Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет будівництва і архітектури

О.В. Ластівка, В.І. Гоц

ПОРОШКОВІ ЛАКОФАРБОВІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЗАХИСТУ БУДІВЕЛЬНИХ ВИРОБІВ ТА КОНСТРУКЦІЙ

Монографія

Київ
КНУБА
2022

УДК 691.57

Рецензенти:
Ю.В. Цапко, доктор технічних наук, професор кафедри технологій та дизайну виробів з деревини Національного університету біоресурсів та природокористування України.
В.В. Мозговий, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри дорожньо-будівельних матеріалів і хімії Національного транспортного університету.

Друкується за рішенням Вченої ради Київського національного університету будівництва та архітектури, протокол № від 11 листопада 2022 р.

Ластівка О.В., Гоц В.І.
Порошкові лакофарбові матеріали для захисту будівельних виробів та конструкцій : монографія. – Київ : Видавництво Ліра-К, 2022. – 350 с.

ISBN

У монографії викладено основні аспекти отримання порошкових лакофарбових матеріалів для ефективного захисту будівельних виробів та конструкцій. Детально розглянуто закономірності формування структури полімерної матриці в присутності термо-,реактопластичних плівкоутворювачів різного хімічного складу та визначено їх вплив на довговічність порошкового покриття. Вивчено основні закономірності впливу природи наповнювача та модифікуючих добавок на процеси формування експлуатаційних властивостей порошкового покриття. Розроблені способи управління процесами структуроутворення порошкових покриттів у напрямку підвищення міцності, корозійної- та атмосферостійкості, а також екрануючого ефекту. Наведено технологічні особливості виготовлення порошкових лакофарбових матеріалів.

Монографія буде корисною для інженерно-технічних працівників, студентів, аспірантів, докторантів та наукових співробітників, які займаються дослідженнями та виробництвом покриттів для захисту будівельних виробів і констукцій.

Автори висловлюють щиру подяку ТОВ «Лаковер» за підтримку досліджень, які викладені у цій монографії.

ISBN

© О.В. Ластівка, В.І. Гоц 2022
© Видавництво Ліра-К, 2022

ЗМІСТ

		С.
ПЕРЕДМОВА…...…….……..		10
ГЛАВА 1	**Концепція екологічної безпеки та енергоефективності систем захисту поверхні будівельних виробів і конструкцій……**	13
1.1	Способи захисту металевих виробів та конструкцій від корозії……...	13
1.2	Способи захисту залізобетонних конструкцій від корозії…	24
1.3	Особливості виникнення порошкових лакофарбових матеріалів…….	31
1.4	Ситуація на ринку та економіка порошкових лакофарбових матеріалів……	38
1.5	Порошкові лакофарбові матеріали для захисту будівельних виробів та конструкцій: переваги та недоліки представників рецептурного складу……..	43
ГЛАВА 2	**Закономірності формування властивостей порошкових лакофарбових систем……**	54
2.1	Термопластичні порошкові лакофарбові системи……	57
2.1.1.	Вінілові…….	59
2.1.2.	Поліолефінові…….	66
2.1.3.	Поліамідні……	71
2.1.4.	Насичені поліефірні……	75
2.2.	Термореактивні порошкові лакофарбові системи……	77
2.2.1.	Епоксидні…….	77
2.2.2.	Гібридні…….. …….	84
2.2.3.	Поліефірні……	88
2.2.3.1.	Система поліефір/TGIC……..	94
2.2.3.2	Система поліефір/HAA..……..	97
2.2.3.3	Система поліефір/кислотний ангідрит..……	100
2.2.3.4.	Система поліефір/уритан..……..	101
2.2.4.	Акрилові……..	103
2.2.5.	Силіконові ……..	107
2.3.	Роль наповнювачів у формуванні властивостей порошкових лакофарбових систем…….	112
ГЛАВА 3	**Розробка та дослідження термореактивних порошкових лакофарбових матеріалів для захисту металевих виробів і конструкцій……**	119
3.1.	Формування структури і властивостей в системі	119

«плівкоутворювач-затверджувач»……
3.2. Вплив плівкоутворювача на корозійну стійкість систем порошкового покриття…… 129
3.3. Класифікація досліджуваних систем лакофарбового покриття до категорій атмосферної корозійної агресивності……. 135
3.4. Фізико-хімічні процеси в системі «покриття-метал»…….. 140
3.5. Особливості формування структури і властивостей термореактивних порошкових покриттів з використанням наповнювачів різної хімічної природи……. 150
3.5.1. Корозійна стійкість порошкового покриття з використанням різних типів наповнювачів……. 158
3.5.2. Фізико-хімічні процеси при твердненні порошкового покриття з використанням наповнювачів різного типу….. 165
3.6. Оптимізація складів порошкового лакофарбового матеріалу…….. 169
ГЛАВА 4 Утилізація відходів феретизаційної очистки в складі термореактивних порошкових лакофарбових матеріалів…… 178
4.1. Технологія феретизаційної очистки гальванічних відходів. 181
4.2. Вплив феретизаційних відходів на формування властивостей порошкових покриттів…… 189
4.3. Екрануючі властивості порошкових лакофарбових матеріалів……. 196
ГЛАВА 5 Розробка порошкових лакофарбових матеріалів для захисту залізобетонних конструкцій……. 200
5.1. Участь плівкоутворювача у формуванні властивостей порошкових систем……. 201
5.2. Корозійна стійкість систем термопластичного порошкового покриття…… 207
5.3. Вплив наповнювачів на формування фізико-механічних властивостей термопластичних систем……. 213
5.4 Вплив наповнювачів на корозійну стійкість порошкового покриття …….. 217
5.5. Оптимізація складів термопластичних порошкових лакофарбових матеріалів……. 221
ГЛАВА 6 Пігменти та модифікуючі добавки в складі порошкових лакофарбових матеріалів…….. 225
6.1. Неорганічні пігменти……... 226

6.2. Органічні пігменти…….. 247
6.3. Антикорозійні пігменти…….. 259
6.4. Модифікуючі добавки……..... 263
ГЛАВА 7 Технологія виготовлення порошкових лакофарбових матеріалів…… 279
7.1. Дозування сировинних матеріалів……..... 280
7.2. Попереднє змішування…… 282
7.3. Розвантаження суміші…… 295
7.4. Екструзія……... 300
7.5. Процес охолодження розплаву порошкової фарби……... 314
7.6. Грубе подрібнення порошкової фарби……..... 317
7.7. Процес помелу порошкової фарби……. 319
7.8. Класифікація частин порошкової фарби за розміром…….. 325
7.8.1. Отримання порошкової фарби з ємності фільтрів……. 326
7.8.2. Отримання порошкової фарби з циклону……. 328
7.8.3. Отримання порошкової фарби із циклонного сепаратора… 329
7.9. Фінальне фракціонування порошкової фарби. Відсіювання…….. 335
ГЛАВА 8 Контроль якості порошкових лакофарбових матеріалів…… 342
ВИСНОВОК……..... 404
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ…… 405

LACOVER
POWDER COATING

ЗАВОД ПО ВИГОТОВЛЕННЮ ПОРОШКОВИХ ФАРБ

- Сировина найбільших світових постачальників
- Відповідність всім стандартам якості
- Повна кольорова гама по каталогу RAL Classic
- Доставка по всьому світу

www.lacover.ua

ПЕРЕДМОВА

Розвиток будівельного комплексу обумовлює підвищення вимог до якості і надійності захисту виробів і конструкцій від фізико-хімічних впливів навколишнього середовища, з урахуванням норм законодавства про охорону довкілля, впровадження новітніх економічних технологій, використання ефективних, екологічно-безпечних матеріалів. При створенні таких матеріалів необхідно враховувати як технологічні особливості та складності їхнього виробництва, так і можливість максимального подовження терміну збереження експлуатаційних характеристик будівельних виробів і конструкції в умовах комплексної дії низки руйнівних впливів (температури, корозійного середовища, ерозії, механічних напружень, тощо).

Одним з найбільш поширених способів захисту будівельних виробів та конструкцій є нанесення на їх поверхню рідких лакофарбових матеріалів на органічній основі. Проте, основним недоліком використання рідких лакофарбових матеріалів традиційного для ринку України асортименту є вміст у їхньому складі розчинників до 40 %, що неминуче призводить до їх емісії при виробництві та нанесенні, а також забрудненні навколишнього середовища [1]. При цьому, на сьогодні екологічні аспекти виробництва і використання лакофарбових матеріалів, особливо стосовно вмісту летких органічних сполук (ЛОС), важких металів та інших шкідливих речовин, набувають першочергового значення в зв'язку з пріоритетними цільовими програмами уряду України (рішення РНБО «Про виклики і загрози національній безпеці України в екологічній сфері та першочергові заходи щодо їх нейтралізації») та необхідністю дотриманням вимог Директиви 2010/75/ЄС, яка суворо регламентує вміст ЛОС у лакофарбових матеріалах залежно від виду та сфери застосування [2].

Тому перспективним і актуальним напрямом з практичної і наукової точки зору є збільшення використання лакофарбових композицій, що не містять органічних розчинників, важких металів та інших шкідливих речовин. Вирішення цієї проблеми слід шукати в розширенні виробництва і застосування екологічно чистих лакофарбових матеріалів, з практично відсутніми ЛОС в їх складі. Як свідчить із наведених даних (рис. 1.1), найбільш перспективним, екологічно-безпечним лакофарбовим матеріалом для захисту будівельних металевих виробів і конструкцій є застосування порошкових фарб. Висока перспективність використання порошкових лакофарбових матеріалів пояснюється їх екологічною повноцінністю і привабливістю з точки зору законодавчої жорсткості охорони навколишнього середовища по скороченню викидів ЛОС, а також високою їх ефективністю,

яка пов'язана з можливістю отримувати при одношаровому нанесенні високоякісні декоративно-захисні покриття з високими експлуатаційними характеристиками.

