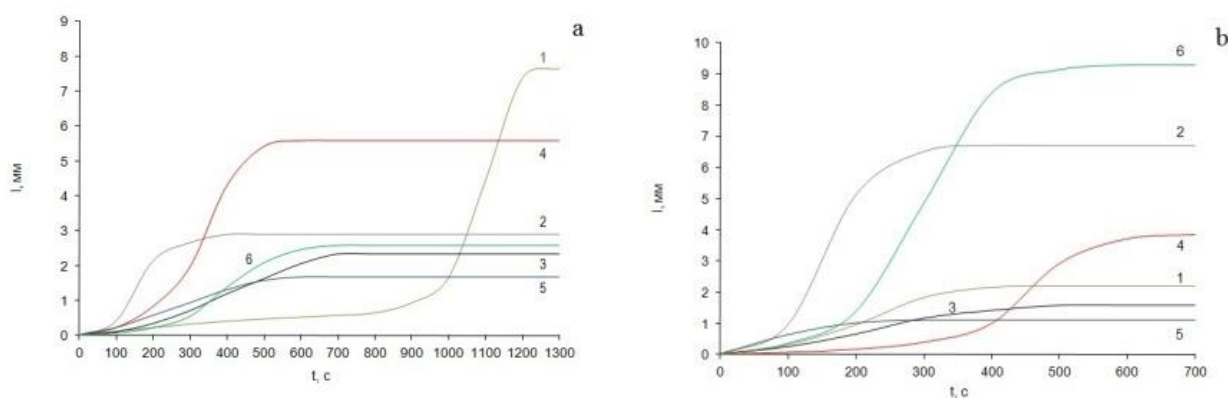


Рисунок 3.7 – Растекание глянцевых (а) и матовых (б) порошковых красок от времени при постоянной температуре ($75 \pm 2^\circ\text{C}$): 1 – лаковая композиция, 2 – белая краска, 3 – черная краска, 4 – красная краска, 5 – синяя краска, 6 – зеленая краска.

Из приведенных кинетических кривых (Рисунок 3.7) видно, что пигментирование оказывает значительное влияние на процесс растекания порошкового материала. Необходимо отметить, что, несмотря на близкие значения ОКП, а для матовых покрытий практически одинаковые, сравнительно малые количества цветных пигментов, значительно и по-разному влияют на растекаемость расплавов. При этом пигментирование диоксидом титана (белая порошковая краска) приводит к самому значительному повышению растекаемости, в наименьшей степени усиливает текучесть наполнение фталоцианиновым зеленым пигментом и техническим углеродом.

Процесс растекания можно адекватно описать полиномиальными зависимостями, приведенными в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Уравнения, описывающие процесс растекания глянцевых порошковых красок

Цвет порошковой краски	Уравнение	Коэффициент корреляции
Лак	$y = -8 \cdot 10^{-14} x^6 + 3 \cdot 10^{-10} x^5 - 3 \cdot 10^{-07} x^4 + 0,0002 x^3 - 0,04 x^2 + 7,8977 x - 93,871$	$R^2 = 0,9987$
RAL 9005	$y = 5 \cdot 10^{-08} x^4 - 8 \cdot 10^{-05} x^3 + 0,0421 x^2 + 0,391 x - 53,444$	$R^2 = 0,9999$
RAL 9016	$y = -1 \cdot 10^{-10} x^6 + 1 \cdot 10^{-07} x^5 - 5 \cdot 10^{-05} x^4 + 0,0083 x^3 - 0,5921 x^2 + 28,82 x - 309,23$	$R^2 = 0,9974$
RAL 3000	$y = -6 \cdot 10^{-10} x^5 + 8 \cdot 10^{-07} x^4 - 0,0004 x^3 + 0,1209 x^2 - 0,6384 x - 17,656$	$R^2 = 0,9998$
RAL 5002	$y = 2 \cdot 10^{-12} x^6 - 3 \cdot 10^{-09} x^5 + 2 \cdot 10^{-06} x^4 - 0,0006 x^3 + 0,1005 x^2 + 2,4974 x - 19,011$	$R^2 = 0,9998$
RAL 6005	$y = 7 \cdot 10^{-10} x^5 - 1 \cdot 10^{-06} x^4 + 0,0006 x^3 - 0,1103 x^2 + 11,002 x - 236,08$	$R^2 = 0,9993$

Дифференциальные кривые, характеризующие скорость растекания, приведены на рисунках 3.8 и 3.9, начальная скорость растекания – в таблице 3.5.

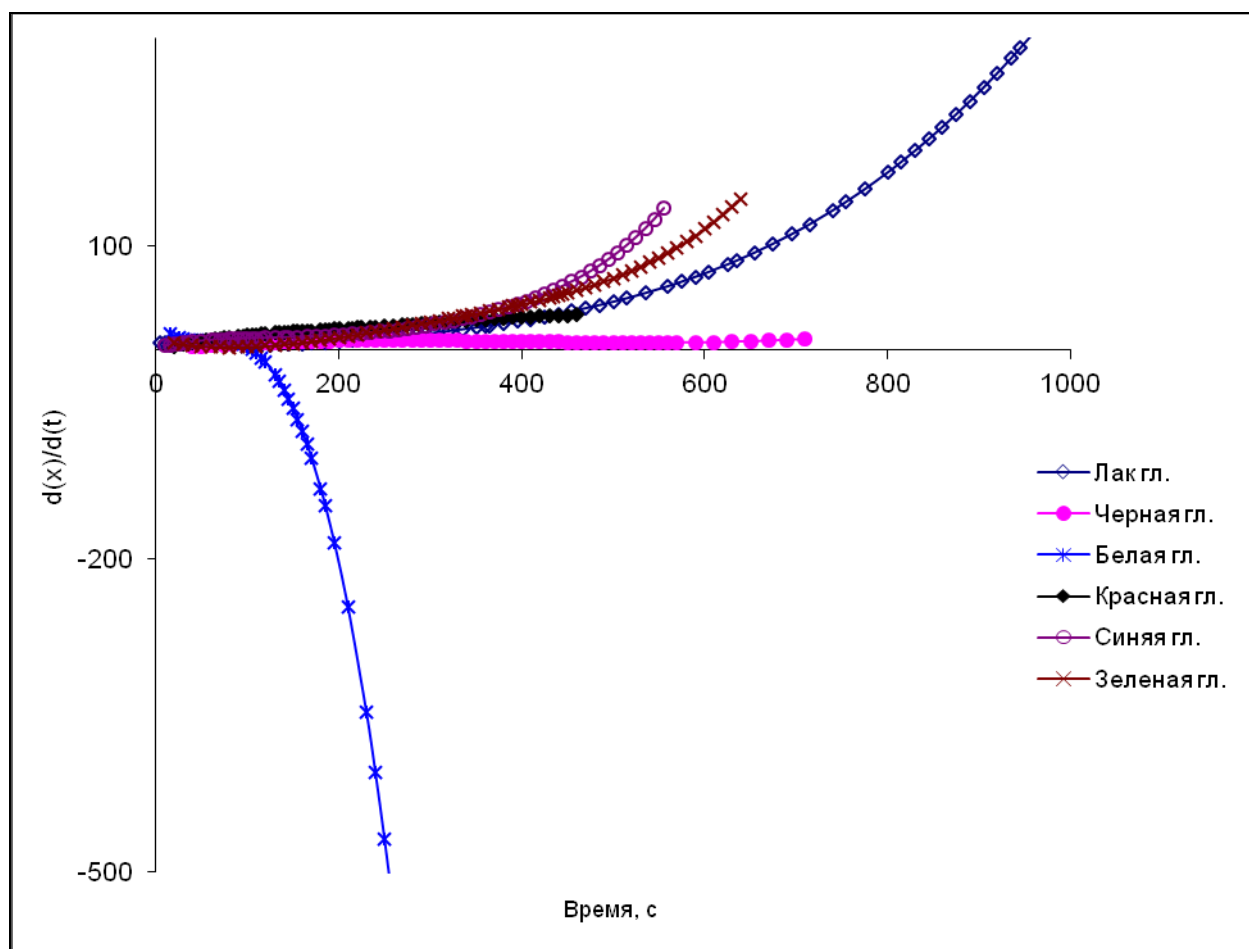


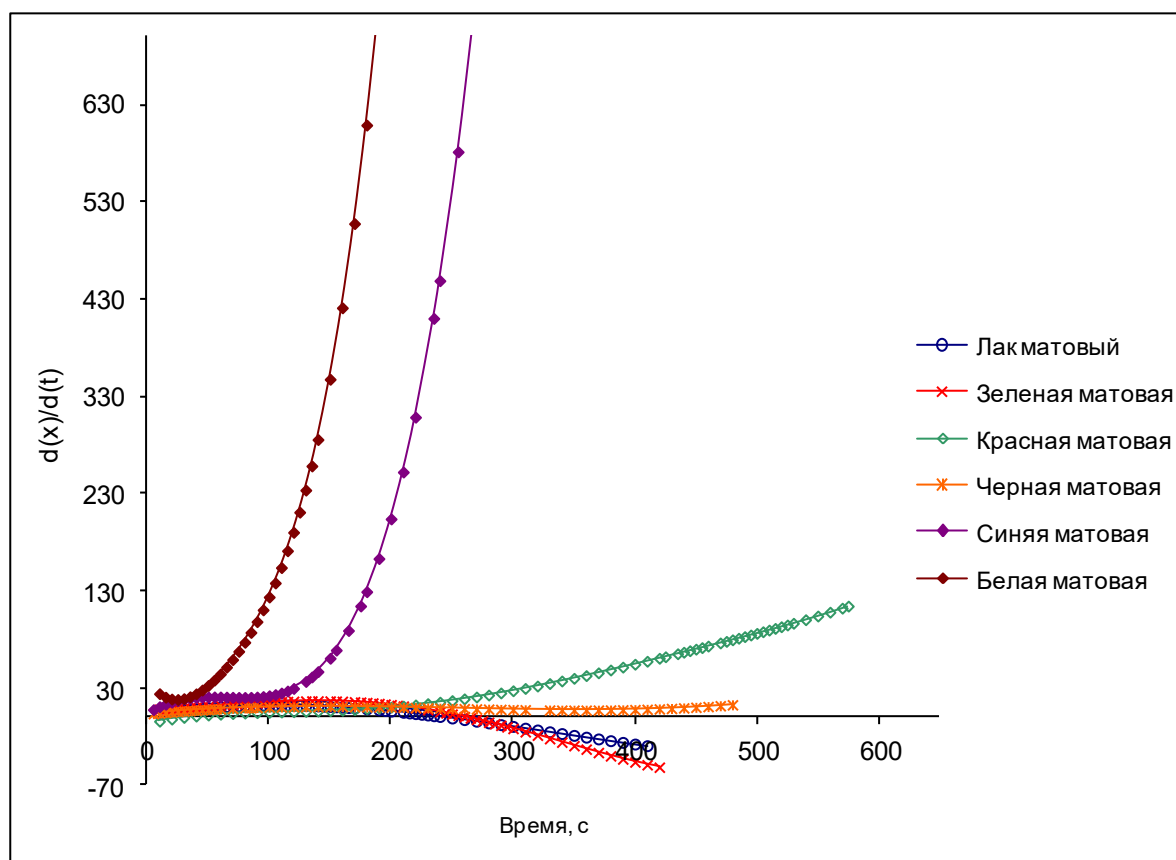
Рисунок 3.8 – Дифференциальные кривые изменения деформации образцов глянцевых порошковых красок во времени при постоянной температуре ($75 \pm 2^\circ\text{C}$)

Таблица 3.5 – Уравнения, описывающие процесс растекания матовых порошковых красок

Цвет	Уравнение	Коэффициент корреляции
Лак	$y = 3 \cdot 10^{-07}x^4 - 0,0004x^3 + 0,1072x^2 + 2,1055x + 15,955$	$R^2 = 0,9993$
RAL 9005	$y = 2 \cdot 10^{-07}x^4 - 0,0002x^3 + 0,0619x^2 + 3,3464x + 53,818$	$R^2 = 0,9995$
RAL 9016	$y = -4 \cdot 10^{-10}x^6 + 4 \cdot 10^{-07}x^5 - 0,0001x^4 + 0,0162x^3 - 0,8784x^2 + 37,544x - 274,96$	$R^2 = 0,9993$

Продолжение таблицы 3.5

Цвет	Уравнение	Коэффициент корреляции
RAL 3000	$y = 2 \cdot 10^{-12}x^6 - 4 \cdot 10^{-09}x^5 + 3 \cdot 10^{-06}x^4 - 0,0009x^3 + 0,1429x^2 - 6,4141x + 113,95$	$R^2 = 0,9992$
RAL 5002	$y = -2 \cdot 10^{-08}x^5 + 1 \cdot 10^{-05}x^4 - 0,0036x^3 + 0,3791x^2 + 4,5332x + 55,531$	$R^2 = 0,9996$
RAL 6005	$y = 2 \cdot 10^{-09}x^5 - 2 \cdot 10^{-06}x^4 + 0,0004x^3 + 0,0127x^2 + 8,0382x - 82,209$	$R^2 = 0,9995$

Рисунок 3.9 – Дифференциальные кривые изменения деформации образцов матовых порошковых красок во времени при постоянной температуре ($75 \pm 2^\circ\text{C}$)

В таблице 3.6 приведены скорости растекания глянцевых и матовых порошковых красок.

Таблица 3.6 – Скорость растекания глянцевых и матовых порошковых красок

Цвет	Блеск, %	Начальная скорость растекания, мкм/с
RAL 9005	86,4	0,4
	14,5	3,3
RAL 9016	100	28,8
	24,8	37,5
RAL 6005	96,6	11,0
	27	8,0
RAL 5002	100	2,5
	18	4,5
RAL 3000	100	0,6
	29	6,4
Лак	100	7,9
	39	2,1

По всей вероятности, 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 от глянцевых порошковых красок большую долю объемной концентрации пигмента занимает несовместимый с основной полимерной матрицей высокодисперсный эпоксидный трехмер, 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.

ся по сравнению с непигментированным материалом. Самое заметное снижение текучести наблюдается у красной матовой порошковой краски, текучесть черной и зеленой сопоставима с текучестью непигментированного материала. Ускоряет процесс растекания матовых порошковых материалов наполнение диоксидом титана.

Как следует из приведенных результатов пигментирование композиций значительно влияет на их текучесть при нагревании. Различное влияние пигментов на растекаемость, по всей вероятности связано с их различной адсорбционной способностью компонентов расплава. Естественно, большую роль должно играть и заполнение композиционного материала пигментом. Но это требует специального исследования, так как при больших наполнениях препятствовать растеканию будет структурная прочность дисперсной системы. В глянцевых материалах все исследуемые пигменты приводят к росту текучести. По повышению текучести порошковые краски можно расположить в следующем порядке: зеленая, черная, синяя, красная, белая, пигментированные соответственно фталоцианиновым зеленым пигментом, техническим углеродом, фталоцианиновым синим пигментом, пигментом на основе дикето-пирроло-пиррола, диоксидом титана.

В материалах для матовых покрытий зеленого, синего и белого цвета пигментирование приводит к повышению текучести, в красках черного и особенно красного цвета - к снижению. Снижение текучести связано со структурирующим действием используемых пигментов по отношению к пленкообразующей системе.

Также было исследовано влияние отдельных пигментов и наполнителей, а также их объемного содержания на растекаемость модельных эпоксидно-полиэфирных композиций. В качестве таких объектов были выбраны: наиболее распространенный неорганический пигмент – диоксид титана рутильной модификации, неорганический белый наполнитель – сульфат бария и красный органический пигмент на основе дикето-пирроло-пиррола, оказывающий значительное влияние на растекание порошковых красок. На рисунках 3.10-3.11 приведены кривые растекания модельных композиций, содержащих в качестве наполнителя сульфат бария. Объемное содержание наполнителя выбрано в соответствии с ре-

цептурой белой порошковой краски. Кроме того, были приготовлены композиции, содержащие 20%-ный избыток и недостаток сульфата бария.