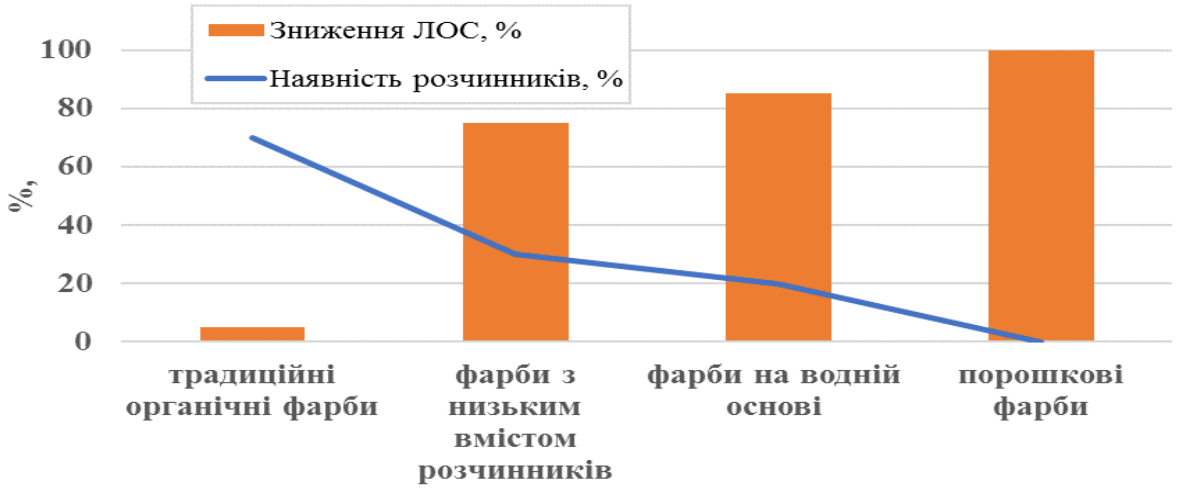


Рисунок 1.1 – Порівняння вмісту ЛОС в лакофарбових матеріалах.

Порошкова фарба – матеріал який є одним з найбільш перспективних для створення техніко-економічного та екологічного захисного покриття для широкого асортименту будівельних виробів.

Швидкі темпи приросту використання порошкових фарб для захисту будівельних виробів та конструкцій в порівнянні з рідкими лакофарбовими матеріалами, свідчать про їхню важливість, високу ефективність і перспективність [3, 4].

Фактором їх ефективності є і довговічність покриттів. Покриття на основі порошкових фарб в більшості випадків показують вищі захисні властивості і мають більший термін служби, ніж покриття з розчинів полімерів. Це пояснюється тим, що порошкові фарби не містять посередників плівкоутворення (розчинників, води) і ПАР, а готуються переважно на термореактивних олігомерах і полімерах кристалічної структури з підвищеною хімічною стійкістю.

Технологія застосування декоративно-захисних покриттів на основі порошкових фарб має ряд переваг в порівнянні з фарбами на основі рідких систем: порошкові фарби постачаються на заводи вже в повністю готовому вигляді, вони не потребують підготовки, перемішування, розмішування та регулювання в'язкості, легко забезпечується утилізація та рециклінг порошкових фарб, тим самим збільшується економічність виробництва [3]. Знижуються енерговитрати на виробництво покриттів у зв'язку з відсутністю розчинників (не потребується додаткове очисне та вентиляційне обладнання повітря, зменшення енергозатрат.) Надається можливість повної автоматизації

виробництва, що дає змогу зменшити кількість робочого персоналу та виробничих площ, а також збільшити виробничі потужності.

Разом з тим, очевидно, що за відносно короткий період свого розвитку сучасні порошкові лакофарбові матеріали не вичерпали всі можливості вдосконалення рецептур при забезпеченні високих експлуатаційних властивостей покриттів на їх основі.

У зв'язку з цим є актуальним подальший розвиток теоретичних і експериментальних основ розробок і виробництва декоративно-захисних порошкових фарб та покриттів на їх основі з метою підвищення довговічності будівельних виробів та конструкцій під час їх експлуатації, зниженням енерговитрат на виробництво порошкових лакофарбових матеріалів та покращення екологічної ситуації в Україні у зв’язку з відсутністю розчинників в їх складі. Останнє необхідно в зв'язку з надмірними викидами шкідливих речовин в т.ч. ЛОС в навколишнє середовище.

LACOVER
POWDER COATING

ГЛАВА 1
КОНЦЕПЦІЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ТА ЕНЕРГОЕФЕКТИВНОСТІ СИСТЕМ ЗАХИСТУ ПОВЕРХНІ БУДІВЕЛЬНИХ ВИРОБІВ І КОНСТРУКЦІЙ

1.1. Способи захисту будівельних металевих виробів від корозії

Корозія металевих виробів у будівництві є однією з основних причин виходу з ладу металоконструкцій будівель і споруд та завдає значних економічних втрат. Це виявляється, по-перше, у безпосередній втраті самих металів при корозійному руйнуванні, яка щорічно досягає близько 15 % від кількості усього виплавленого металу та оцінюється збитками від корозії, які складають 3…4 % від валового національного доходу України [5]. По-друге, корозія є причиною непрямих збитків, зумовлених необхідністю дострокового ремонту чи навіть заміни зруйнованого виробу та конструкції, а також вартістю втрачених продуктів, наприклад, витоком газу, масла та інших шкідливих чи агресивних речовин через отвори, утворені у результаті корозії, що може призвести до пожеж, потужних вибухів з величезними матеріальними втратами і навіть до людських жертв [6]. Тому величезні затрати на заміну чи відновлення вражених корозією будівельних металевих виробів, деталей конструкцій будівель і споруд на їх основі спонукають людство до пошуку ефективних засобів захисту від корозії [7]. Основними причинами пошкоджень конструкційних елементів і самих металевих виробів є корозійні процеси, що розвиваються в результаті несприятливого впливу навколишнього середовища. За механізмом протікання корозії та фізико-хімічним характером, корозійні процеси класифікують на дві великі групи: хімічну і електрохімічну [8].

Хімічна корозія - взаємодія металу з корозійним середовищем, при якому окиснення металу і відновлення окиснюваного компоненту протікають одночасно, в одному і тому самому місці, наприклад:

$$O_2 + 2Fe = 2FeO.$$

Цей тип корозії спостерігається при дії на метал сухих газів (повітря, продуктів горіння палива і ін.) і рідких неелектролітів (нафти, бензину і ін.) і є гетерогенною хімічною реакцією рідкого або газоподібного середовища (або їх окиснювальних компонентів) з металом [9]. Найбільш поширеним і практично важливим видом хімічної корозії металів є газова корозія – корозія металів у газах при високих температурах.

Принципова відмінність ***електрохімічної корозії*** від хімічної полягає в тому, що процес протікає в декілька етапів: іонізація атомів металу, тобто окислення, перенесення електронів і відновлення окисного компонента, при цьому швидкість іонізації і відновлення залежать від потенціалу металу [10]. Процес супроводжується протіканням струму між катодними і анодними ділянками кородуючої поверхні (рис. 1.2). Такий механізм корозії реалізується в розчинах електролітів, в розплавах, при корозії металу в атмосферних умовах навколишнього середовища, морській воді, грунтах і т.д.

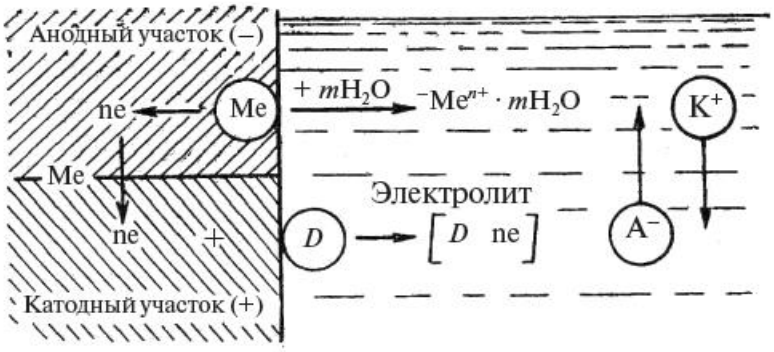


Рисунок 1.2 – Схема електрохімічного корозійного процесу.

За даними будівельної статистики [7] найбільш поширеними видами корозії металевих виробів, конструкцій, об'єктів і споруд на їх основі, є:

- корозія, зумовлена дією хлорид-, нітрат- і сульфат- іонів; - вуглекислотна корозія, зумовлена підвищеним вмістом у водяній фазі розчиненого вуглекислого газу, кисню і бікарбонатних іонів; - водневе і сульфідне корозійне розтріскування, що відбувається в середовищах, що містять сірководень. Збільшення концентрації хлорид-іонів сприяє безперервному зростанню швидкості корозії вуглецевих сталей [11].

Слід зазначити, що склад і ступінь корозійної агресивності навколишнього середовища встановлюється для конкретних об’єктів залежно від мікрокліматичного району, категорії розміщення конструкцій, характеру технологічних рішень або результатами експериментальних вимірювань на діючих об’єктах [12].

В загальному, корозійна агресивність навколишнього середовища класифікується за ознаками, наведеними у таблиці 1.1, залежно від ступеня агресивності впливу корозійних середовищ згідно нормативного документу [13], які повинні відповідати вимогам технічної документації для конкретних типів металевих виробів і конструкцій, що експлуатуються та заходів захисту їх від корозії. Основною характеристикою агресивних середовищ є

характеристичне значення річних корозійних втрат An, г/м^2, умовно приведене до незахищеної поверхні сталі в умовах її експлуатації.

Таблиця 1.1 – Класифікація корозійної агресивності навколишнього середовища

Ступінь агресивності впливу А1-А6 згідно ДСТУ Б В.2.6-193: 2013			**Ступінь агресивності впливу В1-В4 згідно СНиП 2.03.11-85**		**Категорія корозії С1-С5 згідно ISO 12944:2007**
Позначення	Показник корозійної тривкості	An, г/м^2	Позначення	An, г/м^2	An, г/м^2
А1 (неагресивний)	до 0,01	до 80	В1 (неагресивний)	до 80	С1 дуже низька ≤ 10
А2 (слабоагресивний)	0,01 -0,05	80 - 400	В2 (слабоагресивний)	80 - 400	С2 низька 80 - 200
					С3 середня 200 - 400
А3 (низько-агресивний)	0,05-0,08	400 650	В3 (середньо-агресивний)	400 - 3900	С4 висока 400 - 650
					С5-1 дуже висока (промислова) 650- 1500
					С5-М дуже висока (морська) 650- 1500
А5 (дуже високо-агресивний)	0,20-0,50	1500-3900			-
А6 (сильно-агресивний)	понад 0,50	понад 3900	В4 (сильно-агресивний)	понад 3900	-

Тому захист будівельних металевих виробів та конструкцій будівель і споруд на їх основі доцільно виконувати з огляду на умови їх експлуатації згідно вищевказаної класифікації корозійної агресивності навколишнього середовища.

Для запобігання чи повного усунення корозії застосовуються численні методи захисту будівельних металевих виробів та конструкцій будівель і споруд на їх основі [14]. Захист металів від корозії полягає у комплексі заходів для збільшення працездатності та надійності металів і конструкційних матеріалів за умов їх експлуатації [15].

В загальному, захист металевих виробів та конструкцій будівель і споруд на їх основі здійснюється при використанні первинного захисту із застосуванням корозійностійких для даного середовища матеріалів та виконанням конструктивних вимог, а також при використанні вторинного захисту, який є найбільш традиційним, із нанесенням на поверхні металу,

оксидних, лакофарбових, металізаційно-лакофарбових і мастикових покриттів, плівкових, облицювальних та інших матеріалів [16].

Відповідно до ДСТУ Б В.2.6-193:2013 [17] основними засобами захисту сталевих виробів і конструкцій від корозії є: - гаряче цинкування відповідно до ГОСТ 9.307; - газотермічне напилювання відповідно до ГОСТ 9.031; - ізоляційні покриття з електрохімічним захистом (для конструкцій у ґрунтах) згідно з ДСТУ Б В.2.5-29 та ДСТУ Б В.2.5-30; - фарбування лакофарбовими матеріалами відповідно до ГОСТ 9.032.

З різних методів цинкування виробів зі сталі на частку методу гарячого цинкування припадає близько 95…98 % [18]. Даним методом оцинковують понад 20 млн.т сталевої продукції в рік, в тому числі: 15 млн. т безперервної смуги, 6 млн. т труб і дроту, близько 4,0 млн. т інших виробів при забезпеченні високої корозійної стійкості продукції.

Гаряче цинкування сталі зануренням в розплавлений цинк відомо досить давно [19]. В даний час найбільш широко застосовуються два основних способи гарячого цинкування, яке поділяється на «сухе» і «мокре» в залежності від стану і виду флюсу, а також від того суха чи волога поверхня металу при зануренні його в цинковий розплав. При цинкуванні «сухим» способом деталі після травлення і промивання занурюють в розчин флюсу, який знаходиться в окремій ванні. Даний спосіб використовується для цинкування великогабаритних деталей, сталевих конструкцій, а також для безперервного цинкування смуги і дроту [20]. При «мокрому» цинкуванні, протравлені сталеві елементи занурюють в цинк через розплавлений флюс, що знаходиться на поверхні ванни занурення. Даний спосіб найчастіше застосовують для цинкування малогабаритних виробів.

Призначення флюсу полягає у видаленні продуктів реакції заліза з травильними розчинами, які не повністю видаляються при промиванні, а також оксидів, що з'являються на поверхні протравленої сталі під впливом повітря. Застосування флюсів сприяє також зменшенню поверхневого натягу цинку і сприяють змочуванню поверхні заліза розплавом [21].

До основних недоліків «сухого» способу гарячого цинкування можна віднести високі капіталовкладення, велику потребу в виробничих площах, необхідність контролю вмісту алюмінію в цинковому розплаві, підвищені вимоги до якості і чистоті поверхні виробу. При цьому із застосуванням «сухого» способу цинкування, флюс слід піддавати регулярному хімічному аналізу з подальшим його коригуванням, через те, що склад флюсу постійно змінюється в результаті попадання залишків окислів, а також води. [22]. До основних недоліків «мокрого» гарячого цинкування можна віднести низький вміст алюмінію в розплаві цинку, що призводить до утворення мало

пластичних цинкових покриттів з інтерметалідним шаром, значного потовщення покриття, а також обмеження у використанні великогабаритних сталевих виробів та конструкцій внаслідок використання малої площі (спеціальної) флюсової коробки, що робить спосіб відповідним тільки для деталей, які підходять за розмірами флюсового короба.

Слід відмітити, що витрати на захист сталевих виробів та конструкцій методом гарячого цинкування можуть досягати 80 % від собівартості продукції [23]. При цьому отримання мінімальної товщини захисного покриття обмежено можливим зменшенням ресурсу через механічне пошкодження виробу при експлуатації, що призводить до втрати покриттям захисних властивостей.

Таким чином, застосування засобу захисту сталевих виробів та конструкцій у вигляді гарячого цинкування сприяє отриманню високої корозійної стійкості покриття однак, характеризується низьким економічним ефектом та в достатній мірі не забезпечує стабільність в отриманні якісного покриття.

Для ефективної боротьби з корозією металевих виробів та конструкції високою популярністю користується метод газотермічного напилення [24].

Даний вид захисту - процес одержання покриття із нагрітих та прискорених частинок напилюваного матеріалу із застосуванням високотемпературного газового струменя, в результаті зіткнення яких з основою або напиленим матеріалом відбувається їх з'єднання за рахунок зварювання, адгезії та механічного зчеплення [25].

Загалом газотермічні покриття можна розділити на три основні групи [26]. Захисні, що забезпечують більш довготривалу експлуатацію сталевих виробів та конструкцій; технологічні, що забезпечують захист поверхонь при зміні технологічного процесу; конструкційні, за допомогою яких відновлюється розмір і форма деталі або виконується роль конструкційного матеріалу.

Серед покриттів отриманих методом газотермічного напилення найбільшого застосування знайшли захисні покриття катодного і анодного типів, які досить успішно чинять опір корозії при різних умовах [27]. В якості газотермічних захисних покриттів катодного типу застосовуються корозійно-стійкі металеві порошки на основі Pb, Cr, Cu, Ti. Головною вимогою до газотермічних катодних покриттів є забезпечення їх суцільності виключаючи попадання рідини (електроліта) між поверхнею металу і покриттям, так як в даному випадку буде руйнуватись плівка, що захищає метал, та відповідно, погіршуватись її корозійна стійкість. При дотриманні вказаної вимоги, газотермічні покриття катодного типу ефективно захищають сталеві вироби та

конструкції в різних агресивних середовищах [28]. Основним недоліком вказаних покриттів є високі капіталовкладення для їх отримання, що призводить до зростання собівартості готового продукту.

Для захисту від атмосферної, морської, підземної корозії стальних виробів та конструкцій широко застосовуються анодні покриття на основі метало-протекторів Zn, Al, які мають більш негативний потенціал ніж сталь. Напилення газотермічних покриттів цинку і алюмінію створює довготривалий антикорозійний захист сталевих виробів та конструкцій. Термін служби покриттів із використанням вказаного методу [29] може досягати від 10 до 30 років в залежності від товщини нанесеного шару.

Однак, основними недоліками газотермічних анодних покриттів є недостатня для деяких умов експлуатації міцність зчеплення покриття з основою; низький коефіцієнт використання енергії згоряння газу для нагрівання матеріалу; а також висока пористість покриттів (5-25 %), що обмежує їх використання в високо-корозійних агресивних середовищах без додаткової підготовки сталі.

Популярним засобом захисту сталевих виробів та конструкцій є ізоляційні покриття з електрохімічним захистом, в основу якого входить зниження швидкості корозії шляхом зміщення потенціалу до значення, відповідних вкрай низьким швидкостям розчинення. Суть методу полягає в зменшенні швидкості електрохімічної корозії металу при поляризації електрода від джерела постійного струму при контакті з додатковим електродом, що є анодом по відношенню до кородуючої системи [30].

Електрохімічний захист металів від корозії поділяється на катодний та протекторний. Катодний захист застосовується в тих випадках, коли метал не схильний до пасивації, тобто має протяжну область активного розчинення, вузьку пасивну область, високі значення критичного струму та потенціалу пасивації [31]. При катодному захисті конструкція або будь-який виріб з металу приєднується до негативного полюса джерела постійного струму. У якості анода використовують куски заліза (рейка, балка, металічний лом) або графітову пластину, які занурюють у розчин або закопують у грунт. На поверхні металічного виробу накопичуються електрони, які утримують катіони металу Me+ на поверхні виробу (рис.1.3).

Катодний захист з використанням поляризації від джерела постійного струму застосовують для захисту матеріалів з вуглецевих, низько- і високолегованих і високо хромованих сталей, олова, цинку, мідних і міднонікілєвих сплавів, алюмінію і його сплавів. Як правило це, металеві вироби та конструкції, які експлуатуються в контакті з морською водою (металеві частини берегових споруд, морських бурових платформ, корпуси

суден), внутрішні поверхні резервуарів для хімічної промисловості. Зменшення швидкості саморозчинення металу при його зовнішній поляризації називають захисним ефектом. Регульовані станції катодного захисту застосовують при наявності в системі блукаючих струмів, періодичних змін опору розтікання струму, технологічних коливань. Однак, використання катодного захисту пов'язане з небезпекою отримання, так званого явища пере захисту. Результатом цього явища є воднева крихкість або корозійне розтріскування матеріалів і руйнування захисних покриттів [32].

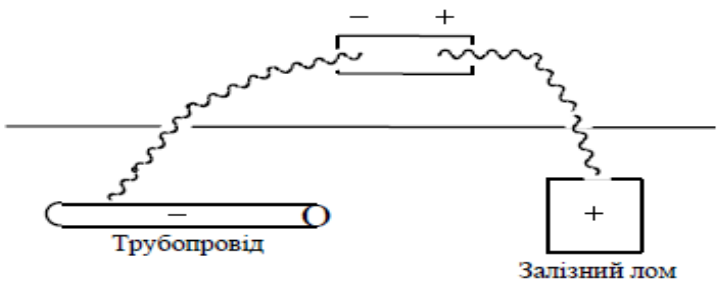


Рисунок 1.3 – Катодний захист металу від корозії.

Протекторний захист працює ефективно, якщо перехідний опір між ним і навколишнім середовищем незначний. Дія протектора обмежена певною відстанню. Максимально можливе віддалення його від конструкції, що захищається, називається радіусом захисної дії катодного захисту.

При протекторному захисті металічну конструкцію сполучають з листами більш активного металу – протектора (рис. 1.4). Так, наприклад, якщо до сталевого виробу або конструкції приєднати цинкову пластину, у корозійному середовищі сталь буде виконувати роль катода і тому вона не зазнаватиме корозійного руйнування. При цьому окислюється цинкова пластина (протектор), яка виступає у ролі анода, оскільки електродний потенціал цинку менший, ніж потенціал заліза (основного металу сталі). Як протектори можна застосовувати метали: Al, Mg, Zn. [33].