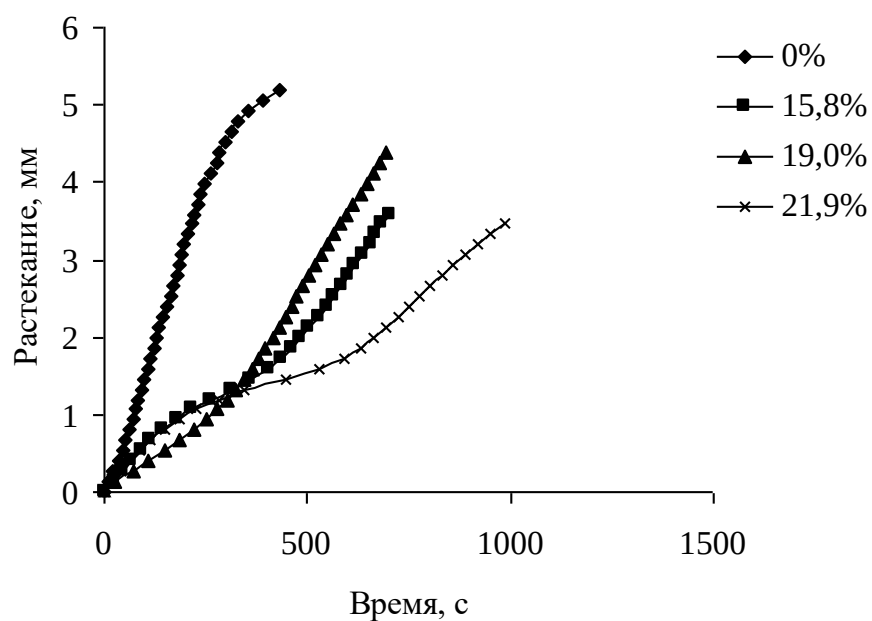


Рисунок 3.10 – Растекание глянцевых композиций, наполненных сульфатом бария

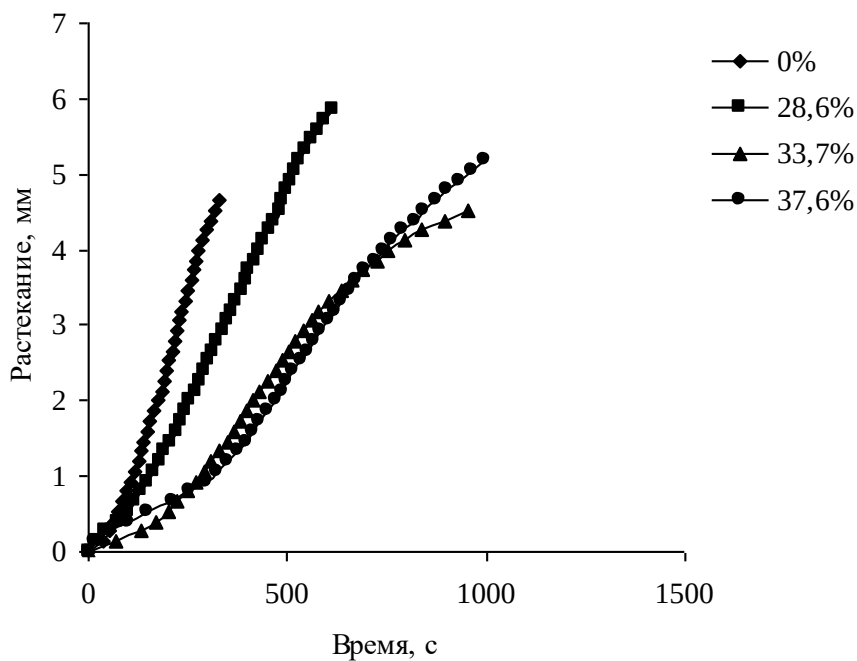


Рисунок 3.11 – Растекание матовых композиций, наполненных сульфатом бария

Из приведенных данных видно, что введение сульфата бария снижает скорость растекания как гляцевых, так и матовых композиций в соответствии с увеличением его объемного содержания.

На рисунках 3.12-3.13 представлены кривые растекания модельных образцов порошковых красок, наполненных диоксидом титана при объемном наполнении, рассчитанным аналогично композициям на основе сульфата бария.

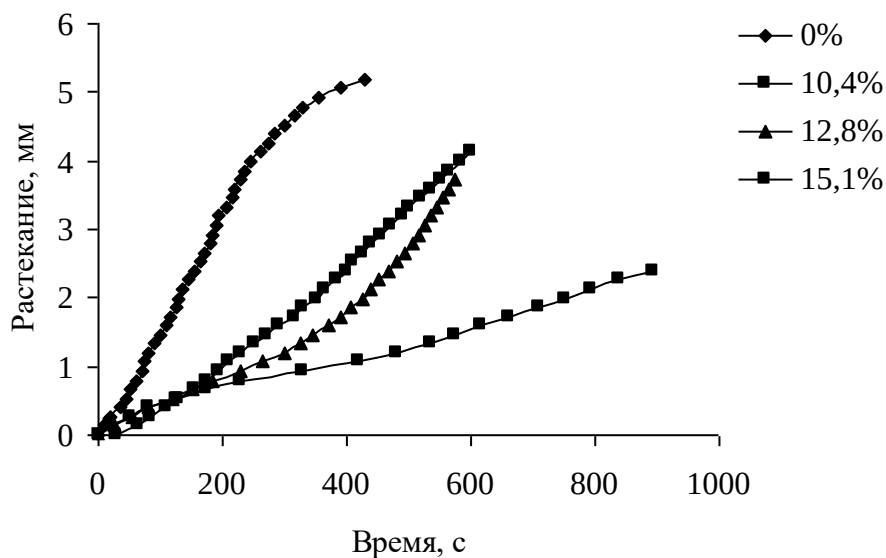


Рисунок 3.12 – Растекание гляцевых композиций, наполненных диоксидом титана

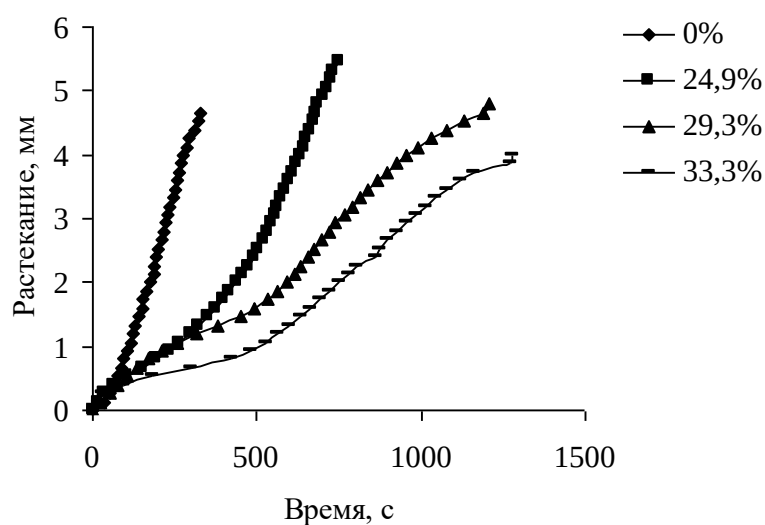


Рисунок 3.13 – Растекание матовых композиций, наполненных диоксидом титана

Растекание модельных композиций на основе диоксида титана так же, как и в случае наполнения сульфатом бария, замедляется с увеличением объемного наполнения.

На рисунках 3.14-3.15 представлены кривые растекания модельных образцов порошковых красок, наполненных органическим пигментом на основе дикето-пирроло-пиррола. Объемное содержание наполнителя в этом случае рассчитано по рецептуре красной порошковой краски.

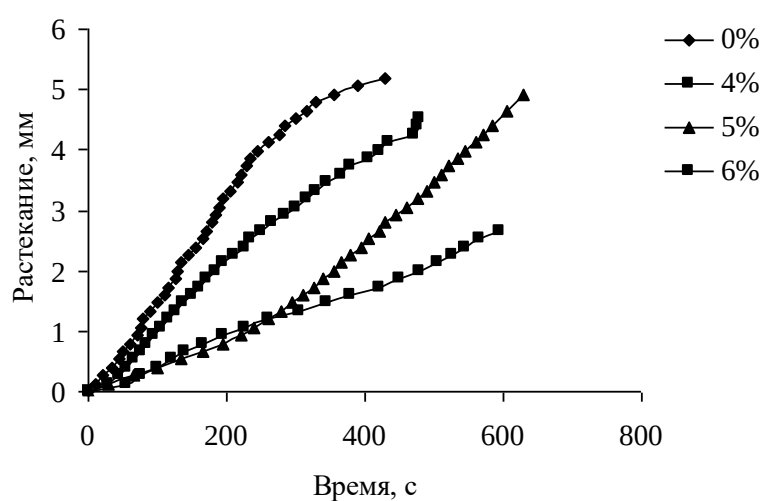


Рисунок 3.14 – Растекание глянцевых композиций, наполненных красным пигментом на основе дикето-пирроло-пиррола

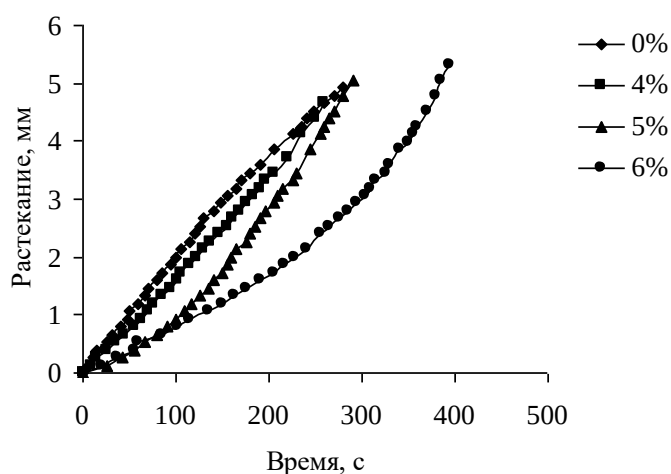


Рисунок 3.15 – Растекание матовых композиций, наполненных красным пигментом на основе дикето-пирроло-пиррола

Из приведенных зависимостей следует, что красный органический пигмент в меньшей степени влияет на скорость растекания, чем сульфат бария и диоксид титана, но его содержание в составе порошковых композиций также замедляет их растекание.

По кривым растекания методом графического дифференцирования были рассчитаны начальные скорости растекания для глянцевых и матовых композиций. Если скорость растекания, с учетом средней толщины таблетки, перевести в градиент скорости (скорость сдвига), а затем с учетом напряжения, создаваемого грузом на таблетку, перевести в эффективную вязкость и взять ее обратную величину, можно получить некоторое значение текучести материала, характеризующей ее реологические свойства. Результаты расчета приведены в таблицах 3.7-3.8.

Таблица 3.7 – Скорость растекания и текучесть глянцевых композиций

Наполнитель	Объемное наполнение, %	Скорость растекания, мкм/с	Текучесть, $\text{кПа}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
сульфат бария	0	17,7	0,125
	15,8	7,60	0,053
	19,0	5,60	0,039
	21,9	5,10	0,035
диоксид титана	0	17,7	0,125
	10,4	7,80	0,055
	12,8	7,60	0,053
	15,1	3,00	0,021
пигмент на основе дикето-пирроло- пиррола	0	17,7	0,125
	4,0	9,20	0,065
	5,0	8,90	0,062
	6,0	4,70	0,032

Таблица 3.8 – Скорость растекания и текучесть матовых композиций

Наполнитель	Объемное наполнение, %	Скорость растекания, км/с	Текучесть, $\text{кПа}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
сульфат бария	0	18,6	0,132
	28,6	11,5	0,080
	33,7	7,70	0,053
	37,6	7,40	0,052
диоксид титана	0	18,6	0,132
	24,9	12,0	0,085
	29,3	5,80	0,041
	33,3	4,00	0,028
пигмент на основе дикето-пирроло-пиррола	0	18,6	0,132
	4,0	18,0	0,127
	5,0	16,4	0,116
	6,0	15,0	0,106

Зависимости скоростей растекания для глянцевых и матовых композиций от объемного наполнения приведены на рисунках 3.16-3.17.

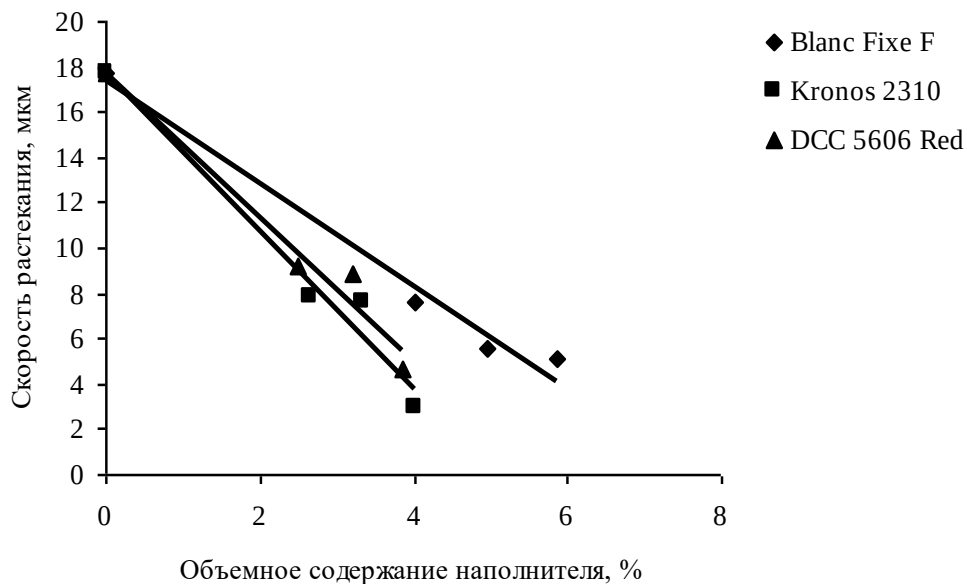


Рисунок 3.16 – Зависимость скорости растекания от наполнения для глянцевых композиций

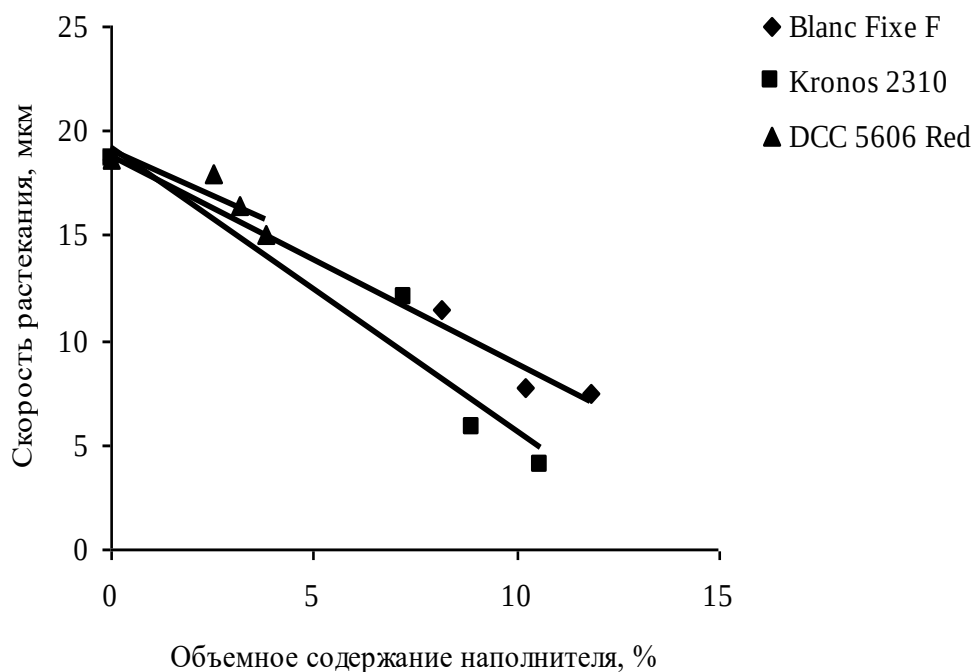


Рисунок 3.17 – Зависимость скорости растекания от наполнения для матовых композиций

Учитывая то, что на исследуемом участке объемных содержаний пигментов или наполнителей зависимости скоростей растекания от содержаний близки к линейным, можно вычислить коэффициенты замедления растекания или снижения текучести – относительное снижение этих величин при увеличении наполнения на единицу. Из результатов, приведенных в таблице 3.9, следует, что введение наполнителей меньше влияет на текучесть матовых композиций, чем глянцевых. Это связано с тем, что на текучесть композиций для матовых покрытий оказывает влияние в большей степени гетерогенность, вызванная образованием несовместимого с полиэфиром эпоксидного полимера – продукта взаимодействия эпоксидного олигомера с матирующим сшивающим агентом.

Таблица 3.9 – Коэффициенты замедления растекания наполненных порошковых композиций

	Коэффициенты замедления растекания, мм/с	
	Глянцевые	Матовые
диоксид титана	-319	-136
сульфат бария	-226	-98
пигмент на основе дикетопирроло-пиррола	-346	-88

В ряду исследованных пигментов наиболее значительное влияние на коэффициент замедления растекания отмечено для органического пигмента в композициях для глянцевых покрытий. Это связано с его большим структурирующим действием, по всей вероятности из-за худшей смачиваемости расплавом. Менее значительное влияние пигментов на растекание композиций для матовых покрытий связана с лучшей смачиваемостью пигментов расплавом эпоксидного олигомера по сравнению с полиэфиром, так как его количество в рецептуре больше в 6 раз, а молекулярная масса в 3-4 раза ниже.

Избыток эпоксидного олигомера в порошковых материалах для матовых покрытий связан с тем, что матирование реализуется за счет опережающего образования эпоксидного полимера, несовместимого с эпоксидно-полиэфирным, образование которого происходит позднее. Кроме этого, в расплаве находится фенилимидазолин пиромеллитовой кислоты, содержащий кислотные и основные группы. Он выступает в роли амфотерного ПАВ, улучшающего смачиваемость пигментов и снижающего внутреннее трение в системе.

На примере белой порошковой краски было определено влияние количества матирующего агента на их растекаемость.

На рисунке 3.18 приведены кривые растекания, а в таблице 3.10 – скорости растекания, на рисунке 3.19 – зависимость скорости растекания от содержания матирующего агента.