Протекторний захист застосовують для боротьби з корозією металевих конструкцій в морській і річковій воді, ґрунті та інших нейтральних середовищах. Проте, використання протекторного захисту в кислих розчинах є неефективним внаслідок високої швидкості саморозчинення.

Як свідчить аналіз наведених способів антикорозійного захисту металевих конструкцій, всі вони технологічно досить складні, потребують спеціальних приладів та пристроїв, мають вибірковий характер по відношенню до металевої констукції. Саме тому, незважаючи на велику кількість різних способів захисту від корозії сталевих виробів та конструкцій,

на сьогодні одним із найбільш поширених способів захисту залишається застосування полімерних лакофарбових покриттів [34].

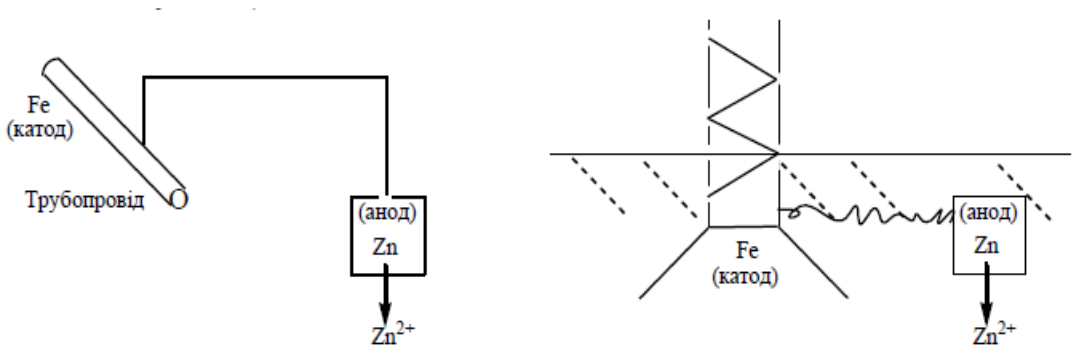


Рисунок 1.4 – Протекторний захист металу від корозії.

Полімерні захисні покриття – один з основних і надійних способів захисту від корозії. Вони значно дешевші і доступні, мають просту технологію нанесення на поверхню, легко відновлюються в разі пошкодження, а також відрізняються різноманітністю зовнішнього вигляду і кольору.

Основу захисних лакофарбових покриттів складають полімерні плівки переважно органічної природи. Лакофарбова плівка, що захищає від корозії, формується в основному за рахунок випаровування рідкого компонента і (або) твердіння плівкоутворювача [35]. При цьому захисні властивості лакофарбового покриття обумовлюються фізичними і хімічними властивостями плівки [36], а також зчепленням силами адгезії до субстрату.

За фізичним станом та технологією нанесення захисні покриття на органічній основі поділяються на рідкі та порошкові. Традиційний вид лакофарбової продукції представлений рідкими фарбами-розчинами, в складі яких містяться полімери, отримані способами твердіння в розчинах і органічних розчинниках. Застосування органо-розчинних складів пов'язано з тим, що плівкоутворювачі переважно розчиняються в органічних розчинниках, а не в воді [37].

Основним компонентом, від якого залежать фізико-механічні та експлуатаційні властивості рідких лакофарбових покриттів є плівкоутворювачі [38]. Тому лакофарбові матеріали для захисту сталевих виробів та конструкцій згідно ДСТУ ISO 12944-5:2020 [39] розрізняються за видом плівкоутворювача:

1. Алкідні (АК) – плівкоутворюючою речовиною є модифікована маслом поліефірна, епоксидна або уретанова смола. Утворюються шляхом випаровування розчинника та / або води, а також реакцією плівкоутворюючої речовини з киснем в атмосфері [40]. Однак дані покриття характеризуються

низькою еластичністю та недостатньою стійкістю до ультрафіолетових променів, що знижує ефективність їх використання для зовнішнього застосування. При додатковому введенні спеціальних хімічних домішок стійкість до ультрафіолету та корозійна стійкість покриття зростає.

2. Акрилові (AY) – суміш акрилових полімерів і відповідного пластифікатора. В основному використовуються для ґрунтувальних, проміжних і верхніх шарів захисного покриття при забезпеченні високої стійкості до впливу кліматичних факторів [41]. Основним недоліком є довготривалий термін затвердівання покриття.

3. Цинк-етилсилікатні (ESI) – двокомпонентна суміш етилсиліката та цинкового порошку, яка сприяє отриманню покриття із високим захистом сталі від корозії в атмосферних умовах у всіх кліматичних районах, в морській і прісній воді, у водних розчинах солей. Проте, основними недоліками застосування вказаних покриттів є висока їх токсичність; недостатня адгезія з фінішними покриттями, а також знижений коефіцієнт електропровідності, що позначається на антикорозійному захисту.

4. Епоксидні (EP) – двокомпонентна суміш епоксидної смоли та затверджувача у вигляді амінів і амідів. Отримане епоксидне покриття не розчиняється в розчинниках, характеризується високою адгезію до поверхні і твердістю, а також є стійким до дії лугів, соляних розчинів, розбавлених кислот [42]. Однак під дією ультрафіолетових променів епоксидні покриття піддаються пожовтінню за рахунок деструкції полімеру під дією УФ, що призводить до погіршення декоративних та фізико-механічних властивостей покриттів та знижує ефективність їх використання для зовнішнього застосування.

5. Поліуретанові (PU) – двокомпонентна суміш акрилової або поліефірної смоли гідроксильної групи та затверджувача у вигляді ізоціанатних з'єднань. В основному застосовуються для заглиблених в грунт або занурених у морську воду сталевих конструкцій, при забезпеченні високої корозійної та хімічної стійкості. Проте під впливом УФ-випромінювання дане покриття піддається крейдуванню та пожовтінню.

6. Полісилоксанові (PS) – суміш на основі органічної смоли (наприклад, епоксидної або акрилатної), метоксі-функціональної силіконової смоли, а також аміносиланом, який є зв’язуючим агентом між органічною і силіконовою смолою. Отримані покриття характеризуються високими корозійною та хімічною стійкістю, при збереженні високих механічних властивостей. Проте під впливом УФ-випромінювання дане покриття також піддається крейдуванню та пожовтінню.

В загальному, використання рідких лакофарбових матеріалів для захисту сталевих виробів та конструкції є ефективним. Однак, незважаючи на їх велику різноманітність і порівняно невелику вартість, вказані матеріали мають істотний недолік – наявність органічних розчинників, що негативно впливає на екологію довкілля, а також короткі терміни служби, що вимагає частого відновлення покриття, та, в свою чергу, веде до більших витрат коштів через короткий міжремонтний термін.

Тому впродовж останніх років в світі приділяється значна увага екологічним аспектам виробництва і використання лакофарбових матеріалів при забезпеченні їх високої довговічності, що призвело до неухильного зростання обсягів виробництва й застосування порошкових фарб [43]. В Україні порошкові фарби також набувають все більшого розповсюдження [44].

Таким чином, подальші дослідження по вдосконаленню рецептур порошкових лакофарбових матеріалів будуть сприяти швидким темпам розвитку технології їх виготовлення та використання для ефективного захисту металевих будівельних виробів та конструкції, що відповідно, посприяє зменшенню економічних витрат, а також підвищенню довговічності матеріалу.

1.2. Способи захисту залізобетонних конструкцій від корозії.

Значна частка виробів і конструкцій при зведенні будівель і споруд, які в експлуатаційних умовах дуже часто піддаються корозійному впливу різних середовищ, в більшості випадків виготовляються із залізобетону. Процес корозії залізобетону в агресивних середовищах можна уявити як комплекс гетерогенних хімічних процесів взаємодії бетону із компонентами агресивного середовища [45]. Швидкість проходження таких процесів визначається швидкостями дифузійного переносу речовин і власне хімічних реакцій. Для умов корозії бетону швидкість хімічних реакцій набагато перевищує швидкість дифузії речовин у пористій структурі бетону, тому вирішальним фактором у більшості випадків є проникність залізобетонних виробів і конструкцій.

В індустріальних районах корозійні процеси в бетонних конструкціях зумовлено впливом різного виду газів, наприклад сірчисті, сірководень, хлористий водень, аерозолі солей та ін. [46, 47]. Найбільш інтенсивні пошкодження бетону і залізобетону спостерігаються при дії на них середовищ,

які містять кислоти у вигляді водяних розчинів або кислі гази, що утворюють кислоти при розчиненні у воді. Агресивні по відношенню до бетону і багато інших речовин – розчини солей і навіть лугів (незважаючи на лужний характер цементного каменю), деякі органічні сполуки. Механізми корозійної дії цих речовин різні.

Головна особливість корозії бетону, на відміну від корозії металу, полягає в тому, що завдяки пористій структурі корозія бетону відбувається не тільки в поверхневому шарі, а й поширюється в глибину бетону, процес може розвиватися по всьому його об'єму.

За ДСТУ Б В.2.6-145:2010 [48] агресивні середовища класифікують за їхнім фізичним станом на тверді, рідинні і газоподібні. Головне значення мають рідинні середовища, оскільки корозійні процеси в твердому і газоподібному середовищах фактично починаються і протікають тільки в присутності рідкої фази.

До агресивних твердих середовищ відносять ґрунти, мінеральні добрива й інші хімічні продукти, які находяться в твердому стані [49]. Головні ознаки агресивності твердих середовищ по відношенню до бетону: розчинність у воді, гігроскопічність, здатність у розчиненому стані реагувати із компонентами цементного каменю або кристалізуватися в порах бетону.

До *рідких* агресивних середовищ відносяться природні поверхневі води і промислові агресивні відходи [50]. Атмосферні опади у вигляді дощу і снігу звичайно не вміщують солей і інших домішок. Однак, якщо повітря забруднюється димовими газами й іншими речовинами у вигляді пилу і т.п., атмосферні опади можуть вміщувати певну кількість, наприклад, сульфатів, вуглекислоти, CO_2 тощо, що підвищує агресивність атмосферних опадів.

Газові агресивні середовища, утворюються як результат забруднення атмосфери відходами і природними явищами [51]. Агресивність повітря атмосфери як газового середовища значно підвищується: при забрудненні повітря агресивними газами, які виділяються внаслідок технологічних процесів на промислових підприємствах; у прибережних морських районах за наявності в повітрі і переносного вітром аерозолю солей морської води; у тваринницьких комплексах завдяки підвищеному вмісту в атмосфері приміщень вуглекислоти або сірководню; аналогічні умови можуть виникати в підземних спорудах.

В загальному, корозійні процеси в бетоні і залізобетоні під впливом агресивних середовищ дуже відрізняються між собою. Це пов'язано як з різноманітністю властивостей бетону (його станом), так і з властивостями агресивного середовища. Велика кількість можливих комбінацій вказаних властивостей і видів взаємодії бетону з навколишнім середовищем, ступеня її

агресивності в конкретних умовах значно ускладнюють однозначне оцінювання і визначення характеру корозійних процесів у бетоні і залізобетоні. Тому відомий російський вчений В.М. Москвін ще в 1952 р. узагальнив результати широких досліджень і запропонував класифікувати корозійні процеси за загальними ознаками і особливостями руйнування бетону на три основних види [52].

Слід зазначити, що бетонні та залізобетонні вироби можуть піддаватися більш ніж одному виду впливу навколишнього середовища та можуть бути представлені як поєднання класів впливу. При цьому різні поверхні однієї бетонної конструкції можуть піддаватися різним впливам навколишнього середовища. Тому для забезпечення ефективного захисту залізобетонних виробів та конструкцій від фізико-хімічних впливів навколишнього середовища доцільним є застосування багатофункціональних захисних покриттів, що дозволить підвищити довговічність покриття та знизити собівартість продукту при його відновленні.

Всі перераховані вище фактори визначають необхідність в застосовуванні заходів, що знижують або виключають агресивний вплив на залізобетонні вироби і конструкції.

Для запобігання корозійного руйнування бетону, залізобетону та конструкцій із ними можуть бути передбачені наступні види захисту: первинний та вторинний [53].

Первинний захист від корозії полягає у виборі конструктивних рішень, матеріалу конструкції або у створенні його структури з тим, щоб забезпечити стійкість цієї конструкції під час експлуатації у відповідному агресивному середовищі. До заходів первинного захисту відносяться: застосування бетонів, стійких до впливу агресивного середовища; застосування добавок, що підвищують корозійну стійкість бетонів та їх захисну здатність по відношенню до сталевої арматури, сталевих закладних деталей та з'єднувальних елементів; зниження проникності бетонів; дотримання додаткових розрахункових та конструктивних вимог при проектуванні бетонних і залізобетонних конструкцій.

Вторинний захист від корозії полягає в нанесенні захисного покриття, просоченні і застосуванні інших за ходів, які обмежують або виключають вплив агресивного середовища на бетонні та залізобетонні конструкції. До заходів вторинного захисту відноситься захист поверхонь бетонних і залізобетонних конструкцій: лакофарбовими, у тому числі товстошаровими (мастичними), покриттями; обклеювальною ізоляцією; обмазувальними і штукатурними покриттями; облицюванням штучними або блочними виробами; ущільнювальним просочуванням поверхневого шару конструкцій.

Найбільш простим та ефективним з точки зору технології є застосування захисних покриттів на основі полімерних зв'язуючих речовин, які виконують дві функції: задоволення естетичних вимог та забезпечують необхідні захисні властивості [54].

Існуючі на сьогоднішній день захисні полімерні покриття для бетону та залізобетону поділяються на наступні лакофарбові матеріали: легкі, мастичні посилені та полімербетонні [55]. Лакофарбові матеріали, мастики та полімербетони є багатокомпонентними системами, що містять плівкоутворювальні речовини, розчинники, пігменти, наповнювачі, різні добавки. Їхні фізико-механічні та експлуатаційні властивості визначаються властивостями компонентів, з яких вони складаються [56].

При виготовленні захисних покриттів для залізобетонних виробів і конструкцій використовуються різні види полімерних матеріалів, які обирають з урахуванням умов експлуатації та вимог до покриття [57].

В загальному, полімери, що використовуються для виготовлення захисних покриттів, відносяться до класу високомолекулярних сполук, молекули яких складаються з безлічі повторюваних груп атомів однакової або різної будови [58]. На практиці найбільшого поширення знайшли застосування покриття на основі алкідних, фенолформальдегідних, хлорвінілових смол, кремнійорганічних, сополімерів вінілхлориду, полівінілацеталей, фторвмішуючих полімерів, епоксидних смол, поліефірів, поліуретанів, фурилових смол, нафтополімерних смол, поліетилену, тощо [59].

Алкідні покриття набули широкого поширення. Українською промисловістю випускається широкий асортимент лаків, емалей, ґрунтовок наступних марок: ПФ-115, ЕП-5116, ХВ-16, тощо. Недоліками даних покриттів є значна тривалість сушіння при нормальній температурі, підвищена забруднюваність, низька хімічна стійкість [60].

Фенолформальдегідні та інденкумаронові полімери рекомендуються переважно для створення захисних покриттів з відносно високою термостійкістю. Покриття на їх основі стійкі до дії води, кислот і лугів, мають хороші електроізоляційні властивості. До недоліків можна віднести їх крихкість, низьку світло-і атмосферостійкість [61].

Для виготовлення ізоляційних покриттів використовуються кремнійорганічні рідини марок ГКЖ-10 та ГКЖ-94. Покриття на їх основі відрізняються високою стійкістю до термо-окислювальної деструкції, мають підвищену морозостійкість і високі діелектричні показники. Недоліки кремнійорганічних покриттів – досить висока крихкість, необхідність затвердіння при дії підвищених температур. Кремнійорганічні покриття також

характеризуються порівняно низькою адгезією та недостатньою стійкістю до дії вуглеводневих розчинників та мінеральних масел [62].

Поліуретанові композиції характеризуються високими фізико-механічними властивостями (зносостійкість, твердість, еластичність), а також високими атмосферостійкістю і хімічною стійкістю. До недоліків вказаних матеріалів можна віднести трудомістке виробництво, а також високу вартість [63].

Широкого поширення набули також фуранові смоли. Покриття на їх основі характеризується високою адгезією, а також підвищеною твердістю [64]. Основним недоліком вказаних покриттів є їх крихкість.

Хлорвінілові лакофарбові матеріали часто використовують для захисту залізобетонних конструкцій від впливу атмосферної вологи, газоподібних та рідких агресивних середовищ. Дані покриття також характеризуються високою водостійкістю та водонепроникністю. До основних недоліків покриття можна віднести низьку динамічну міцність та стійкість при підвищених температур (більше 45 ºС) [65].

Більшою мірою для захисту залізобетонних конструкцій застосовують покриття на основі епоксидних смол. Частка епоксидних покриттів становить близько 30 % від загального світового виробництва всіх видів смол [66]. Композити на основі епоксидних смол широко використовуються при виготовленні захисно-конструкційних, гідроізоляційних та декоративних покриттів.

Затверднені епоксидні покриття стійкі до дії лугів, водних розчинів солей і кислот, що не володіють окисними властивостями, наприклад, фосфатної, хлоридної і розбавленої сульфатної кислот. Вони стійкі в атмосфері хімічних підприємств, грунті, прісній і морській воді, в умовах дії органічних розчинників і реагентів, за винятком кетонів, ароматичних вуглеводнів і складних ефірів при підвищеній температурі (90-95 ºС) [67]. Однак, нітратна і концентрована сульфатна кислоти руйнують епоксидні смоли.

Затвердження епоксидних систем, як правило, протікає за рахунок хімічної взаємодії затверджувача як з епоксидними, так і з гідроксильними групами олігомера [66]. Вибір затвердника визначається конкретним призначенням поліемерної системи, умовами його формування та експлуатації. В промисловості переважно застосовують затвердники амінного типу. До затвердників амінного типу належать сполуки, які мають вільні аміногрупи. В якості таких затвердників застосовують аліфатичні, аліциклічні, арилаліфатичні, ароматичні ди- і поліаміни, продукти їх модифікації, а також олігоамідоаміни з кінцевими амінними групами [68]. На даний час відомо більше сотні промислових марок затверджувачів [69]. При застосуванні також

спеціальних затверджувачів (наприклад, АФ-2), епоксидні покриття можна наносити на вологу поверхню залізобетону.

Слід зазначити, що епоксидні системи відрізняються від вищевказаних, можливістю нанесення покриття на поверхню бетонних виробів складної конфігурації, а також простотою відновлення і ремонту покриття.

Однак, епоксидні покриття мають ряд суттєвих недоліків. Це недостатня пластичність, відповідно високі внутрішні напруження, низька стабільність адгезійного зв'язку в агресивних середовищах, а також низька атмосферостійкість та висока канцерогенність, що знижує ефективність їх застосування.

Для вирішення вищевказаних недоліків при забезпеченні високої довговічності покриття, найбільш перспективним є застосування порошкових лакофарбових матеріалів, які відіграють не тільки естетичну роль у покращенні зовнішнього вигляду виробу, а і сприяють отриманню високих експлуатаційних властивостей [43]. При цьому формування якісних лакофарбових покриттів із тривалим терміном служби без погіршення екології довкілля при їх застосуванні, значною мірою визначається складом і фізико-механічними властивостями лакофарбових матеріалів. Саме правильний вибір компонентів в складі порошкових лакофарбових систем сприяє регулюванню функціональних властивостей покриттів при забезпеченні їх довговічності.

Таким чином розробка складів порошкових лакофарбових матеріалів та отримання на їх основі багатофункціональних захисних покриттів для залізобетонних виробів і конструкцій з регульованими фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками із врахуванням специфіки індивідуального впливу і механізму структуроутворюючої дії кожного компоненту на властивості порошкових систем є актуальним напрямком подальших досліджень.

1.3. Особливості виникнення порошкових лакофарбових матеріалів.

Історія створення порошкових лакофарбових матеріалів на основі органічних полімерів починається з кінця 1940-х – років за допомогою полум'яного розпилення порошку на металевий субстрат (основу). В 1951 р. німецьким вченим, доктором Ервіном Геммером, було розроблено процес псевдозрідженого шару для обробки термопластичних порошкових покриттів на основі полівінілхлориду і зареєстровано відповідний патент на технологічний процес у травні 1953 р. [70]. Дуже скоро за допомогою технології псевдозрідженого шару виконано нанесення термопластичних

порошкових композицій на основі поліетилену та нейлону, що в результаті добре зарекомендували себе в Сполучених Штатах Америки (США).

Наприкінці 1950-х рр. на ринку з'явилися перші термореактивні порошкові покриття, за результатами науково-дослідної роботи «Shell Chemicals». Метою роботи було розроблення порошкових лакофарбових матеріалів для захисту підземних газопроводів та нафтопроводів компанії. Перші системи являли собою відносно прості композиції: суміш епоксидних смол, затверджувачів та пігментів, які після спільного змішування було нанесено на металеву основу методом кульового фрезерування. Однак, через значну ступінь неоднорідності отриманого покриття результати впровадження були досить непослідовними.