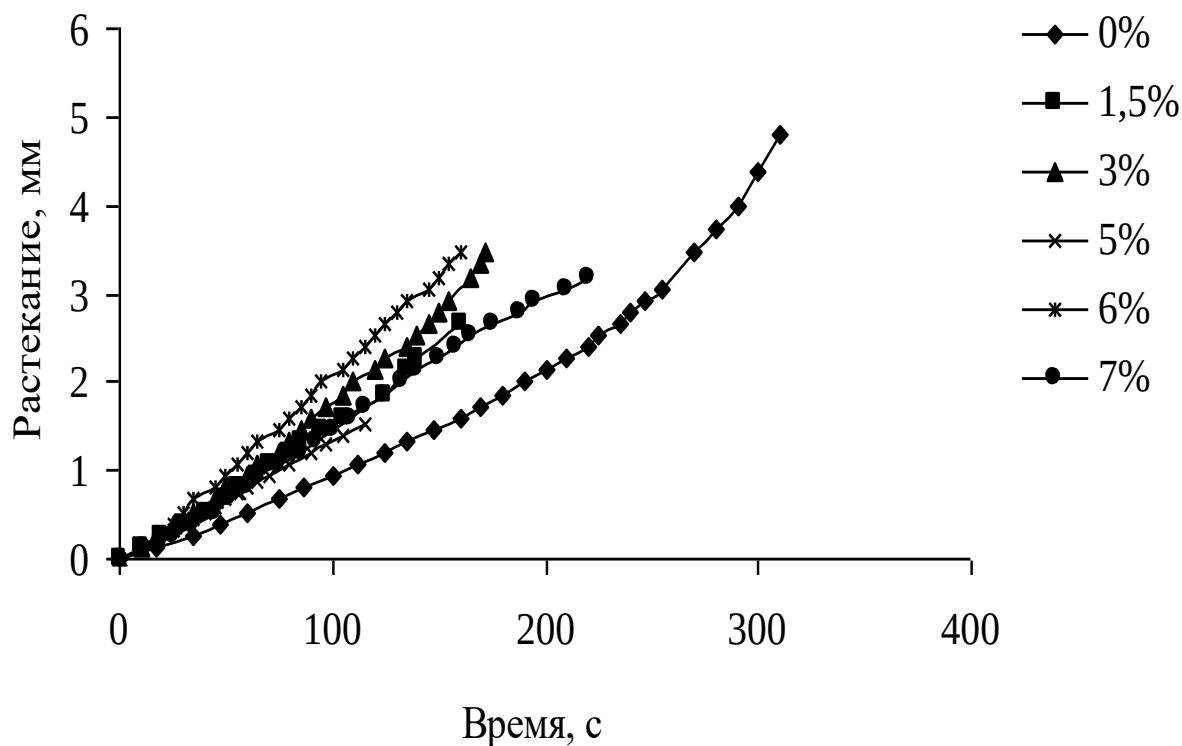


Рисунок 3.18 – Растекание композиций с различным содержанием матирующего агента в белой порошковой краске

Таблица 3.10 – Скорость растекания белой порошковой краски с различным содержанием матирующего агента

Содержание матирующего агента, %	Начальная скорость растекания, мкм/с	Коэффициент корреляции R^2
0	6,62	0,9926
1,5	10,00	1,0000
3,0	11,72	0,9963
5,0	10,00	1,0000
6,0	11,97	0,9934
7,0	8,82	0,9966

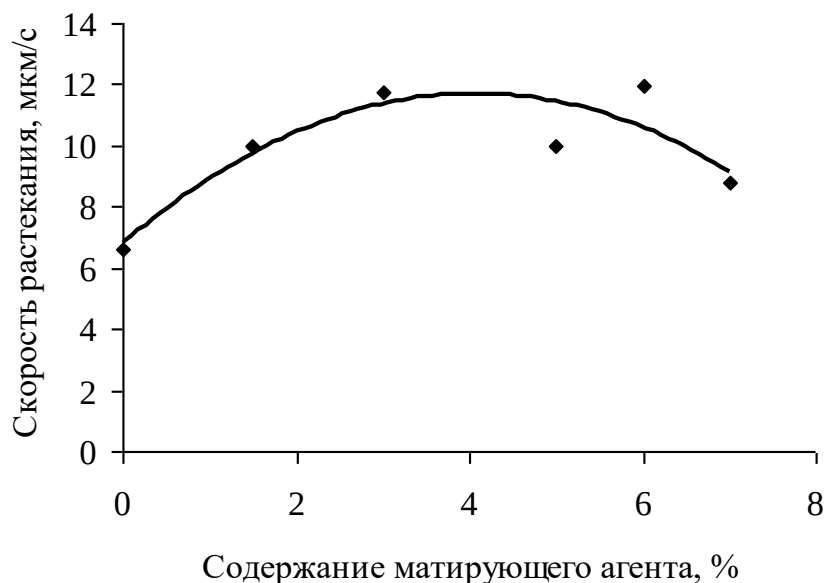


Рисунок 3.19 – Зависимость скорости растекания от содержания матирующего агента

3.2 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 [101]. Нами было проведено исследование влияния кислотно-основных свойств поверхности различных марок диоксида титана на процесс формирования порошковых эпоксидно-полиэфирных и эпоксидных покрытий, на глубину превращения и густоту полимерной сетки сформированного полимерного тела. Исследования проводились с использованием четырех марок диоксида титана, различающихся поверхностной обработкой.

3.2.1 Определение кислотно-основных свойств поверхности частиц диоксида титана разных марок

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

При гетерогенном неводном титровании были получены зависимости pK от потенциала полунейтрализации с использованием серии индикаторов с различным pK . На основании кривых потенциометрического титрования получены калибровочные кривые (Рисунок 3.20), которые аппроксимированы линейными зависимостями с высоким коэффициентом корреляции. Эти уравнения были использованы для расчета функций Гаммета или pK центров на поверхности диоксида титана.

$pK = 0,014E + 6,95$ при титровании 0,01М раствором

п-толуолсульфокислоты, и $pK = 0,005E + 3,96$ при титровании раствором щелочи.

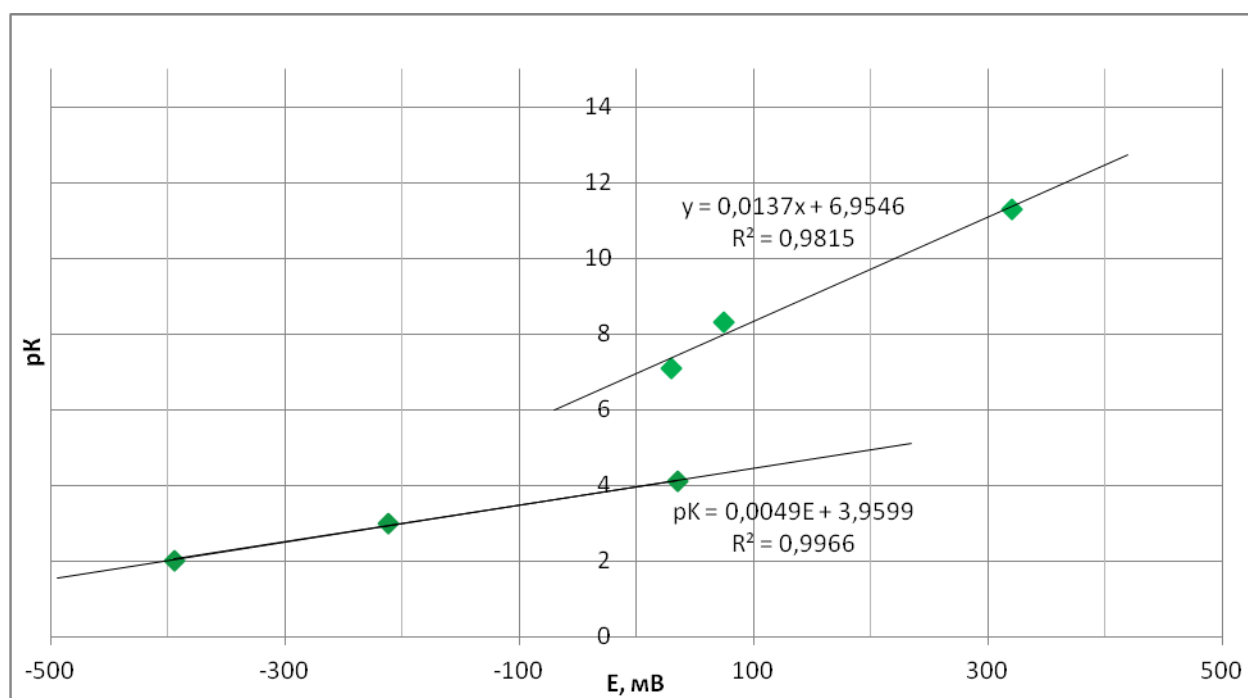
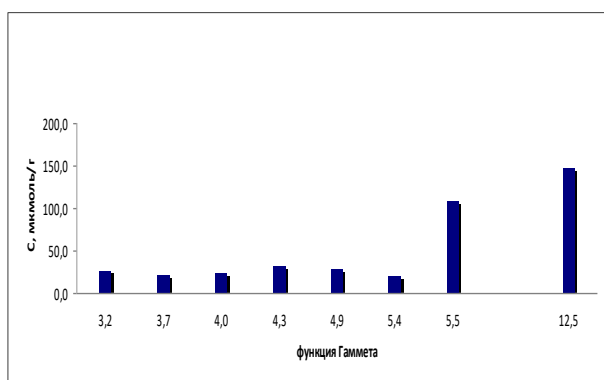


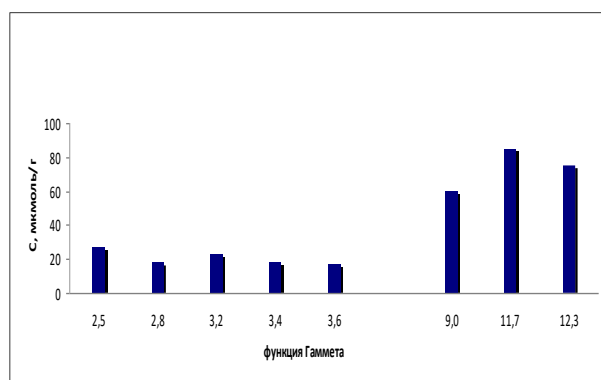
Рисунок 3.20 – Калибровочные кривые

Распределение по силе кислотно-основных центров на поверхности диоксида титана

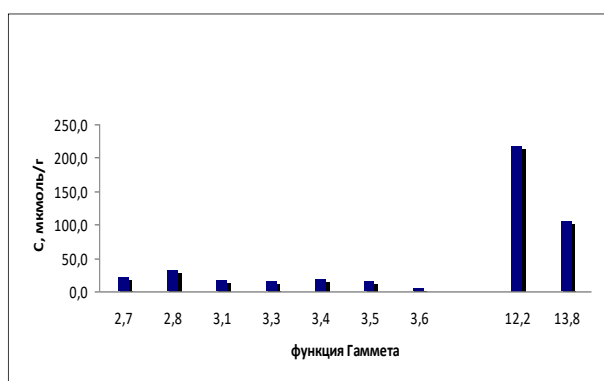
На рисунке 3.21 и в таблице 3.12 приведены результаты гель-золь анализа полимерных покрытий, сформированных с использованием образцов диоксида титана различающихся соотношением концентраций кислотных и основных центров на поверхности частиц (Таблица 3.11). Глубину отверждения определяли методом экстракции пленок в аппарате Сокслета. Для проведения физико-механических испытаний порошковые краски были нанесены на предварительно подготовленные стеклянные пластинки методом электростатического распыления. Отверждение покрытий проводили при температуре 180⁰С в течение 15 минут.



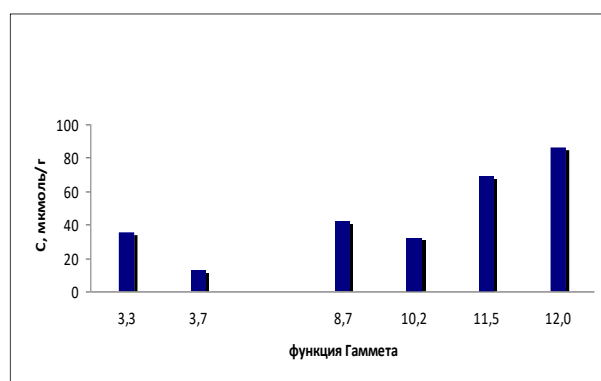
образец 1



образец 2



образец 3



образец 4

Рис. 3.21 – Распределение по силе кислотно-основных центров на поверхности исследуемых образцов диоксида титана

Таблица 3.11 – 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

После экстракции пластинки изменили свой внешний вид, это мы можем увидеть на рисунке 3.22

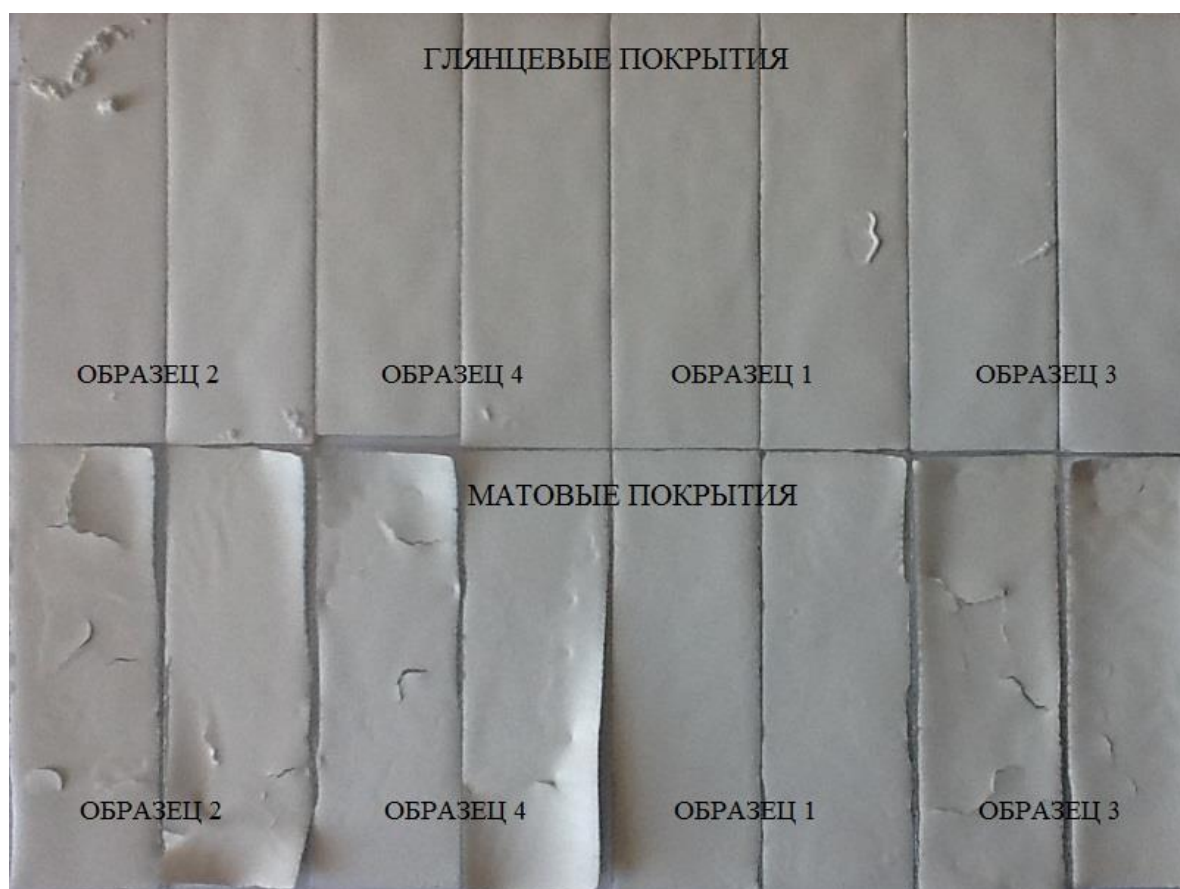


Рисунок 3.22 – Фотография пленок после экстракции

Из сопоставления данных по содержанию гель-фракции (Таблица 3.12), молекулярных масс цепей между узлами полимерной сетки и содержанию на поверхности титана кислотных и основных центров 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 наблюдается как в случае превышения концентрации на поверхности частиц пигмента как основных, так и кислотных центров.

Таблица 3.12 – Зависимость содержания гель-фракции (Γ) от кислотно основного баланса поверхности частиц диоксида титана

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

3.2.2 Влияние химических свойств поверхности частиц диоксида титана на отверждение и оптические свойства эпоксидных и гибридных композиций

Параметры полимерной сетки глянцевых и матовых покрытий были определены по набуханию под вакуумом в парах метилэтилкетона.

Приведенные в таблице 3.13 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.

Таблица 3.13 – 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

При рассмотрении матовых образцов после экспериментов по набуханию обнаружилось, что на периферии образцов образуется прозрачный ореол, по всей вероятности, это неотвержденный полимер или олигомер, отторгнутый в результате синерезиса (рисунки 3.23-3.26).