Сучасним способам отримання порошкових фарб та покриттів на їх основі передувала методика, яку було запозичено з рідких лакофарбових систем. На першій стадії отримання виконувалось змішування однорідно-змішаної суміші рідкого полімеру та затверджувача (при температурі понад 100 °С) до тих пір, допоки не було отримано частково затверділий матеріал. Далі отриманий матеріал подрібнювали в спеціалізованих млинах до дрібного порошку. Подальше затверділе покриття отримано шляхом зшиванням дрібних частин порошку при дії високих температур (200…240 °С). Недоліком цієї методики була відсутність у відтворюваності процесу та неможливість в його керуванні [71].

Використання технології отримання термоплавкого розплаву за допомогою підігрітого двухвального змішувача або в підігрітому змішувачі у вигляді Z-лопатевих лез стало кроком вперед для можливості отримання термореактивних порошкових фарб [72]. Проте основним недоліком даної технології була проблема з чисткою обладнання, спровокована швидким твердненням розплаву, що виключало використання змішувачів двувальних та у вигляді Z -лопатевих лез.

Основним технологічним процесом при виготовленні термореактивних порошкових фарб, що застосовується і по сьогодні, став метод екструзії, запозичений у 1960-х роках у пластмасової промисловості. Даний метод було розроблено в хімічній лабораторії «Shell Chemicals» в період з 1962 по 1964 рр. [73].

У 1962 р. було створено перші термореактивні порошкові лакофарбові матеріали на основі епоксидної смоли та затверджувача у вигляді діціандіаміду (DICY), які виготовлені компанією «DuPont» в місті Бреда, Нідерланди.

Ключовою подією стрімкого розвитку ПЛМ стала розробка в 1962 р. компанією «SAMES» першого електростатичного обладнання по нанесенню

порошкових фарб, що давало можливість ефективно переносити порошок на поверхню виробу / деталі [74]. За допомогою способу електростатичного нанесення порошок пневматично подається з резервуара через пістолет-розпилювач, де він отримує заряд з низькою силою струму і високою напругою та наноситься на поверхню виробу. Чисті поверхні виробів для фарбування поміщені в порошкову камеру і заземлені так, щоб заряджені частинки порошку притягувалися до поверхні деталей. Порошок залишається прикріпленим до деталі до тих пір, поки він залишається електростатично зарядженим. Це посприяло значному внеску в успіх розвитку термореактивного ПЛМ, оскільки вперше можна було отримати порошкове покриття з регульованою товщиною шару. Проте одним з серйозних недоліків порошкової системи з використанням термореактивних епоксидних смол та DICY було їх низька стійкість до ультрафіолету, що провокувало пожовтіння покриття, обмежуючи їх використання переважно для внутрішнього застосування.

Спроби подолати ці проблеми призвели до створення термореактивних поліефірних систем, які було розроблено в 1970 році компаніями «Scado B.V» та «UCB» в Нідерландах та Бельгії, відповідно [73]. Майже в той самий час автором [75] виявлено, що стійкість порошкового покриття на основі поліефірних систем до дії ультрафіолету є значно вищою порівняно з покриттям на основі епоксидних порошкових системам.

Справжній прорив у цій галузі здійснила компанія «Scado B.V» (1971 р.). Було виявлено, що покриття зі збереженням високих декоративних властивостей можна отримати шляхом плавлення розплаву карбоксильних функціональних поліефірних смол, а також епоксидних смол на основі бісфенолу А або тригліцидилізоціанурат (TGIC) [76].

Одночасно у 1971 році компаніями «Bayer» та «BASF» було запропоновано ринку лакофарбових матеріалів, термореактивні порошкові покриття на основі акрилових систем. Хоча через певний час спроби комерціалізації даних покриттів провалилися як в Європі так і в США. Дані системи набули широкого застосування лише в Японії.

У 1972 р. термореактивні порошкові фарби, виготовлені компанією «VP-Landshut» в Німеччині, були використані для захисту алюмінієвих виробів у зовнішній архітектурі Швейцарії [77].

Інші надбання в цій галузі включають більш широку розробку термопластичних порошкових покриттів на основі полівініліденфториду (PVDF) та етиленухлоротрифторетилену (ECTFE), які було використано для захисту архітектурних об'єктів [78].

У 1972 році на Міжнародній конференції по полімерам в Лондоні, були перераховані розроблені склади ПЛМ на основі нейлонових (термопластичних) і епоксидних і вінілових (термореактивних) систем [79]. До 1975 року доступні хімічні склади для порошкових покриттів розширилися до швидкотверднучих епоксидних, поліефірних, епоксі-поліефірних (гібридних), поліуретанових і акрилових порошків – більшість з яких широко розповсюдженні й по сьогодні.

Зростання попиту зі створення нових порошкових лакофарбових систем супроводжувалось вдосконаленням технології виробництва порошкових фарб із застосуванням сучасного обладнання [80]. Хоча метод екструзії розплаву, залишився чи не єдиним процесом, який використовується для виробництва порошку і по сьогодні.

Вдосконалення системи помелу під час виготовлення порошкових систем дозволяло краще контролювати і класифікувати розмір частинок порошку, що сприяло підвищенню якості покриття на їх основі [81]. Вдосконалення обладнання для нанесення порошку включали в себе розвинуту систему псевдозрідження шару і систему подачі порошку для електростатичного розсіювання, які могли забезпечити більш рівномірний потік порошку з подальшим отриманням заданої товщини покриття.

Розробки по застосуванню сучасного обладнання призвели до впровадження так званих трібо-пістолетів (які було запатентовано в 1973 році), посприяли підвищенню ефективності нанесення (зростання позитивного заряду) порошкової фарби на металевих виробах шляхом її тертя по фторопластовій вставці пістолету [82]. Метод тертя порошкової фарби по фторопластовій вставці значно зменшив ефект клітки Фарадея, покращивши тим самим, проникнення частинок порошкової фарби у заглиблені ділянки виробу (складної конфігурації) під час її нанесення [83].

Вперше в 1973 році у США використано епоксидні порошкові покриття для захисту арматурних стержнів [84]. Основним направленням по застосування арматури стержнів з порошковим покриттям – захист автодорожніх мостів від протиожеледних солей. При цьому в Європі даний вид захисту в будівельній сфері розвинувся тільки на початку 1980-х років через відсутність узгоджених стандартів [85]. Крім цього, на європейському ринку архітектурної продукції такими компанії, були спроби розробки ПЛМ для захисту алюмінієвих архітектурних конструкцій [86].

Разом з тим наприкінці 1980-х років, як в Європі, так і в США прийнято рекомендації щодо розширення використання арматурних стержнів з епоксидним порошковим покриттям в будівництві, включаючи морські споруди, хімічні заводи, водопропускні труби, залізничні мости і пірси [84].

В період 1980-х…1990-х років також велись розробки по вдосконаленню обладнання для виробництва порошкових фарб. Покращення конструкції екструдера дозволили поліпшити диспергування, скоротити час витримки і поліпшити методи охолодження розплаву порошкових систем. Комп'ютеризовані системи управління кольором дозволили краще і швидше підбирати кольори. Автоматизація технології виготовлення порошкових фарб поліпшила однорідність розплаву та, відповідно, якість порошків, в той час як лазерне вимірювання гранулометричного складу частин порошку дозволило швидше регулювати і створювати стабільні партії готового продукту [82].

Автором [87] виявлено, що різкому розвитку порошкових покриттів посприяло введення в дію законів в Європі «Про регулювання твердих відходів і збереження та відновлення природних ресурсів», а також «Скорочення або заміну використання покриттів на основі розчинників». Згідно з цими законами відходи покриттів на основі розчинників вважаються небезпечними відходами. Результатом стало те, що виробники, що використовують системи на основі розчинників, мали все більше стимулів для пошуку альтернативних видів захисних покриттів.

Розширення використання ПЛМ в промисловості призвело до розробки та впровадження нового методу нанесення покриття – процес порошкової суспензії, що було розроблено в Англії 1995 року [88]. В процесі нанесення порошкової суспензії використовується вода для диспергування дуже дрібних частинок порошку (1-5 мікрометрів). В результаті отримано покриття з високою гладкістю поверхні і низькою товщиною, що поєднує в собі переваги порошкового і рідкого покриттів. Проте в теперішній час процес порошкової суспензії використовується переважно для ремонтних робіт захисних покриттів.

Разом з тим, в 1990-х роках компанією «Honda» було розпочато застосування порошкового фарби в якості грунтуючого шару. Основними переваги використання порошкових фарб в якості грунтуючого шару є: загальна гладкість поверхні (покращуючи зовнішній вигляд наступних шарів), відсутність викидів летких органічних речовин, стійкості до корозії та майже 100 % утилізація відходів фарби. Особливо поєднання високої швидкості використання та утилізація рекуперату з фарби, зібраного в розпилювальних кабінках, робить порошкові покриття перспективними з економічної точки зору, і їх можна вважати однією з головних рушійних сил.

Розвиток ринку лакофарбової промисловості початку 200-х років демонструє розширення будівельних матеріалів для яких можна застосовувати порошкове покриття [89]. Так, компанією «Акзо Нобель» досліджено

перспективність застосування ПЛМ для поверхонь з неметалевою підкладкою, таких як, скло, кераміка, дерево.

Наявність широкої гами кольорів порошкових покриттів, вдосконалення їх нанесення на металеві профілі та листи, а також підвищення якості порошкового покриття для зовнішніх застосувань стали визначальними для зростаючого значення порошкового покриття на архітектурному ринку початку 200-х років. Розширюється використання порошкових покриттів для конструкційних балок та обшивок внутрішнього і зовнішнього застосування в архітектурному сегменті за рахунок їх екологічної та економічної ефективності.

Розвиток сучасного виробництва порошкових лакофарбових матеріалів в Україні розпочалось компанією ТОВ «Лаковер» в 2015 році. Результатом стало створення виробничого підприємства і запровадження додаткових робочих місць з підготовки сировини і виготовлення стабільної високоякісної продукції у вигляді порошкових лакофарбових матеріалів, які за своїми властивостями можуть конкурувати зі світовими аналогами для облаштування і підвищення захисту об'єктів будівництва.

Таким чином використання порошкових лакофарбових матеріалів для захисту будівельних виробів та конструкцій являє собою перспективну сучасну технологію отримання довговічних полімерних покриттів. При цьому порошкове покриття має ряд технологічних, економічних і екологічних переваг в порівнянні з традиційними покриттями на основі рідких фарб.

1.4. Ситуація на ринку та економіка порошкових лакофарбових матеріалів

За останні чотири десятиліття було розроблено досить велику кількість систем захисту будівельних виробів та конструкцій [90]. Більшість цих розробок були засновані на отриманні захисних систем на базі розчинників, та на водній основі. За даний період ефективність виробництва підвищилася, а побічно-виробничі витрати знизилися. Проте витрати на платоспроможність продовжують зростати щороку, особливо після енергетичних криз XXI століття. Дане зростання прискорило перехід від фарб та покриттів на основі розчинників до рідких систем, що містять 100 % твердих речовин, та систем на водній основі. Крім того, світові обмеження на ЛОС та запровадження високих екологічних податків зробили системи порошкового фарбування досить привабливими. Той факт, що покриття на основі порошкових фарб

можуть бути повністю відновлені під час їх експлуатації, є фактором, який ще більше підвищує привабливість економіки використання, а також сприяє захисту здоров'я людини і навколишнього середовища. В результаті система порошкового фарбування стала екологічно та економічно привабливішою порівняно з традиційними рідкими лакофарбовими системами.

На додаток до своїх екологічних та економічних аспектів, виготовлення ПЛМ є низько-енергоємних процесом з можливим отриманням захисних покриттів високої довговічності при різних умовах експлуатації. Це відповідає відомому коефіцієнту "4E", який автор [3] згадав у своїй роботі, та є досить популярним в промислово розвинених країнах і застосовується при розробці й оцінюванні нових видів лакофарбових матеріалів:

- Екологія
- Економія
- Енергозбереження
- Ефективність експлуатації

Якщо коефіцієнт використання матеріалу при отриманні покриттів із традиційних органорозчинних фарб з низьким і високим сухим залишком не перевищує відповідно 25 і 85 %, то при застосуванні порошкових фарб він складає 95…98 %.

Найбільшим ринком сегмента ПЛМ залишається Азіатсько-Тихоокеанський регіон. За ним слідує Західна Європа, Німеччина, Індія, Бразилія і Росія. Країни Центральної та Східної Європи, в тому числі Україна, Південно-Східної Азії і Латинської Америки, також сприяють розвитку ринку порошкових покриттів для різних галузей [91].

В 2020 році загальний об’єм світового виробництва лакофарбових матеріалів становить близько 56,8 млн. т, при цьому на Азіатсько-Тихоокеанський регіон припадає 65 %, на Європу 24 % [91]. Частка на ринку порошкових покриттів порівняно з іншими видами лакофарбових матеріалів не велика. Однак у відносно зрілій галузі, як лакофарбова промисловість, порошкові покриття є одними з небагатьох, які користуються постійним зростанням обсягів на рік. Згідно з вказаними даними, світовий ринок порошкового покриття становив 0,1 млн. т. (1990 р.). У 2020 р. об’єм споживання порошкових покриттів досяг 3,6 млн. т. (рис. 1.5). Середньорічний темп росту порошкових покриттів в світі оцінюється в 7…8 % на рік [92].

Незважаючи на загальний об’єм світового виробництва ПЛМ, ринок порошкових фарб в Україні почав формуватися лише на початку 2000-х років минулого століття [91]. За останні роки в нашій державі зростання використання порошкових лакофарбових матеріалів складає 10-15 % на рік. Такі високі темпи росту можна також пояснити зростанням обсягів

виробництва вітчизняного устаткування для нанесення порошкових фарб. Разом з тим, законодавча жорсткість в області охорони навколишнього середовища, така як скорочення викидів ЛОС [2], формує передумови для подальшого зростання сегмента ПЛМ.

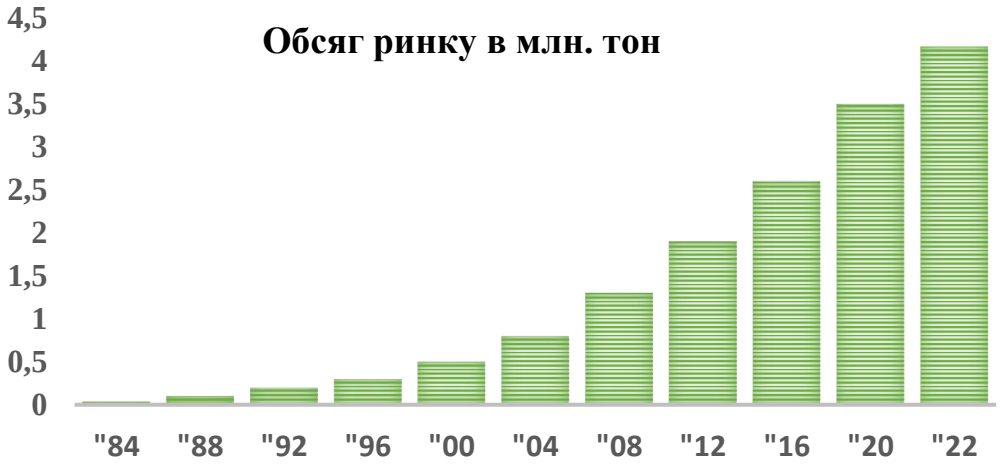


Рисунок 1.5 – Глобальне споживання порошкових покриттів з 1984 року.

Обсяг споживання порошкових лакофарбових покриттів в Україні у 2021 році перевищив 600 т/місяць, з них: 60 % припадає на використання імпортованої порошкової фарби (для продажу та власних потреб); 40 % - використання фарби українських виробників.

Найбільшим виробником порошкової фарби в Україні є ТОВ «Лаковер», (35 % від загального обсягу споживання). ТОВ «Лаковер» перший завод, оснащений обладнанням та високотехнологічними лабораторіями, що випускає порошкову фарбу в Україні, і на сьогоднішній день по праву зайняв лідируючу позицію українського виробника в даній галузі. Разом з ти, вперше в Україні порошкові фарби «Лаковер» пройшли екологічну сертифікацію згідно ISO 14024 на відповідність вимогам СОУ ОЕМ 08.002.12.019:2014.

В загальному, сфери застосування ПЛМ постійно розширюється [93]. Розподіл порошкових фарб, що використовуються в світі, за областями використання наведено в табл.1.2.

Таблиця 1.2 – Області використання ПЛМ

Область використання	Частка ринку, %
Загальна промисловість	34,1
Побутова техніка	18,2
Архітектурні елементи	12,9
Автомобільний сектор	10,6
Інший	8,9

Перспективи застосування порошкових фарб в будівельній галузі надзвичайно високі. Покритий порошковою фарбою будівельний виріб або конструкція можна успішно експлуатувати навіть в високо-агресивних середовищах. Характерними властивостями порошкових покриттів є також їх висока ударостійкість, гнучкість, хороша термостійкість, низька проникність, відмінні адгезія і електроізоляційні властивості. Крім цього до числа основних переваг застосування ПЛМ в будівельній галузі можна віднести наступні:

- ***Швидкість.*** Твердження одношарового порошкового покриття характеризується суттєвим скороченням часу та проводиться один раз в порівнянні з твердненням багатошарових рідких лакофарбових покриттів.
- ***Простота використання.*** Порошкові фарби поставляються виключно в готовому вигляді, що забезпечує як економію часу, так і велику стабільність якості одержуваних покриттів порівняно з рідкими лакофарбовими покриттями, технологія нанесення яких передбачає доведення до потрібної величини в'язкості системи та її контроль.
- ***Декоративність.*** Використання широкої кольорової гами, понад 5000 кольорів, відтінків і фактур. Поверхня набуває структур (Antique, Wrinkle finish, Hammertone, Crocodile finish, Snake skin) які при застосуванні традиційних технологій або недосяжні, або їх вартість у кілька разів вище.
- ***Міцність і довговічність.*** Завдяки тому, що за порошковою технологією безпосередньо на поверхні, що фарбується полімеризується шар еластичної маси з дуже високою адгезією, створюється ударостійке покриття з високою стійкістю до розчинів лугів, кислот і органічних розчинників і стійкістю до перепаду температур (від -60 до +150 ºС).
- ***Екологічність.*** Порошкові покриття характеризуються відсутністю в складі токсичних рідких розчинників, а технології їх нанесення передбачає можливість повторного використання вторинної фарби (рекуперату) та 100 % утилізацію відходів.

Слід також зазначити, що однією з найбільших переваг використання ПЛМ в будівельній галузі є їх економічність, що забезпечує наступні характеристики:

- ***Економічність.*** Скорочення кількості технологічних операцій, висока швидкість твердження (полімеризації) покриття та компактність обладнання дозволяють зменшити площі фарбувальних дільниць. Завдяки системі рекуперації ступінь використання фарби становить 98-100 %. Для порівняння втрати рідких лакофарбових матеріалів можуть досягати 40 %.
- ***Технологічність***. Замовники, які використовують рідкі лакофарбові матеріали, мають відсоток відбраковування до 15 %. Як правило, замовники, що працюють із ПЛМ, підтверджують, що відсоток браку

варіюється від 1 до 4 %, що відповідно, знижує собівартість отриманої продукції.

- ***Вартість.*** Як правило, якщо порівнювати вартість одного кілограма порошкової фарби та рідкої фарби, то ціна порошкової фарби буде дешевшою. Крім того, при обліку платоспроможності та збитковості ми отримаємо прибуток при купівлі матеріалу.
- ***Енергоспоживання.*** В сьогоднішній час параметр енергоспоживання є основною статтею витрат економіки. Застосування ПЛМ сприяє зниженню енергоспоживання від 10 до 25 % порівняно із рідкими лакофарбовими матеріалами, як свідчить табл.1.3.

Таблиця 1.3. – Енергоспоживання в процесі отримання покриттів

Параметр	Рідке покриття (ккал)	Порошкове покриття (ккал)
Загальні теплові втрати при отриманні покриття	383,651	215,064

Тому актуальним напрямом досліджень є збільшення використання порошкових лакофарбових матеріалів для захисту будівельних виробів і конструкцій. З урахуванням норм законодавства України про екологічну безпеку та впровадження новітніх економічних технології, розробка ресурсоекономних систем покриттів у будівництві, в т.ч. для захисту об’єктів стратегічного та спеціального призначення на основі порошкових лакофарбових матеріалів являє собою актуальну задачу, що дозволить знизити собівартість продукту та зменшити навантаження на екологію.