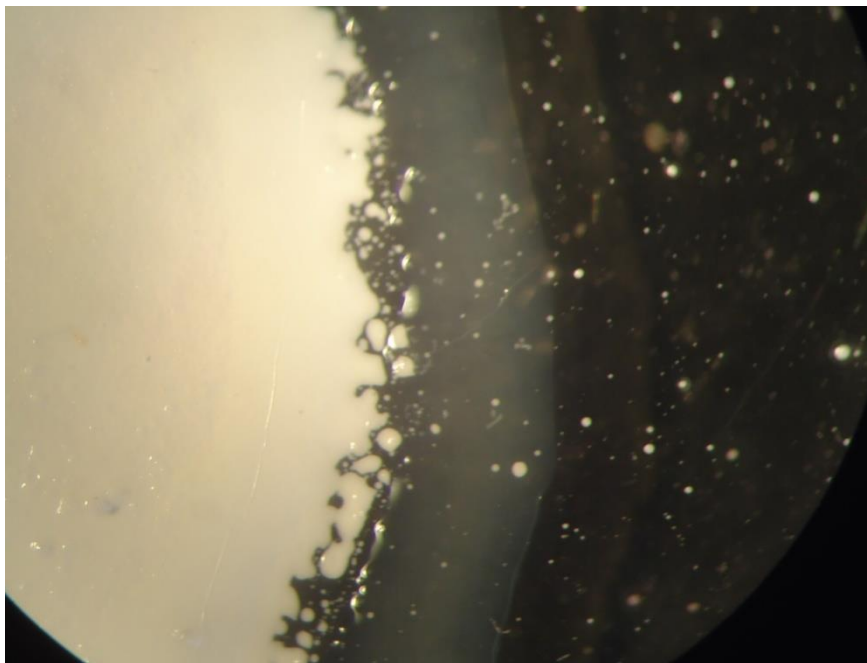


Рисунок 3.23 – Микрофотография эпоксидно-полиэфирной матовой пленки после набухания (образец 1)

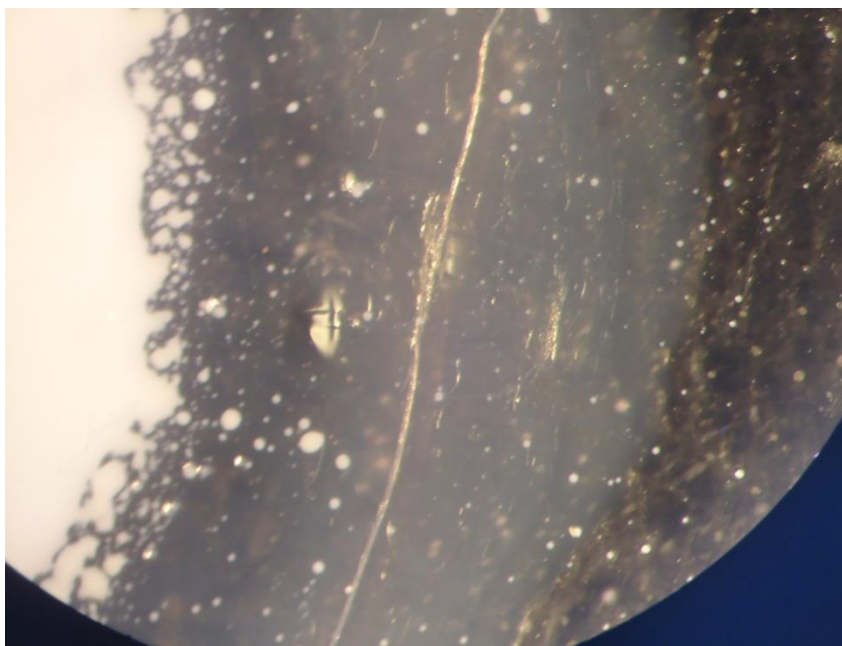


Рисунок 3.24 – Микрофотография эпоксидно-полиэфирной матовой пленки после набухания (образец 2)

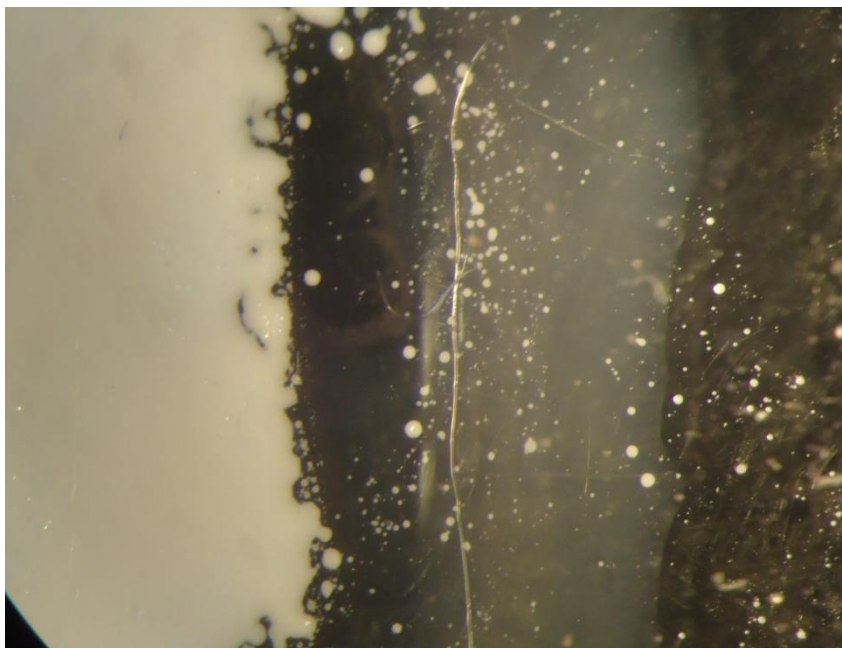


Рисунок 3.25 – Микрофотография эпоксидно-полиэфирной матовой пленки после набухания (образец 3)

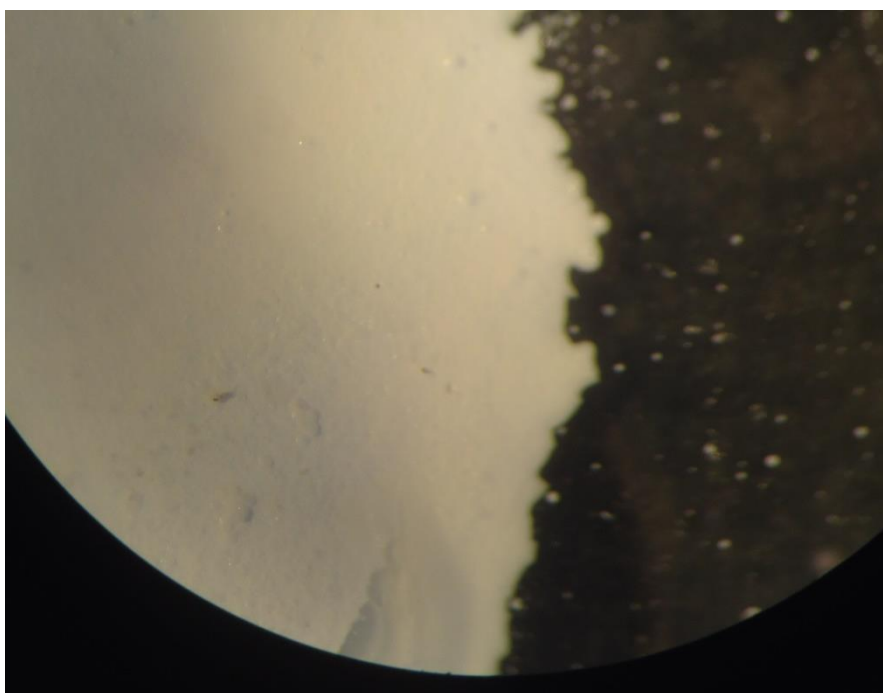


Рисунок 3.26 – Микрофотография эпоксидно-полиэфирной матовой пленки после набухания (образец 4)

Обнаружено, что кислотно-основной баланс поверхности частиц диоксида титана практически не влияет на твердость покрытий (Таблица 3.14), но влияет на цветовые характеристики. Показания твердости матовых покрытий отличаются

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

Таблица 3.14 – 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

Как следует из таблицы 3.15, 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 3.15 – Цветовые характеристики покрытий с образцами диоксида титана, отличающимися соотношением кислотных и основных центров.

Образец	1	2	3	4
$C_{\text{кисл}}/C_{\text{основ}}$	1,75	0,47	0,37	0,21
Матовые				
x	0,3215	0,3161	0,3181	0,3195
y	0,3392	0,3348	0,3361	0,3379
L^*	97,08	98,44	98,34	96,07
a^*	-0,08	-0,7	-0,32	-0,45
b^*	4,54	1,91	2,79	3,76
C	4,54	2,03	2,81	3,76
h	90,98	110,05	96,6	96,95
Глянцевые				
x	0,3173	0,3161	0,3148	0,318
y	0,3349	0,3338	0,3329	0,3357
L^*	98,05	99,13	99,01	97,41
a^*	-0,16	-0,23	-0,47	-0,14
b^*	2,17	1,57	0,95	2,58
C	2,18	1,58	1,06	2,58
h	94,16	98,18	116,09	93,22

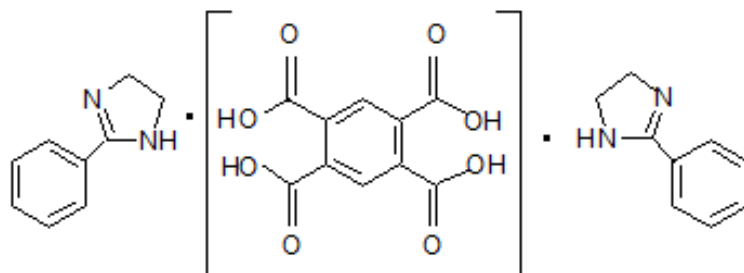
Продолжение таблицы 3.15

Образец	1	2	3	4
$C_{\text{кисл}}/C_{\text{основ}}$	1,75	0,47	0,37	0,21
Эпоксидные				
x	0,3179	0,3179	0,3179	0,3179
y	0,3345	0,3345	0,3345	0,3345
L*	96,78	95,36	96,33	96,80
a*	0,41	0,52	0,52	0,16
b*	3,04	5,35	3,12	3,67
C	3,06	5,37	3,16	3,68
h	82,3	84,4	80,53	81,5

3.3 Влияние матирования на свойства полиэфир-эпоксидных покрытий

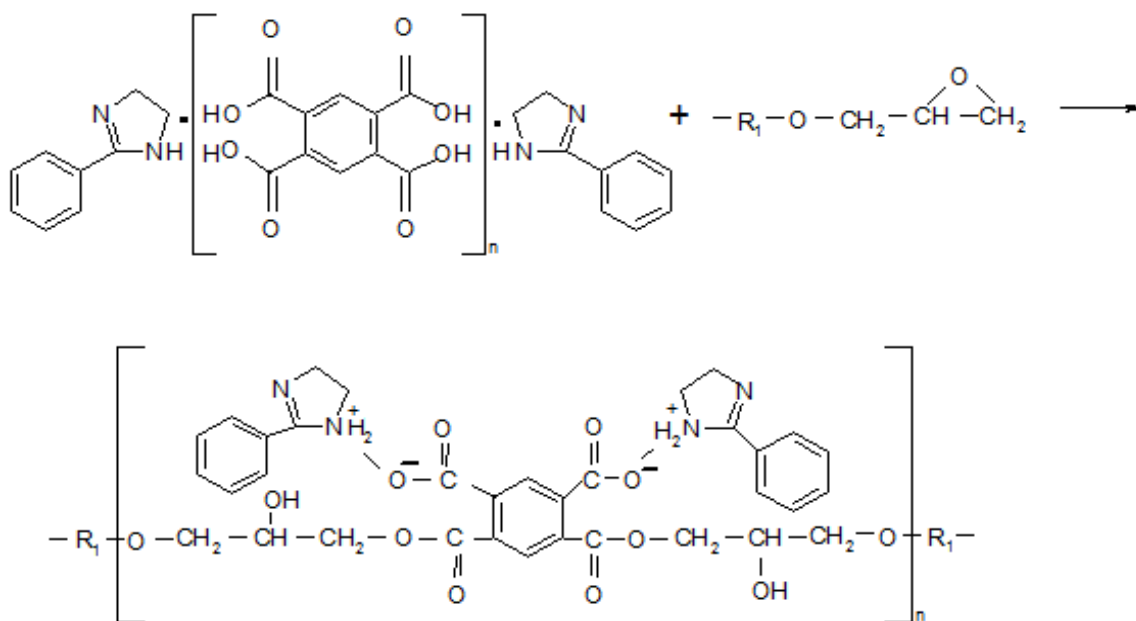
3.3.1 Влияние матирования на оптические свойства полиэфир-эпоксидных покрытий

Матирующим сшивающим агентом в данном исследовании является 4,5-дигидро-2-фенил-1Н-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 эпоксидно-полиэфирным, образование которого происходит позднее.

Так как количество образующегося эпоксидного полимера, несовместимого с эпоксидно-полиэфирным 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.

Для исключения влияния неоднородности порошкового покрытия на оптические свойства, связанной с недостаточно хорошим розливом в отсутствии специальных добавок, модельные композиции с различным содержанием матирующего агента и различным соотношением между эпоксидным олигомером и поли-

эфирной смолой наносили из раствора в смеси растворителей (объемные доли, %): метоксипропилацетат – 0,29 %, бутилацетат – 0,29 %, толуол – 0,13 %, Solvesso 150 – 0,29 %..

На рисунке 3.27 приведены спектры поглощения эпоксидно-полиэфирных пленок с различным содержанием эпоксидного олигомера. Из приведенных данных следует, что оптическая плотность эпоксидно-полиэфирных пленок в желто-красной области спектра увеличивается с уменьшением содержания эпоксидного олигомера в композиции. Максимальная оптическая прозрачность наблюдается для композиции, содержащей 60 % эпоксидного олигомера.

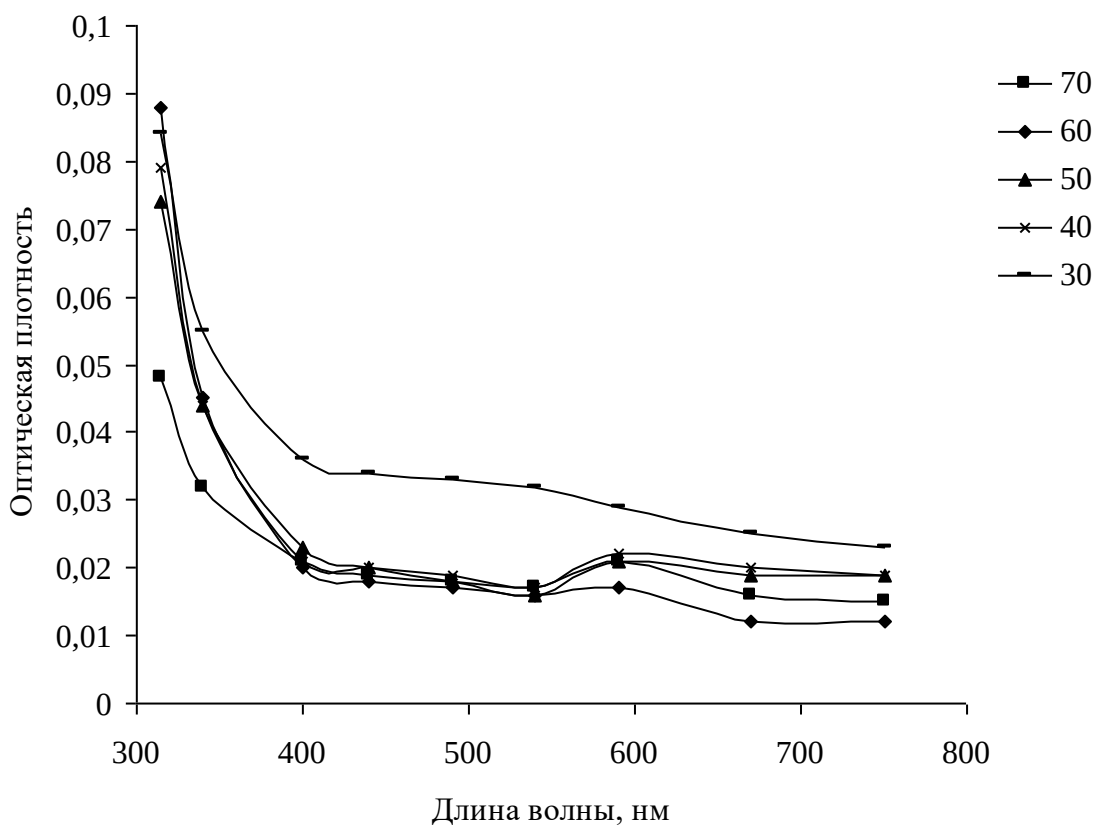


Рисунок 3.27 – Влияние содержания эпоксидного олигомера в композиции на спектры поглощения эпоксидно-полиэфирных пленок

На рисунке 3.28 показаны спектры поглощения эпоксидно-полиэфирных пленок на основе композиций с рецептурным количеством эпоксидного олигомера и полиэфирной смолы с различным содержанием матирующего агента.

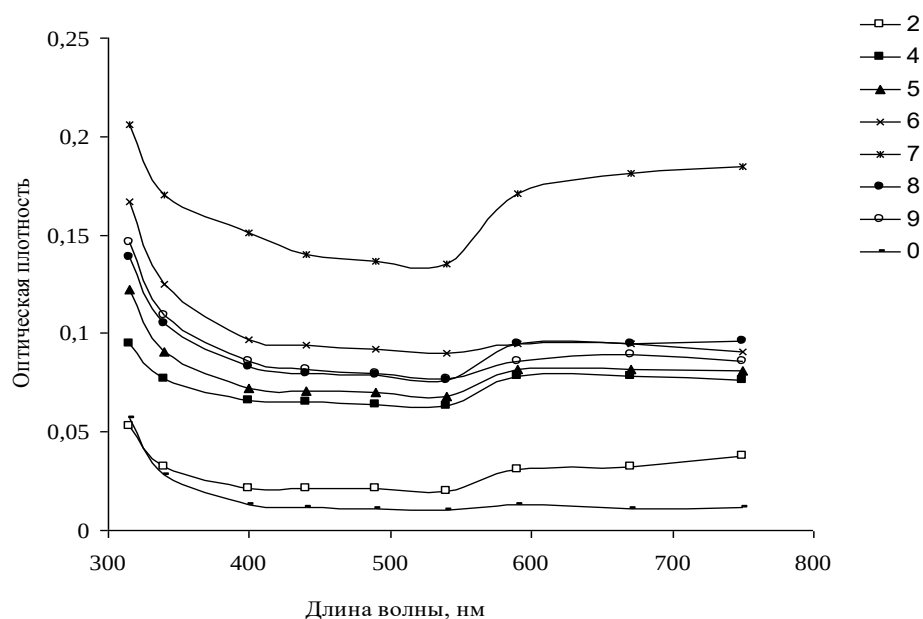


Рисунок 3.28 – Спектры поглощения эпоксидно-полиэфирных пленок с различным содержанием матирующего агента (от 0 до 9% по массе) Спектры диффузного отражения

На рисунке 3.29 приведены зависимости оптической плотности эпоксидно-полиэфирных пленок от содержания матирующего агента для коротковолновой, средней и длинноволновой частей спектра.

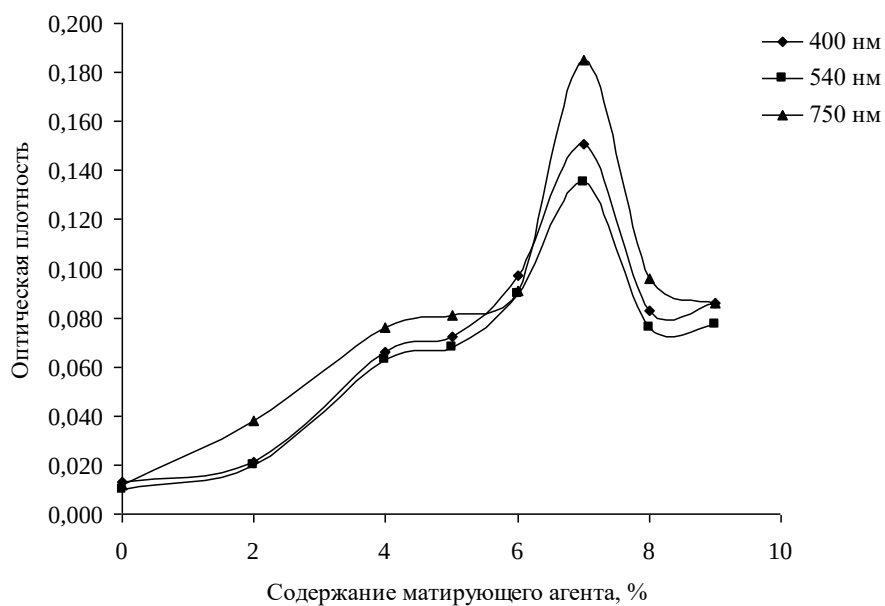


Рисунок 3.29 – Влияние матирующего агента на оптическую плотность эпоксидно-полиэфирных пленок.

Как видно из рисунков 3.28 и 3.29, 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.

Как показали ультрамикроскопические исследования (Рисунки 3.30-3.34), это взаимодействие приводит к появлению в эпоксидно-полиэфирной матрице агрегатов несовместимого с ней полимера, причем имеющего кристаллическое строение. Матирование, связанное с рассеянием света поверхностью, вызывается её рельефом, формирующимся в результате образования частиц эпоксидного полимера – продукта взаимодействия эпоксидного олигомера с матирующим агентом.



Рисунок 3.30 – Микрофотография глянцевого эпоксидно-полиэфирного покрытия на поверхности стали, увеличение 1000^x

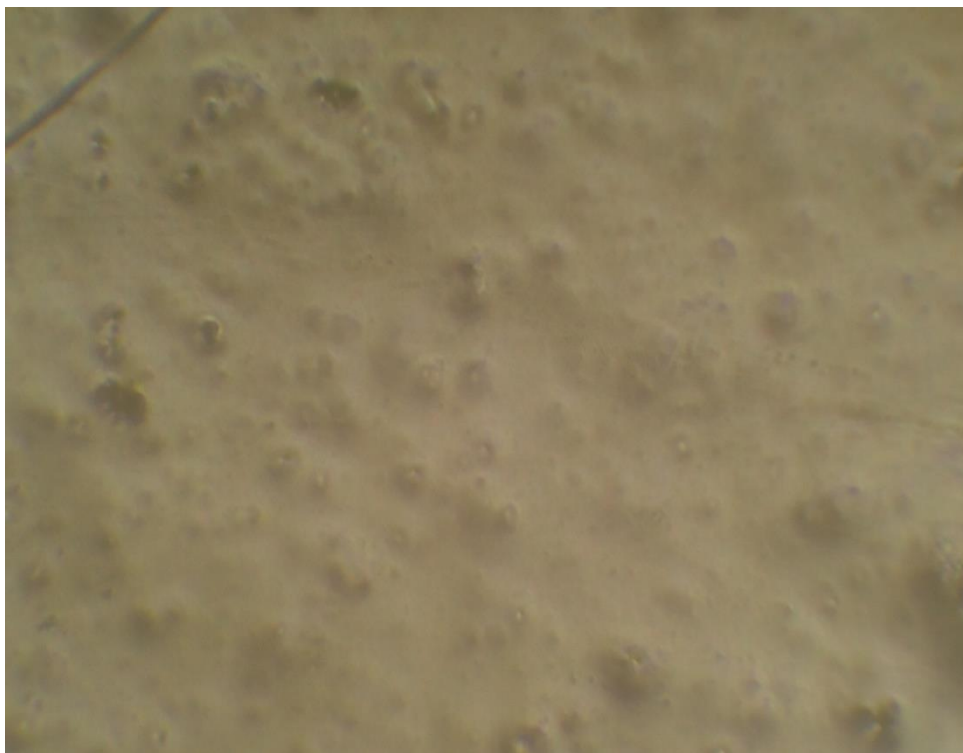


Рисунок 3.31 – Микрофотография эпоксидно-полиэфирного покрытия с содержанием матирующего агента 1,5 % на поверхности стали, увеличение $1000\times$

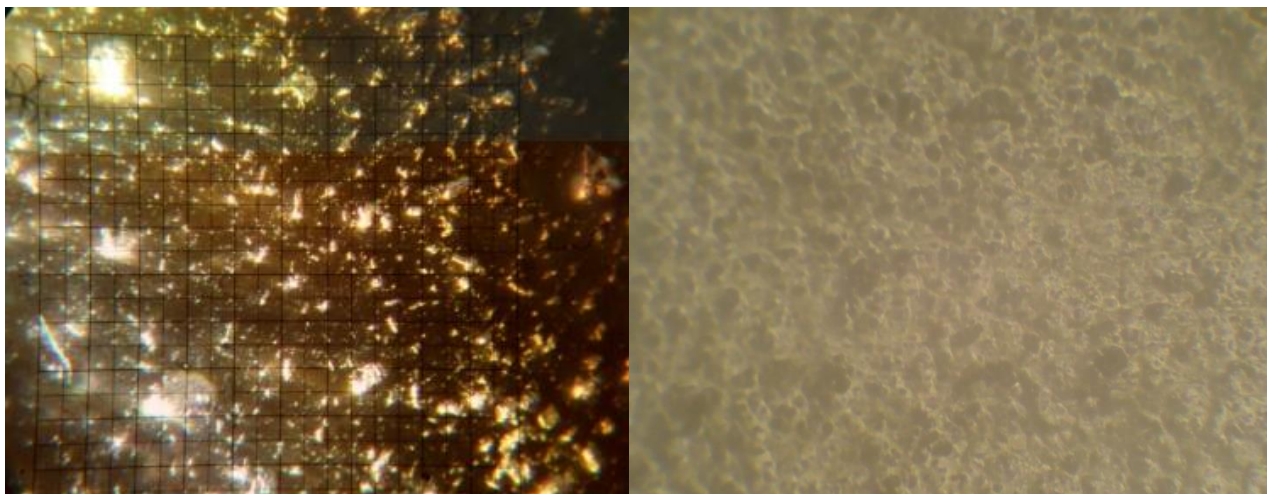


Рисунок 3.32 – Микрофотографии эпоксидно-полиэфирной пленки и поверхности покрытия (содержание матирующего агента 7 %), увеличение $1000\times$

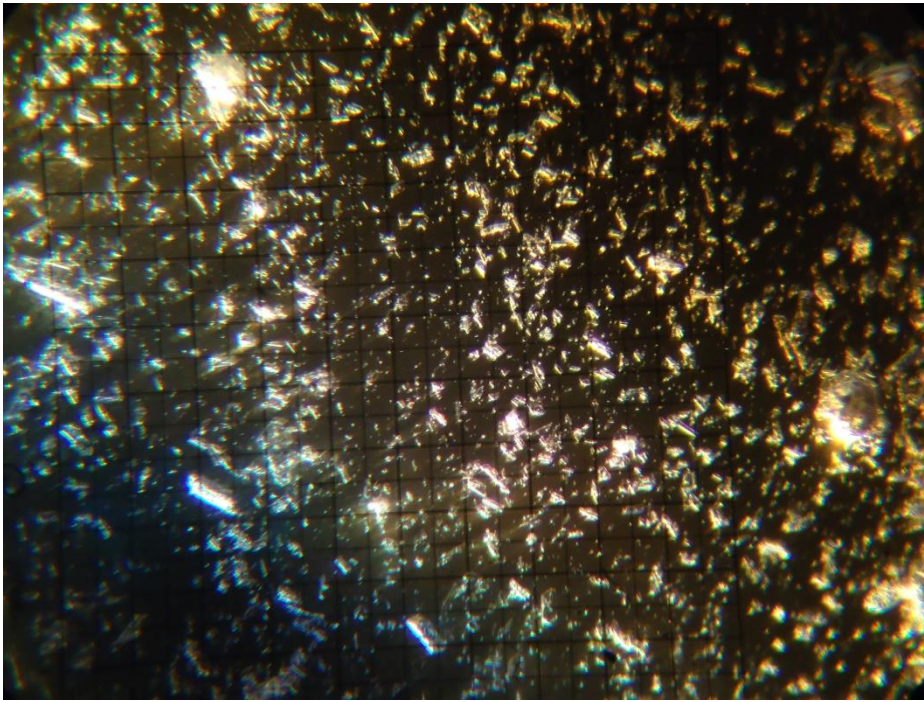


Рисунок 3.33 – Микрофотография эпоксидно-полиэфирной пленки (содержание матирующего агента 8 %), увеличение 1000^x

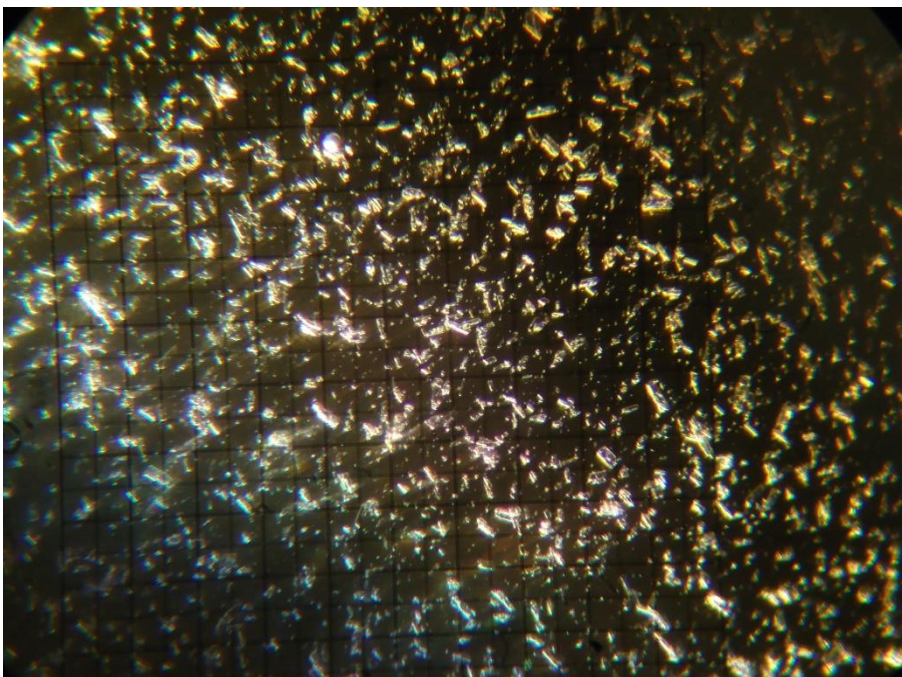


Рисунок 3.34 – Микрофотография эпоксидно-полиэфирной пленки (содержание матирующего агента 9 %), увеличение 1000^x

На фотографиях 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 3.35). Рельеф поверхности формируется за счет агрегатов, состоящих из монокристаллов полиэпоксида.

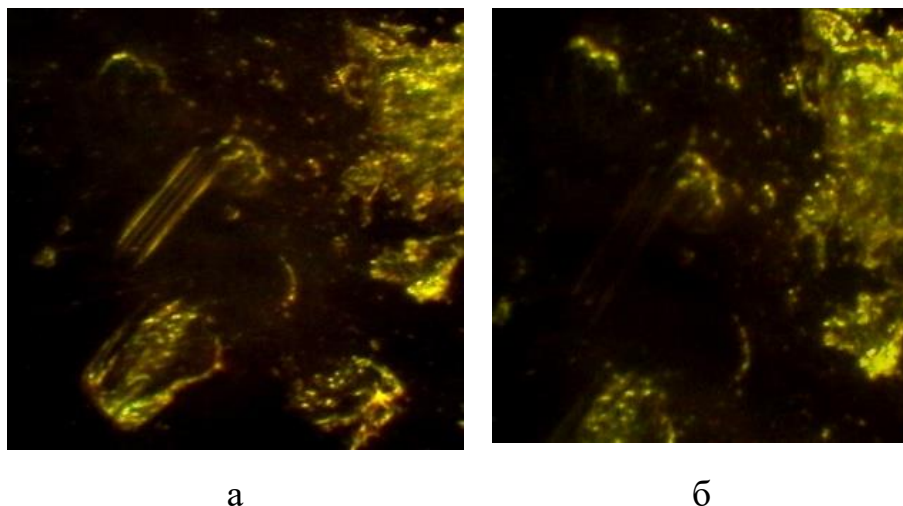


Рисунок 3.35 – Микрофотографии кристалла и агрегатов эпоксидного полимера в поляризованном свете (а) и в скрещенных Николях (б), увеличение 3000^x

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, введу сложности дальнейшей корректировки. Для этого необходимы комплексные исследования цвета для широкого круга материалов, с учетом допустимой метамерии.

Для проведения исследования были выбраны полимерные порошковые покрытия, имеющие цвет, примерно соответствующий трем первичным цветовым стимулам, а также ахроматические – черные и белые, изучалось влияние сшивающего агента на структуру и оптические свойства ненаполненного полимерного слоя.

Порошковые материалы для матовых покрытий первоначально составлялись по рецептуре с пигментной частью, аналогичной глянцевым, лишь с добавлением матирующего сшивающего агента. Для сохранения баланса по содержанию дисперсной фазы уменьшалось количество наполнителя в рецептурах в соответствии с количеством введенного матирующего агента.

В таблице 3.16. приведены оптические свойства глянцевых (серийных) и полученных матовых покрытий.

Таблица 3.16 – Показатели блеска покрытий

Цвет	Блеск	
	20 ° для глянцевого покрытия	60 ° для матового покрытия
Белый	92,00	24,80
Черный	86,40	14,50
Красный	89,70	27,00
Синий	94,80	18,00
Зеленый	85,10	25,00
Лак	96,20	29,00

Как видно, из приведенных результатов таблицы 3.16 введение матирующего сшивающего агента привело к ожидаемому снижению блеска, но при этом наблюдается изменение цвета, зависящее от цветового тона. Цветовые показатели и различия в цвете глянцевых и матовых покрытий приведены в таблице 3.17. Все полученные матовые покрытия характеризуются адгезией 0 баллов и прочностью на удар более 60 Н·см.

На рис 3.36-3.41 приведены спектры диффузного отражения для покрытий (глянцевых и матовых).

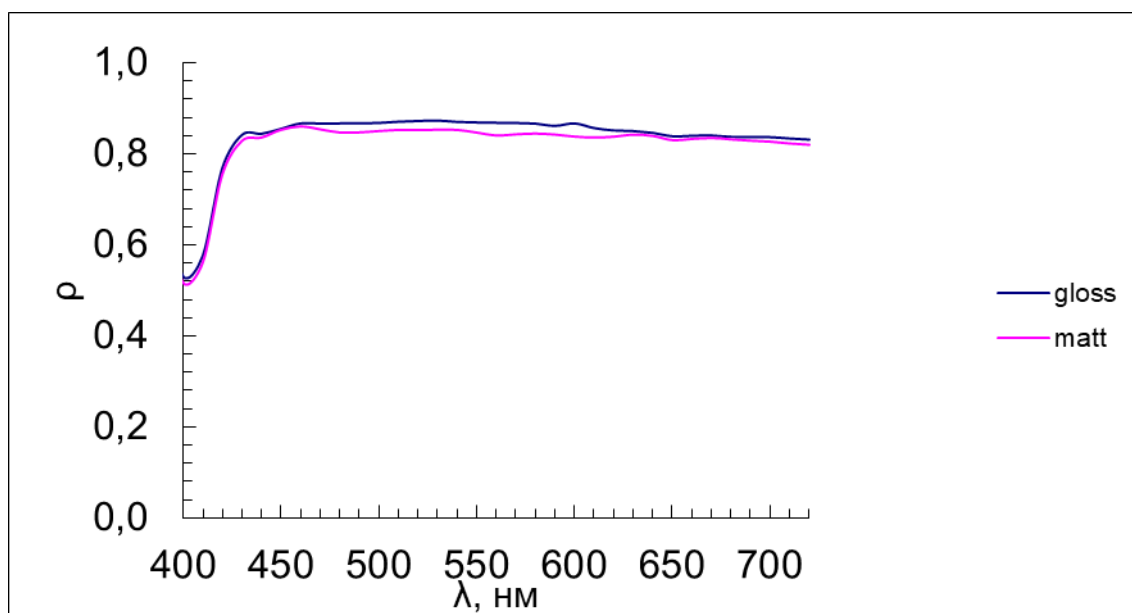


Рисунок 3.36 – Спектры диффузного отражения для белого покрытия.

Как видно из рисунка 3.36, при матировании происходит снижение коэффициентов отражения в диапазоне длин волн от 460 до 590 с максимальным изменением для 490. Это изменение в коэффициентах отражения наблюдается именно в зоне максимальной видимости человеческого глаза. Такое изменение спектра вызывает визуальное ощущение меньшей светлоты. Исходя из теории Релея, следовало бы ожидать уменьшения коэффициентов отражения в коротковолновой части спектра или длинноволновой, поскольку растет число рассеивающих центров покрытий, что характерно при матировании органорастворимых и вододисперсионных материалов. Отклонение от такой закономерности в случае порошковых материалов связано с тем, что механизм матирования определяется не введением неорганических матирующих наполнителей, а формированием гетерогенной полимерной матрицы. Для обычных эмалей кривая отражения смещается вправо при матировании, в данном случае спектр в целом опускается.

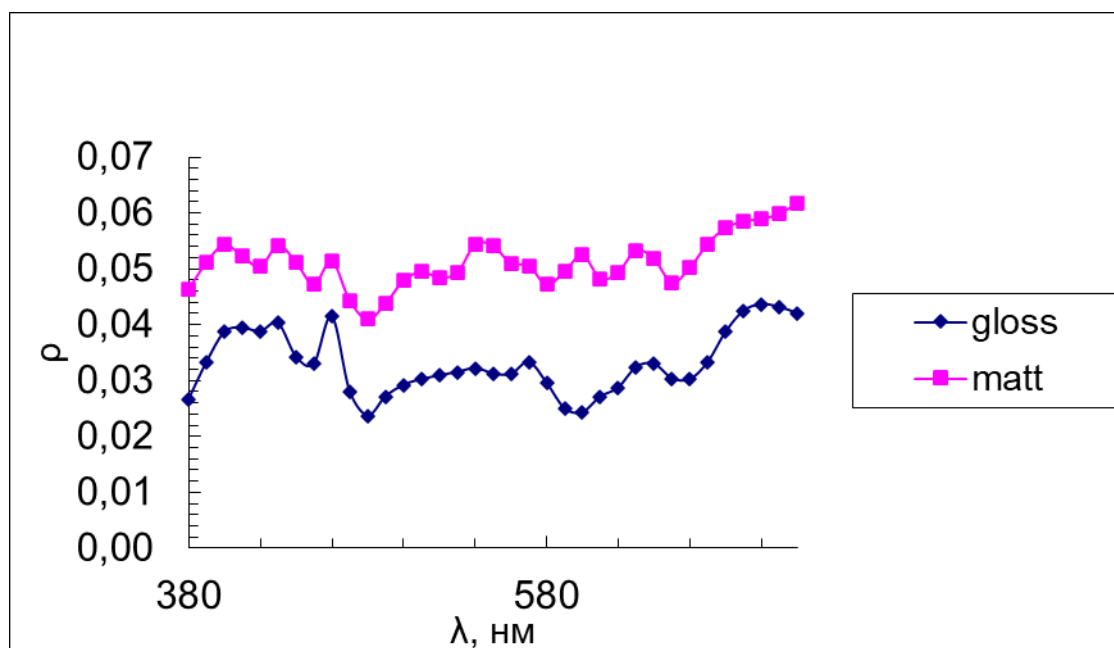


Рисунок 3.37 – Спектры диффузного отражения для черного покрытия.

Матирование связано с изменением структуры поверхности, у черного глянцевого покрытия отражение зеркальное, диффузного нет, а зеркальное отражение ощущается как блик. В случае матового покрытия добавляется значительное количество рассеянного света полимера на микронеоднородностях поверхности за счет различия в показателях преломления полимера ($\sim 1,6$) и воздуха (~ 1).

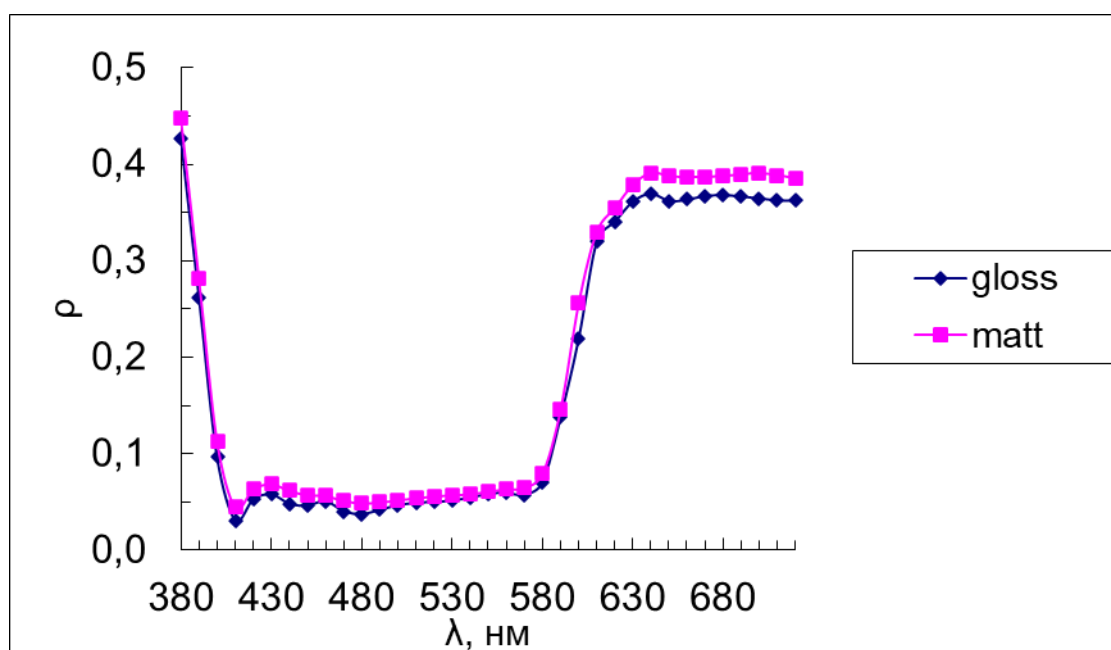


Рисунок 3.38 – Спектры диффузного отражения для красного покрытия.

Из приведенных на рисунке 3.38 спектров следует, что изменяется в этом случае только светлота без видимого смещения цветового тона.

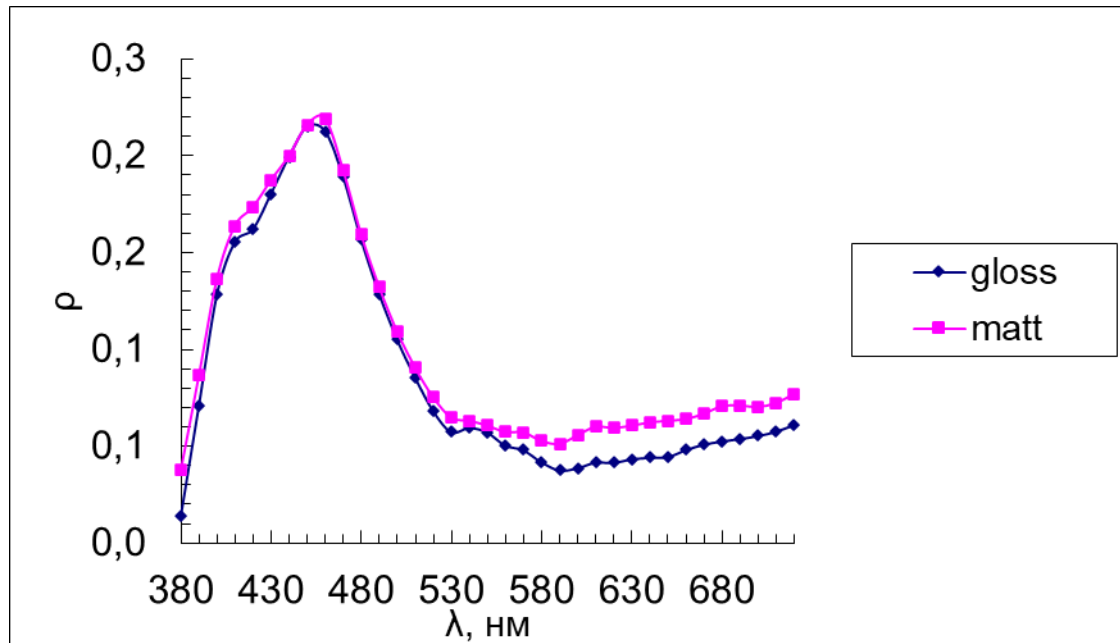


Рисунок 3.39 – Спектры диффузного отражения для синего покрытия.

Изменение произошло в длинноволновой области, то есть именно в области поглощения. Эта область определяет интенсивность, красящую способность. Различие между минимальным коэффициентом отражения и максимальным отличает чистоту цвета.

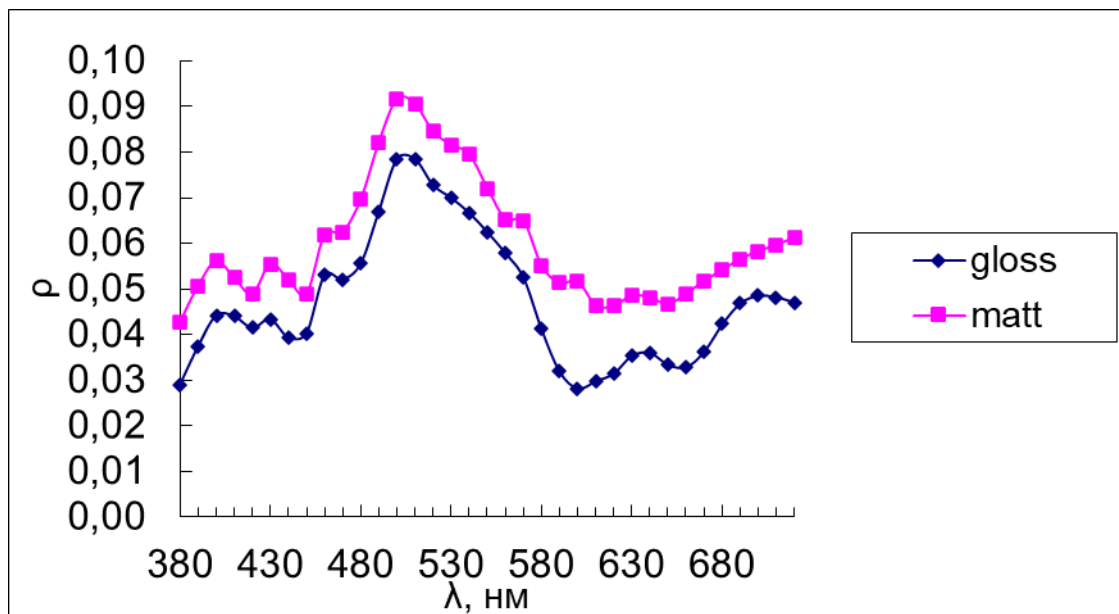


Рисунок 3.40 – Спектры диффузного отражения для зеленого покрытия.

В зеленой краске, как и в черной, наблюдается параллельное изменение спектральных характеристик.

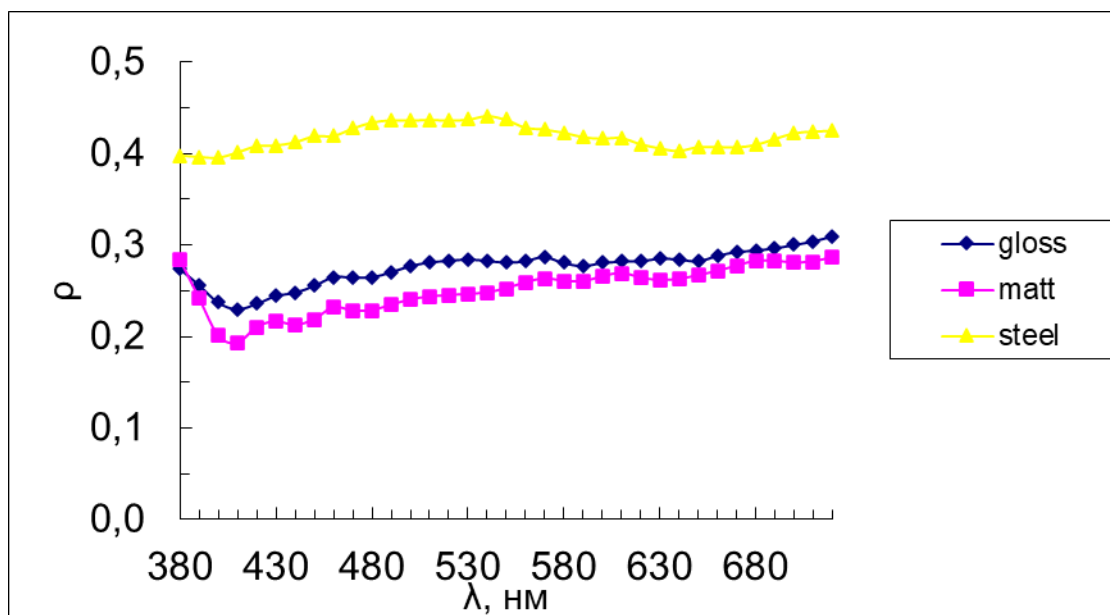


Рисунок 3.41 – Спектры диффузного отражения для прозрачного покрытия.

В случае лака коэффициент отражения падает, матовой краске придается желтоватый оттенок.

Из приведенных выше спектров видно, что для покрытий, сформированных из порошковых материалов, в отличие от вододисперсионных и органорастворимых не наблюдается смещения спектра по оси длин волн. Однако, как следует из таблицы 3.17, имеет место изменение цветового тона, особенно значительное для ахроматических покрытий. Это связано с учетом при расчете координат функций сложения цветов и спектрального распределения энергии источника света.

Таблица 3.17 – Показатели цвета глянцевых и матовых покрытий.

а – показатели цвета глянцевых и матовых черного и белого покрытий,
бесцветного покрытия

	RAL 9016		RAL 9005		ЛАК	
	Глянцев.	Матов.	Глянцев.	Матов.	Глянцев.	Матов.
L*	96,02	95,49	27,15	28,17	62,45	62,13
a*	-1,26	-1,47	-0,12	-0,06	0,07	0,17
b*	1,34	1,61	0,05	-0,35	3,37	4,63
c*	1,84	2,18	0,13	0,36	3,37	4,63
h	133,24	132,4	157,38	260,27	88,81	87,90
X	84,72	83,41	4,87	5,23	29,35	29,02
Y	90,06	88,78	5,15	5,52	30,93	30,55
Z	94,70	92,96	5,52	6,01	30,79	29,54
ΔE_{76}	0,63		1,10		1,30	
ΔE_{CMC}	0,58		1,49		1,52	
ΔE_{00}	0,49		0,87		1,11	
ΔH	0,029		0,336		0,063	

б – показатели цвета глянцевых и матовых красного, синего и зеленого покрытий

	RAL 3000		RAL 5002		RAL 6005	
	Глянц.	Матов.	Глянцев.	Матов.	Глянцев.	Матов.
L*	43,25	43,65	34,42	34,21	25,68	29,89
a*	37,80	37,31	9,31	9,30	-10,26	-18,52
b*	21,97	21,09	-31,93	-31,03	-1,38	-2,65
c*	43,72	42,86	33,26	32,39	10,35	18,71
h	30,17	29,48	286,26	286,68	187,63	188,14
X	19,12	19,36	8,83	8,72	3,697	4,38
Y	13,33	13,6	8,21	8,11	4,64	6,19

Продолжение таблицы 3.17

	RAL 3000		RAL 5002		RAL 6005	
	Глянц.	Матов.	Глянцев.	Матов.	Глянц.	Матов.
Z	6,92	7,33	22,54	21,83	5,35	7,44
E76	1,08		0,92		9,37	
ΔE_{CMC}	0,67		0,52		8,99	
ΔE_{00}	0,58		0,55		10,32	
ΔH	0,520		0,246		2,56	

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 двух-константной теории Гуревича-Кубелки-Мунка. Для этого вычислены значения функции Гуревича-Кубелки-Мунка для длин волн, соответствующих максимальным изменениям коэффициента отражения при матировании. По результатам расчета приведены значения в таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Изменения функции ГKM для избранных длин волн при переходе от глянцевых покрытий к матовым

Цвет	λ , нм	ΔF
RAL 9016	600	-0,0037
RAL 9005	600	11,0382
RAL 3000	650	0,0784
RAL 5002	650	3,3277
RAL 6005	600	8,0476

Используя уравнение Дункана

$$F = (k_1 C_1 + k_2 C_2) / (S_1 C_1 + S_2 C_2)$$

где k_1 и S_1 – коэффициенты поглощения и рассеяния пигментов,

C_1 и C_2 концентрации пигментов в пигментной смеси,

и, учитывая аддитивность функций ГKM для бинарных систем, в которых один из колорантов белый, вычислены поправки к концентрациям смеси хроматических пигментов при переходе к матовым покрытиям. Были получены новые покрытия по рецептурам с измененной пигментной частью. Результаты поправочных расчетов приведены в таблице 3.19.

Табл. 3.19 – Результаты поправочных расчетов для корректировки цветовых показателей покрытий.

	RAL 9005			RAL 3000		
	Глянц.	Матов.	Коррект.	Глянц.	Матов.	Коррект.
L*	27,15	28,17	27,60	43,25	43,65	43,31
a*	-0,12	-0,06	-0,13	37,80	37,31	37,9
b*	0,05	-0,35	0,07	21,97	21,09	21,99
ΔE_{76}	-	1,10	0,45	-	1,08	0,12
	RAL 5002			RAL 6005		
	Глянц.	Матов.	Коррект.	Глянц.	Матов.	Коррект.
L*	34,42	34,21	34,45	25,68	29,89	25,8
a*	9,31	9,30	9,32	-10,26	-18,52	-10,31
b*	-31,93	-31,03	-32,0	-1,38	-2,65	-1,41
ΔE_{76}	-	0,92	0,08	-	9,37	0,23

* ΔE_{76} – полное цветовое различие образцов от глянцевого покрытия

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 плот-

ности 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.

Корректировка рецептуры, предложенная в данной работе, позволяет получать матовые покрытия, близкие по оптическим показателям (например, по карте RAL) к глянцевым.

3.3.2 Влияние матирования на физико-механические свойства полиэфир-эпоксидных покрытий

Влияние матирующего агента на физико-механические свойства порошковых покрытий было рассмотрено на примере белой порошковой краски, были приготовлены композиции с различным содержанием матирующего агента – 0%, 1,5%, 3%, 5%, 6%, 7%.

Для проведения физико-механических испытаний порошковые краски были нанесены на предварительно подготовленные металлические пластинки методом электростатического распыления. Отверждение покрытий проводили при температуре 200 °С в течение 15 минут.

На рисунках 3.42, 3.43 приведены зависимости физико-механических показателей полимерных порошковых покрытий, полученных на основе белой краски с различным содержанием матирующего агента. Из приведенных данных видно, что введение матирующего агента в количестве до 5 % приводит к снижению блеска, при дальнейшем увеличении его содержания блеск покрытий практически не изменяется.

Следует отметить, что матирование приводит к повышению прочности порошковых покрытий по Эриксену, что может быть связано с увеличением доли линейного эпоксидного полимера, повышающего эластичность полимерной пленки. Повышение прочностных свойств покрытий отмечено также при определении твердости покрытий по Бухгольцу (Рисунок 3.43).

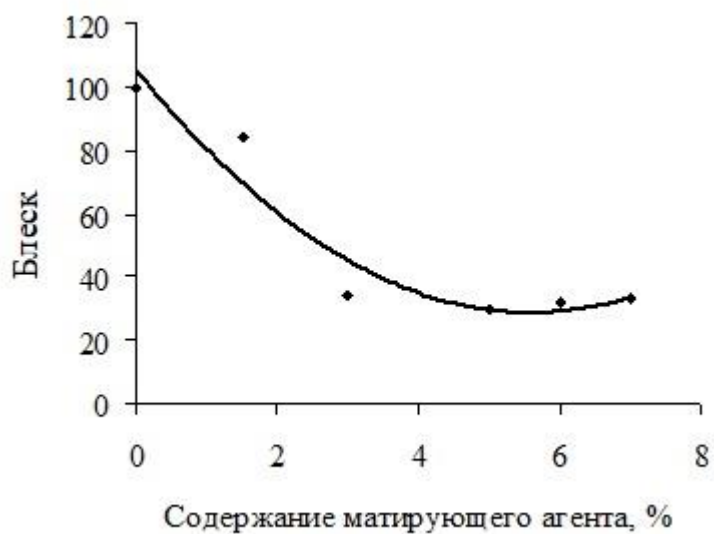


Рисунок 3.42 – Зависимость блеска покрытий от содержания матирующего агента в белой порошковой краске

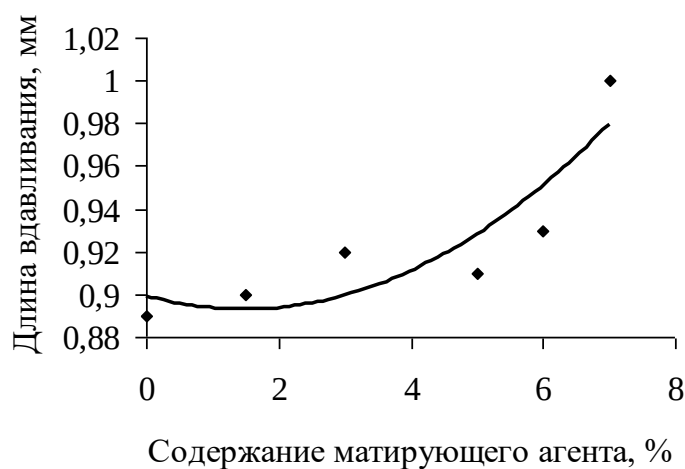


Рисунок 3.43 – Зависимость твердости покрытий по Бухгольцу от содержания матирующего агента в белой порошковой краске

Исходя из рисунков 3.42, 3.43, можно сделать вывод, что матирование улучшает физико-механические свойства получаемых покрытий.

3.3.3 Влияние матирования на содержание гель-фракции в полиэфир-эпоксидных покрытиях и их твердость

Для исследования влияния матирования на формирование порошковых покрытий нами были проведены сравнительные исследования глянцевых и матовых материалов по следующим показателям: содержанию гель-фракции в отвержденных пленках и твердости покрытий по Кенигу, по энергетическим характеристикам сформированных покрытий. В качестве объектов исследования были выбраны порошковые краски эпоксидно-полиэфирного типа различных цветов.

В таблице 3.20 представлены результаты определения твердости порошковых покрытий, нанесенных на металлические пластины, по Кенигу.

Таблица 3.20 – 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

Из результатов определения твердости покрытий следует, что во всех случаях матовые покрытия имеют более высокую твердость, чем глянцевые.

Глубину отверждения модельных систем с различным содержанием матирующего агента определяли методом экстракции пленок в аппарате Сокслета. На

рисунке 3.44 представлена зависимость глубины отверждения эпоксидно-полиэфирных пленок от содержания матирующего агента.

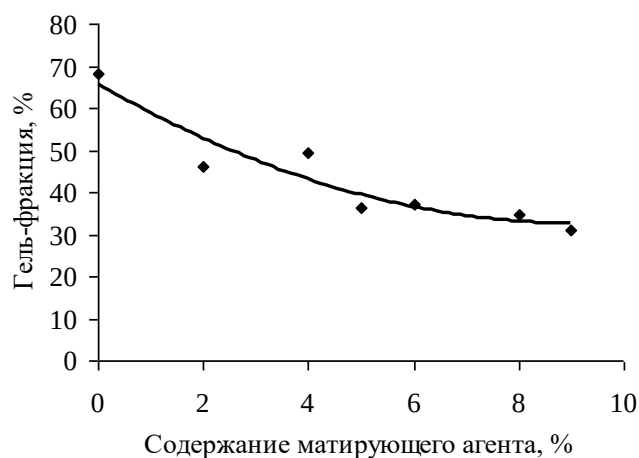


Рисунок 3.44 – Зависимость глубины отверждения эпоксидно-полиэфирных пленок от содержания матирующего агента

Исходя из рисунка 3.44, можно сделать вывод, что с увеличением содержания матирующего агента глубина отверждения покрытий снижается. 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.

Также были исследованы зависимости содержания гель-фракции от продолжительности отверждения для глянцевых и матовых ненаполненных композиций (Рисунок 3.45) с целью установления необходимого времени отверждения при изучении влияния наполнения на конверсию.

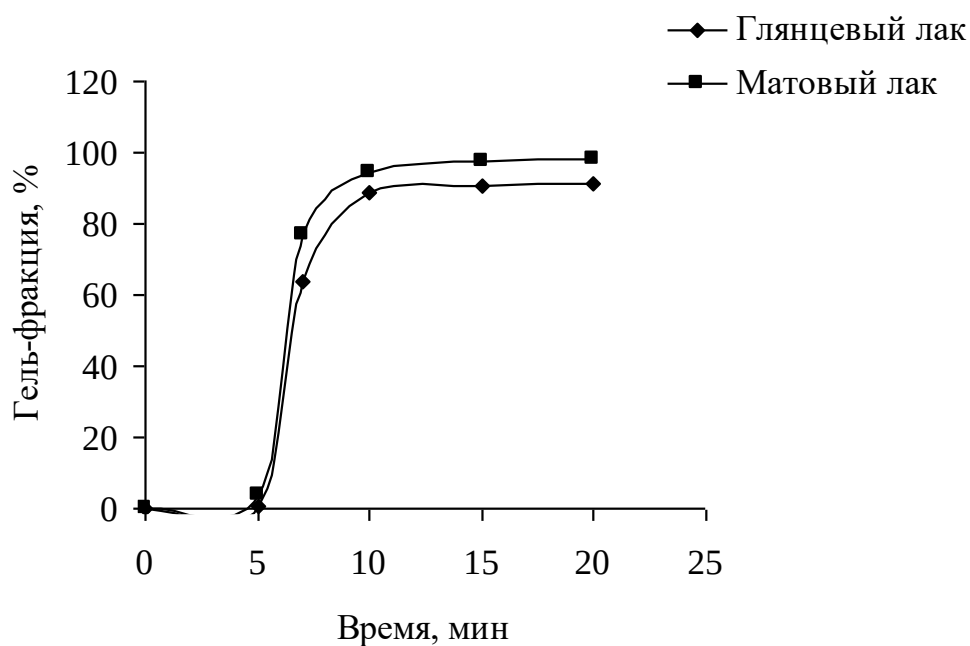


Рисунок 3.45 – Зависимость содержания гель-фракции от времени отверждения при 200 °С для ненаполненных композиций

С целью изучения влияния наполнения на глубину отверждения полимерной матрицы было определено содержание гель-фракции в отвержденных пленках модельных композиций, наполненных исследуемыми пигментами. На рисунках 3.46-3.47 показана зависимость глубины отверждения, определенной методом экстракции пленок в аппарате Сокслета, от объемного содержания пигментов и наполнителей.

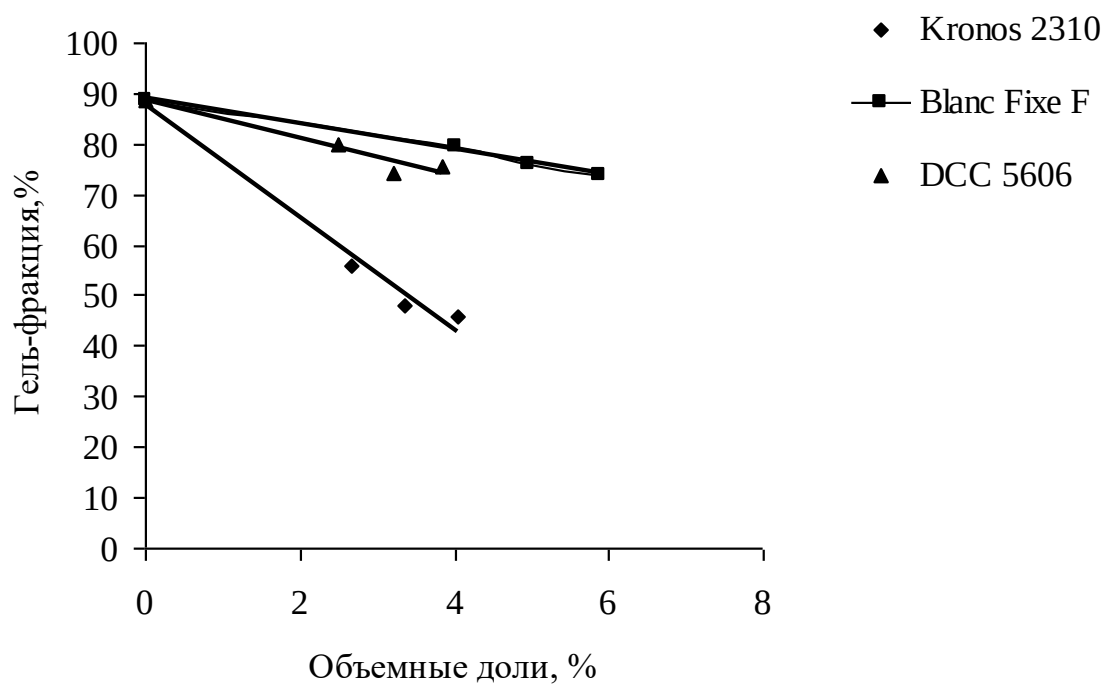


Рисунок 3.46 – Зависимость содержания гелевой фракции от объемного наполнения для гляцевых композиций

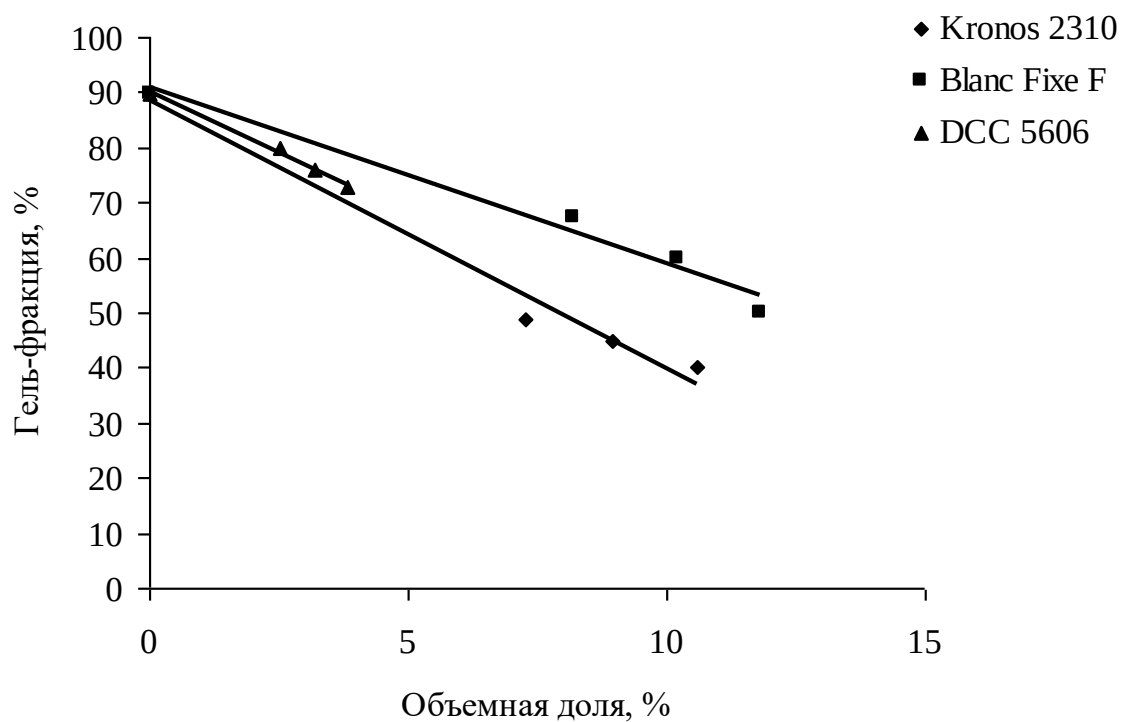


Рисунок 3.47 – Зависимость гелевой фракции от объемного наполнения для матовых композиций

Показано, что пигментирование порошковой полимерной композиции приводит к снижению глубины отверждения полимерной матрицы. Установлено, что наименьшее влияние на содержание гель-фракции в полимерной составляющей оказывает наполнение их сульфатом бария, наибольшее – диоксидом титана. Кроме того, снижение глубины отверждения в большей степени проявляется для полимерных композиций, используемых для получения матовых покрытий.

3.3.4 Влияние матирования на энергетические характеристики поверхности

Для оценки степени гидрофобности порошковых покрытий и оценки их адгезии к металлической подложке были рассчитаны величины свободной поверхностной энергии и ее дисперсионной и полярной составляющих, а также величина работы адгезии между двумя контактирующими поверхностями металл:порошковое покрытие. Расчет проводили по результатам определения краевого угла смачивания исследуемых поверхностей двумя жидкостями с известными дисперсионной и полярной составляющими (вода и глицерин). Работу адгезии порошкового покрытия на металлической поверхности рассчитывали, исходя из дисперсионных и полярных составляющих стали и нанесенного полимерного покрытия. Результаты приведены в таблице 3.21.

Таблица 3.21 – Энергетические характеристики поверхности эпоксидно-полиэфирных порошковых покрытий

Цвет покрытий	Блеск, %	σ^D , мДж/м ²	σ^P , мДж/м ²	σ_T , мДж/м ²	Работа адгезии, мДж/м ²
Черные	14,5	61,62	5,19	66,82	50,17
	21,5	64,80	5,66	70,46	52,01
	27,5	68,56	9,18	77,74	61,09
	86,4	65,57	10,24	72,81	62,35
Зеленые	23,4	67,57	8,94	76,51	60,42
	27,0	65,45	6,68	72,13	54,79
	96,6	62,88	7,23	70,11	55,74

Продолжение таблицы 3.21

Цвет покрытий	Блеск, %	σ^D , мДж/м ²	σ^P , мДж/м ²	σ_T , мДж/м ²	Работа адгезии, мДж/м ²
Белые	24,8	70,20	7,98	78,18	58,68
	100	64,16	6,94	71,10	55,24
Синие	11,3	63,04	6,78	69,82	54,65
	18,0	63,68	7,84	71,52	57,32
	100	65,45	2,94	68,39	43,45
Красные	29	78,32	11,76	90,09	67,79
	100	66,26	9,30	75,56	60,99
Лак	39	66,42	6,85	73,27	55,38
	100	66,91	7,91	74,82	58,00

Из приведенных данных следует, что все порошковые покрытия обладают высокой свободной поверхностной энергией, причем более высокие значения имеют матовые покрытия. При этом дисперсионная составляющая свободной поверхностной энергии практически на порядок выше полярной.

Следует отметить, что эпоксидно-полиэфирные порошковые покрытия обладают достаточно высокой адгезией к металлической подложке. У глянцевых непигментированных покрытий адгезия к металлу несколько выше, чем у матовых. Работа адгезии матовых пигментированных порошковых покрытий в большинстве случаев превышает работу адгезии глянцевых.

Такое влияние текстуры поверхности нельзя объяснить наличием в поверхностных слоях покрытия неорганических компонентов (пигментов и наполнителей). Влияние на энергетические свойства поверхности оказывает микронеоднородность, связанная с включением в состав эпоксидно-полиэфирной матрицы кристаллов несовместимого с ней эпоксидного полимера.

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 цен-

тров ($C_{\text{кисл}}/C_{\text{основ}}=0,21$) 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковлев, А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий : Учебник для вузов / А.Д. Яковлев. – Л.: Химия, 1989. – 384 с.
2. Порошковые краски. Технология покрытий : Пер. с англ. под ред. проф. А. Д. Яковлева. – С-Пб.: ЗАО «Промкомплект», Химиздат, 2001. – 256 с.
3. Кукушкин, И.Г. Реализация программы Responsible Care в России / И.Г. Кукушкин, Е.И. Кукушкин // Лакокрасочная промышленность. – 2008. – №1. – с. 36-41
4. Черепов, В.М. Эколого-гигиенические проблемы среды обитания человека / В.М. Черепов, Ю.В. Новиков. – М.: Издательство РГСУ, 2007. – 1076 с.
5. Дубинин, М.К. Некоторые вопросы охраны труда и окружающей среды при нанесении порошковых красок / М.К. Дубинин, Е. И. Тимохов, С.С. Барашков // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1984. – №2. – с. 55-56
6. Яковлев, А.Д. Отходы производства порошковых красок и покрытий и их утилизация / А.Д. Яковлев, А.В. Ильиных // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2016. - № 1-2. – с. 72-74
7. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Т. Брок, М. Гротеклаус, П. Мишке ; под ред. У. Цорлля ; пер. с англ. под общ. ред. Л. Н. Машляковского – М.: Пэйнт-Медиа, 2004. – 548 с.
8. Busato, F. Trends in Waterborne and Powder Coatings 2000-2010 / F. Busato // Coatings Agenda Europe. – 2002. – p. 123
9. Потребительские предпочтения на рынке порошковых красок по результатам опроса промышленных предприятий : аналитическая записка – Агентство "Милор", 2003. – 65 с.

10. Ардаматская, М.В. Герметизация и защита изделий порошковыми полимерными материалами / М.В. Ардаматская, И.М. Старобинец, В.Г. Евстигнеев, В.С. Шибалович. – Л.: ЛДНТП, 1977. – 24 с.
11. Wright, T. Powder Coatings / T. Wright // Coating World. – 2008. – September. – p. 39-43
12. Wright, T. The powder coating market / T. Wright // Coating World. – 2007. – September. – p. 30-35
13. Pianoforte, K. The powder coating market / K. Pianoforte // Coating World. – 2012. – December. – p.28-29
14. Кулыбин, М. Порошковые краски: современность и перспективы / М. Кулыбин // Петербургский строительный рынок. – 2002. – № 1-2. – с. 56
15. Кислова, Ю. Е. Российский рынок порошковых красок в 2009-2010 гг. / Ю. Е. Кислова. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2011. – № 3. – с. 6-7
16. Шкиндер, В.В. Производство порошковых красок ООО «ЯЗПК» для нефтегазовой отрасли / В.В. Шкиндер, Н.А. Гладкова // Территория нефтегаз. – 2008. – № 8. – с.56-57
17. Яковлев, А.Д. Порошковые краски и покрытия: Краткое пособие для потребителей / А.Д. Яковлев, Л.Н. Машляковский – С-Пб.: Химиздат, 2000. – 64с.
18. Яковлев, А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий : учебник для вузов / А.Д. Яковлев. – С-Пб.: Химиздат, 2008. – 448 с.
19. Охрименко, И. С. Химия и технология пленкообразующих веществ : учеб. пособие / И. С. Охрименко, В. В. Верхоланцев. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
20. Яковлев, А.Д. Порошковые краски / А.Д. Яковлев. – Л.: Химия, 1987.–216 с.
21. Гаринова, Г.Н. Разработка порошковых составов и покрытий с длительной адгезионной прочностью на основе сополимеров этилена с

- винилацетатом: автореф. дис. на соиск. учен. степ. к. т. н. / Г.Н. Гаринова. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1982. – 23 с.
22. Глазер, Е.А. Получение и исследование порошковых композиций и покрытий на основе поливинилфторида : автореф. дис. на соиск. учен. степ. к. т. н. / Е.А. Глазер. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1980. – 23 с.
23. Евтюков, Н.З. Исследование порошковых смесей поливинилбутираля с полиолефинами и покрытий на их основе : дис. на соиск. учен. степ. к. т. н. / Н.З. Евтюков. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1974. – 128 с.
24. Сухарева, Л. А. Полиэфирные покрытия: структура и свойства / Л. А. Сухарева. – М.: Химия, 1987. – 191 с.
25. Рива, М. Порошковые краски. Характеристика и использование / М. Рива. – М.: ООО «Типография Парадиз», 2013. – 152 с.
26. Яковлев, А.Д. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе: 2-е изд., перераб. / А.Д. Яковлев, В.Ф. Здор, В.И. Каплан. – Л.:Химия, 1979. – 256 с.
27. Фомин, Г.С. Лакокрасочные материалы и покрытия. Энциклопедия международных стандартов/ Г.С. Фомин. – М.: Москва, 2008. – 751 с.
28. Орлова, О.В. Технология лаков и красок / О.В. Орлова, Т.Н. Фомичева. – М.: Химия, 1990. – 382 с.
29. Васильев, В.Е. Влияние дисперсности порошковых красок на равномерность покрытий при пневмоэлектростатическом нанесении / В.Е. Васильев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1980. – № 6. – с. 33-35
30. Розенфельд, И. Л. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями / И. Л. Розенфельд, Ф. И. Рубинштейн., К.А. Жигалова. – М.: Химия, 1987. – 224 с.

31. Низьев, С.Г. О перспективах и накопленном опыте применения заводских однослойных и двухслойных эпоксидных покрытий труб / С.Г. Низьев // Коррозия территории нефтегаз. – 2013. – № 2(25). – с. 32-36
32. Котова, Д.С. Актуальные направления развития рынка порошковых материалов под требования нефтегазовой отрасли / Д.С. Котов // Территория «НЕФТЕГАЗ». – 2016. – № 4. – с. 64-66
33. Пакен, А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы / А. М. Пакен ; пер. с нем. П. М. Валецкого ; под ред. Л. С. Эфроса. – Л.: Госхимиздат, 1962. – 963 с.
34. Сорокин, М.Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ: Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. / М.Ф. Сорокин, З.А. Кочнов, Л.Г. Шодэ. – М: Химия, 1989. – 480 с.
35. Непомнящий, А.И. Порошковые эпоксидные лакокрасочные материалы / А.И. Непомнящий, М.Р. Гейниш, Л.А. Гуреева, Т.А. Амфиатрова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1975. – №5. – с.3-6
36. Алентьев, А.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов: Учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы» / А.Ю. Алентьев, М.Ю. Яблокова. – М.: МГУ имени М.В. Ломоносова. – 2010. – 69 с.
37. Благонравова, А. А. Лаковые эпоксидные смолы / А. А. Благонравова, А. И. Непомнящий. – М.: Химия, 1970. – 248 с.
38. 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
39. Гусева, Е.Н. Высокотемпературные антикоррозионные полиуретанполимочевинные покрытия для нефте-, газопроводов и армату-

- ры / Е.Н. Гусева, А.А. Керестень, В.В. Зуев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2016. – №6. – с. 27-31
40. Фукамицу, Акира. Патент №58-3509/Япония/Порошковые композиции для термостойких покрытий / Фукамицу Акира, Это Масахирэ, Накадзима Хироюки; Мицубиси дэнки // к.к. Заявл. 12ю05ю75, №50-56458, опубл. 21.01.83. МКИ С 09 D5/00, С 09 D 3/58.
 41. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учеб. Для вузов. 3-е изд., стер. / Ю.Д. Семчиков. – М.: Издательский центр «Академия», 2006. – 368 с.
 42. Берштейн, В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В.А. Берштейн, В.М. Егоров. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
 43. Kotova, D.S. Influence of matting on the colour of powder epoxy-polyester coatings / D.S Kotova, E.A. Indeikin // Russian Coating Journal. – 2015. – ECS special edition. – p. 28 – 31.
 44. Зимон, А. Д. Адгезия пленок и покрытий / А. Д. Зимон. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
 45. Хотеев, С.А. Катодное отслаивание: подготовка поверхности, режимы нанесения и выбор материалов/ С.А. Хотеев, Ю.Б. Хейфец // Коррозия территории нефтегаз. – 2015. – № 2(31) – с. 60-63
 46. Белоусов, В.В. Хроматирование и качество заводских эпоксидных покрытий труб/ В.В. Белоусов // Территория нефтегаз. – 2013. – № 9. – с. 24-25
 47. Папков, М.А. Внешняя антикоррозионная защита трубопроводов. Двухслойные порошковые эпоксидные системы: опыт применения и развитие / М.А. Папков, Ю.Б. Хейфец // Коррозия территории нефтегаз. – 2015. – № 1(30) – с. 24-25
 48. Ермилов, П.И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы: Учеб. Пособие для вузов / П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев. – Л.:Химия, 1987. – 200 с.

49. Старцев, В.М. Исследование влияния концентрации и дисперсности минеральных наполнителей на физико-механические и эксплуатационные свойства эпоксидных покрытий.: автореф. дис. на соиск. учен. степ. к. т. н. / В.М. Старцев. – М.: Институт физ. Химии, 1975. – 42 с.
50. Беленький, Е. Ф. Химия и технология пигментов : учеб. пособие / Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин ; ред. Л. Ф. Корсунский, И. С. Шапиро. 4-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1974. – 656 с.
51. Фартунин, В.И. Об оптимальном распределении пигмента в порошковой краске / В.И. Фартунин, С.М. Алексеев, Л.В. Козлов, С.В. Якубович // Лакокрасочные материалы и их применение». – 1974. – №2. – с. 27
52. Индейкин, Е. А. Пигментирование лакокрасочных материалов / Е.А. Индейкин, Л.Н. Лейбзон, И.А. Толмачев. – Л.: Химия, 1986. – 160 с.
53. Корсунский, Л. Ф. Неорганические пигменты: справочник / Л. Ф. Корсунский, Т. В. Калинская, С. Н. Степин. – СПб.: Химия, 1992. – 334 с.
54. Скороходова, О. Н. Неорганические пигменты и их применение в лакокрасочных материалах / О. Н. Скороходова, Е. Е. Казакова. – М.: Пэйнт-Медиа, 2005. – 167 с.
55. Королев, И.В. Фторсодержащие УФ-отверждаемые порошковые композиции и гидрофобные покрытия на основе олигоэфиракрилатов: автореф. дис. на соиск. учен. степ. к. х. н. / И.В. Королев. – С-Пб.:ФГБОУ ВПО СПбГТИ(ТУ), 2012. – 20 с.
56. Полякова, К.К. Технология и оборудование для нанесения порошковых полимерных покрытий / К.К. Полякова, В.Н. Пайма – М: Машиностроение, 1972. – 136 с.

57. Васенкова, Е.Н. Порошковые краски. Нанесение покрытий / Сост.: Е.Н. Васенкова, В.Л. Гоц, Ю.И. Попов, П.Ю. Субочев. – М.: Лакокрасочные материалы и их применение, 1988. – 54 с.
58. Гоц, В. Л. Современное окрасочное оборудование. Методы распыления: практич. пособие / В. Л. Гоц, А. В. Ларин. - 2-е изд., дораб. и доп. – М. : ПэйнтМедиа, 2005. –175 с.
59. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – М.: из-во "Химия", 1968. – 536 с.
60. Энциклопедия полимеров. Ред. коллегия: В.А. Кабанов (глав. ред.) и др. – М., "Советская Энциклопедия", 1974. – Т.2 – 1032 с.
61. Драбкина, Е.С. Способы получения матовых покрытий / Е.С. Драбкина, И.С. Новодержкина // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1987. – №5. – с. 49-53.
62. Патент №4419495/США/Эпоксидные порошковые покрытия с низким блеском / Оpubл. 6.12.1983 МКИ С 08 L 63/00 НКИ 525-109. – РИ., ВНИИПИ:1984. – Изобретения в СССР и за рубежом. – вып. 58. – №15. – с. 68
63. Звонкина, И.Ю. Влияние рельефа поверхности на оптические характеристики полимерных композиционных покрытий / И.Ю. Звонкина, Е.А. Индейкин // Лакокрасочные материалы и их применение. –1999. –№2-3 – с. 25-26
64. Zvonkina I.J. Matting on colour / I.J. Zvonkina, E.A. Indeikin // European Coatings J. – 2001. – №5. – p. 71-75
65. Kotova, D.S. Wie das saure-baseverhältnis auf titandioxidteilchen epoxy-polyester und epoxybeschichtungen beeinflusst, zeigen verschiedene untersuchungen / Daria S.Kotova, Eugene A.Indeikin // Farbe und lack. –2017. – № 123. – p. 96-99
66. Котова, Д.С., Захарова Н.А., Индейкин Е.А. Влияние матирования на оптические свойства порошковых эпокси-полиэфирных покры-

- тий / Д.С. Котова, Н.А. Захарова, Е.А. Индейкин // Волгоград: Известия ВолГТУ. – 2015. – №7(164). – с. 80-82
67. Макарова, Е.Ю. Покрытия с пониженной отражательной способностью из термореактивных порошковых красок / Е.Ю. Макарова, Н.А. Егорова, Л.Н. Машляковский // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2000. – №2-3 – с. 3 – 8
 68. Дубнова, А.Б. Эпоксидные порошковые покрытия низкотемпературного отверждения с пониженной отражательной способностью / А.Б. Дубнова, Н.З. Евтюков, Г.Н. Гаринова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2001. – №5 – с. 12 – 14
 69. Дубнова, А.Б. Влияние совместимости в системе эпоксидолигомер - полиэтиленовый воск на эффективность матирования покрытий из порошковых композиций / А.Б. Дубнова, Н.З. Евтюков, Г.Н. Гаринова, Л.Н. Машляковский // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2001. – №7-8 – с. 49
 70. Гедзира, С.В. Полиэфиры для порошковых красок / С.В. Гедзира, А.Д. Яковлев // Лакокрасочная промышленность. – 2012. – № 1-2. – с. 4-6
 71. Пот, У. Полиэфиры и алкидные смолы. Пер. Л.В. Казаковой / У. Пот. – М.: ООО «Пейнт-Медиа», 2009. – 232 с.
 72. Диоксид титана. Крупнейшие производители / по материалам компании «Ариком» // Лакокрасочная промышленность. – 2010. – № 7. – с.11
 73. Bosma, M. A new method for the quantitative determination and prediction of sag and leveling in powder coatings/ M. Bosma, R. Brinkhuis, E. Rensen, R. Watson // Progress in organic coatings. – 2011. – №72. – р. 1-2
 74. ГОСТ 9.402-2004 Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей к окрашиванию. – Москва.: Стандартинформ, 2005.

75. ГОСТ Р 51694-2000 Материалы лакокрасочные. Определение толщины покрытия. – Москва.: Госстандарт России, 2004.
76. ГОСТ 15140-78 Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии. – Москва.: ИПК Издательство стандартов, 1996.
77. ГОСТ Р 53007-2008 Материалы лакокрасочные. Метод испытания на быструю деформацию (прочность при ударе). – Москва.: Стандартиформ, 2009.
78. ГОСТ 29309-92 Покрyтия лакокрасочные. Определение прочности при растяжении.
79. ГОСТ Р 52663-2006 Материалы лакокрасочные. Метод определения блеска лакокрасочных покрытий, не обладающих металлическим эффектом, под углом 20°, 60° и 85°.— Москва.: Стандартиформ, 2007.
80. Гуревич, М.М. Оптические свойства лакокрасочных покрытий / М.М. Гуревич, Э.Ф. Ицко, М.М. Середенко; под общей редакцией Э.Ф. Ицко. – Спб.: Профессия, 2010. – 220 с.
81. Кораблева, О.Н. Оптические свойства полимерных композиционных покрытий: учебное пособие / О.Н.Кораблева, М.В. Скопинцева, Е.А.Индейкин. – Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2013. – 115 с.
82. ГОСТ Р 52489-2005 Материалы лакокрасочные. Колориметрия. Часть 1. Основные положения.— Москва.: Стандартиформ, 2006.
83. ГОСТ Р 52662-2005 Материалы лакокрасочные. Колориметрия. Часть 2. Измерение цвета.— Москва.: Стандартиформ, 2007.
84. ГОСТ Р 52490-2005 Материалы лакокрасочные. Колориметрия. Часть 3. Расчет цветовых различий.— Москва.: Стандартиформ, 2006.
85. Горловский, И. А. Лабораторный практикум по пигментам и пигментированным лакокрасочным материалам: Учеб. Пособие для вузов. / И.А. Горловский, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.

86. ГОСТ 22233-2001 Покрытия лакокрасочные. Определение твердости.
87. ГОСТ Р 54586-2011 Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости покрытия по карандашу
88. ГОСТ 5233-89 Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости покрытий по маятниковому прибору
89. Байбаева, С.Т. Методы анализа лакокрасочных материалов / С.Т. Байбаева, Л.Ф. Миркенд, Л.П. Крылова, Э.А. Навяжкая, А.С. Салова. – М., "Химия", 1974г. – 472 с.
90. DIN 51007:2019-4 Thermal analysis - Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) - General Principles.
91. Юдин, П.Е. Экспертиза материалов / П.Е.Юдин, Н.А. Баранов, В.А. Новиков. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2019. – 171 с.
92. ИСО 11357 «Определение температуры стеклования методом дифференциально-сканирующей калориметрии».
93. Шутилин, Ю.Ф. Температурные переходы в эластомерах: Тематич. обзор / Ю.Ф. Шутилин. – М.; ЦНИИТ Энефтехим, 1984. – 43 с.
94. Шершнева, В.А. Применение термомеханического анализа для оценки качества эластомеров различной микроструктуры и топологии / В.А. Шершнева, Ю.В. Евреинов, В.Д. Юловская // Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее: Тез. докл. 4-й Рос. научно-практич. конф. резинщиков. – Москва, 1997. – С. 101-102.
95. Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань, 2002. – 604 с.
96. DIN 55660-5:2010-03 Paints and varnishes - Wettability - Part 5: Determination of the polar and dispersive part of the surface tension of liq-

uids from contact angles measurements on a solid with only a disperse contribution to its surface energy

97. Лакокрасочные материалы и покрытия. Теория и практика: Пер. с англ. / Под ред. Р. Ламбурна. – С-Пб.: Химия, 1991. – 512 с.
98. Карякина, М. И. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий / М. И. Карякина. – М. : Химия, 1980. – 216 с.
99. Шитова, Т.А. Способы получения матовых покрытий / Т.А. Шитова, Н.З. Евтюков, А.Д. Яковлев, В.С. Шибалович // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2000. – №2-3 – с. 12 – 14
100. Карякина, М. И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М. : Химия, 1977. – 240 с
101. Евтюков, Н.З. Метод оценки активности пигментов и наполнителей в эпоксидных порошковых композициях / Н.З. Евтюков, Т.А. Шитова, А.Д. Яковлев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1984. – № 2. – с. 37-38