1.5. Порошкові лакофарбові матеріали для захисту будівельних виробів та конструкцій: переваги та недоліки представників рецептурного складу.

Порошкові фарби – продукти, що за фізичним станом відносяться до твердих тіл, кінцевий виріб яких є об'єкти з покриттям. Незважаючи на те, що порошкові фарби за фізичним станом відносяться до твердих тіл, є ряд ознак, які зближують їх з рідинами: здатність переміщуватись при роз'єднанні частинок за допомогою газового потоку та заряджатися подібно гідрозолей в електричному полі високої напруги.

В основному, ПЛМ – багатокомпонентні системи, що складаються з твердих частинок плівкоутворюючої основи, затверджувача, наповнювачів,

пігментів та функціональних добавок. Вони можуть бути непігментованими - лаками і пігментованими - фарбами.

У хімічному відношенні виділяють дві групи сировинних матеріалів для виготовлення ПЛМ: на основі термопластичних і на основі термореактивних плівкоутворювачів [94]. Перші утворюють покриття без хімічних перетворень, в основному за рахунок розплавлення частинок порошку і охолодження розплавів – термопластичні. У другому випадку відбувається процес затвердіння при нагріванні смоли, або в результаті взаємодії смоли із спеціально введеним зшиваючим агентом – термореактивні.

Основними плівкоутворюючими матеріалами для отримання термопластичних порошкових фарб є полівінілхлорид, полівінілденфторид, поліолефіни у вигляді поліпропілену та поліетилену, а також поліаміди. Другорядними компонентами даних фарб є пігменти, наповнювачі та функціональні добавки. За фізичним станом термопластичні порошкові фарби характеризуються відносно великим розміром часток (до 200-300 мкм), що відповідно, зумовлює до отримання порошкового покриття із товщиною 200 мкм і більше.

Плівкоютворювачі у вигляді полівінілхлориду (ПВХ) та сополімери вінілхлориду є одними з перших полімерів, що було застосовано для виготовлення термопластичної порошкової фарби. В загальному, отримані порошкові покриття на їх основі характеризуються високою стійкістю до ударів, хімічною та корозійною стійкістю, а також підвищеними діалектричними властивостями [95]. Однак ПВХ за своєю природою є крихким полімером, що негативно впливає на гнучкість покриття, при цьому термопластичні порошкові покриття на основі ПВХ характеризується низькою атмосферостійкістю, що унеможливлює їх використання ззовні. Основною причиною є чутливість в’яжучої речовини до ультрафіолетового спектру нижче 350 нм, що призводить до погіршення фізико-механічних характеристик покриття.

Ефективним представником вінілових полімерів, що проявляє високу атмосферостійкість покриття, є полівінілденфторид (ПВДФ). Термопластичні порошкові покриття на його основі характеризуються низьким тертям та поглинанням бруду, відміною гнучкістю, а також високою атомосферо-, корозійно- та хімічною стійкістю [96]. Однак до основних недоліків порошкового покриття на основі ПВДФ можна віднести високу в'язкість плавлення, що призводить до утворення щілин під час нанесення тонких плівок на металеву поверхню, а також відносно високу ціну покриття. Слід відмітити й низьку адгезію покриття до поверхні металевих виробів та конструкцій.

Одним з перших порошкових термопластичних покриттів, яке було застосовано за допомогою методу нанесення в киплячому шарі на початку 1950-х років, було засноване на основі поліолефінів у вигляді поліетилену [97], для виготовлення порошкових покриттів переважно використовується поліетилен, як низької, так і високої щільності.

Іншим представником поліолефінів, який використовується в якості плівкоутворювача для термопластичної порошкової фарби є поліпропілен. Порошкове покриття на основі поліпропілену характеризується високими поверхневою твердістю та стійкістю до подряпин, стійкістю до стирання і хімічних розчинників [98], проте поліпропілен характеризується вищою крихкістю порівняно з поліетиленом, що обумовлено вищою температурою склування полімеру.

В загальному, поліолефінові порошкові покриття характеризуються високими механічними властивостями та стійкістю до різних видів розчинників, миючих засобів, кислот та основ [99]. Проте, основним недоліком порошкових покриттів на основі поліолефінів є їх низька адгезія до металу або інших субстратів. Тому, перш ніж успішно використовувати поліетиленові та поліпропіленові порошкові покриття, поверхню, яку потрібно покрити, необхідно обробити ґрунтувальним шаром. При цьому порошкове покриття на основі поліолефінових полімерів характеризується низьким естетичним виглядом поверхні, що унеможливлює їх використання в якості декоративного шару.

Термопластичні поліамідні порошкові покриття було розроблено з використанням нейлону в якості плівкоутворюючого компоненту. Для нанесення нейлонових порошкових покриттів переважно використовується метод псевдозрідженого шару. Високі фізико-механічні властивості порошкових покриттів на основі нейлону дають їм перевагу перед іншими порошковими покриттями [100]. Вони характеризуються високою стійкістю до стирання в поєднанні з високою стійкістю до ударів навіть при від'ємній температурі. Їх низький коефіцієнт тертя та зносостійкість роблять їх відмінними міжфазними покриттями для зменшення зносу або шуму під час їх експлуатації. Висока теплоізоляція - ще одна відмінна особливість нейлонових порошків. Крім цього, нейлонові порошкові покриття характеризуються високою стійкістю до хімічних розчинників, неорганічних солей та лугів, за рахунок формуванню в структурі, міцних з'єднань амідних груп.

Основним недоліком покриттів на основі нейлонових плівкоутворюючих речовин є їх низька атмосферостійкість, що призводить до погіршення фізико-механічних властивостей матеріалу [101]. Слід зазначити, що перед застосуванням нейлонових порошкових покриттів рекомендується

використовувати попередній ґрунтувальний шар для забезпечення високої адгезії до поверхні металу.

Проблеми, притаманні термопластичним порошковим покриттям, успішно знівельовано при застосуванні термореактивних. Під час затвердіння порошкових покриттів на основі термореактивних полімерів відбувається реакція зшивання системи покриття в присутності каталізаторів, що зумовлює використання полімерів зі значно меншою молекулярною масою та, відповідно, меншою в'язкістю розплаву. В результаті чого високий вміст пігментів і наповнювачів може бути успішно дисперговано і включено в систему лакофарбового матеріалу, що сприяє забезпеченню високої якості продукту при його низькій собівартості. При цьому за рахунок ефективного зшивання плівки покриття забезпечується високі фізико-механічні характеристики та хімічна стійкість матеріалу.

Слід зазначити, що нанесення термореактивного порошкового покриття не потребує використання попереднього шару ґрунтовки.

На сучасного етапі розвиту обсяг світового виробництва термореактивних порошкових покриттів становить близько 80 % від загального випуску порошкових лакофарбових матеріалів, що свідчить про їх ефективність [102]. Термореактивні порошкові фарби відрізняються від термопластичних тим, що мають в своїй основі термотвердіючі смоли, що відрізняються меншою молекулярною масою, піддаються розплавленню і розширенню під час нагрівання, та хімічно зшиваються з іншими компонентами порошкової системи, що беруть участь в хімічній реакції, утворюючи в результаті з'єднання із незворотною структурою. Завдяки цьому, термореактивні порошкові фарби забезпечують отримання товщини полімерних покриттів, ідентичної при застосуванні традиційних рідких лакофарбових матеріалів, забезпечуючи при цьому високі фізико-механічні та експлуатаційні характеристики [103].

Матеріали цієї групи виготовляють на основі плівкоутворюючих олігомерів, які сприяють отриманню якісних покриттів із товщиною 30…80 мкм, що і визначило їх високу конкурентоспроможність в порівнянні з покриттями на основі рідких фарб.

В якості плівкоутворюючих матеріалів для отримання термореактивних порошкових покриттів в основному застосовують епоксидні, акрилатні, гібридні, поліуретанові та поліефірні смоли [104].

Перші термореактивні порошкові фарби, було розроблено з використанням плівкоутворювача у вигляді епоксидної смоли. В загальному, основними переваги термореактивних епоксидних порошкових покриттів порівняно з іншими системами є відмінна стійкість до хімічних речовин та

розчинників у поєднанні з високою водостійкістю. При цьому наявність вільних ОН груп, рівномірно розподілених по ланцюгу смол, забезпечує відмінну адгезію до металевих поверхонь, та високу корозійну стійкість. Саме тому в 2006 році було застосовано епоксидні покриття в якості грунтуючого шару для забезпечення високої корозійної стійкості однієї з найдовшої в світі мостової споруди (30 км), що перетинає затоку Ханчжоу [105]. Іншими особливостями епоксидних порошкових покриттів є висока стійкість до стирання та подряпин, а також високі діелектричні характеристики.

Одним з основних недоліків порошкового покриття на основі епоксидних смол є чутливість до ультрафіолетового світла. Так, авторами [106] показано, що епоксидне порошкове покриття характеризується зниженням рівня блиску з 80 % до 10 % через 200 годин випробування під дією ультрафіолетових променів із прискореним вивітрюванням, порівняно з термореактивними порошковими покриттями на основі акрилу, поліуретану та поліефіру, які зберігають 98 % блиску від початкового показника. Тому стійкість до ультрафіолету порошкових епоксидних покриттів є досить низькою. У відносному діапазоні шкали [107] де 10 вказує на пожовтіння по всій поверхні порошкового покриття, а 0 – відсутня жовтизна, системи на основі епоксидних смол є одними з найгірших та відносяться до показника 10.

Таким чином, застосування термореактивних порошкових покриттів на основі епоксидних смол обмежується переважно для внутрішнього застосування, де не висувається стійкість до ультрафіолету.

Наступний вид термореактивних порошкових матеріалів, що об’єднує застосування епоксидних функціональних груп є акрилові плівкоутворювачі, які переважно отримають на основі акрилових смол із зшиваючими агентами у вигляді епоксидної смоли, блокованих ізоціонатів та дикарбонових кислот [108].

Незважаючи на те, що акрилові покриття, що містять розчинники є найефективнішими рідкими лакофарбовими матеріалами для зовнішнього застосування, в термореактивному порошковому покритті вони не характеризуються високими фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками [109]. Механічні властивості акрилів у вигляді порошкових покриттів, є одними із найгірших серед термореактивних порошкових систем. У більшості випадків ударостійкість акрилових порошкових покриттів не перевищує 20 см/кг, що є на 50…80 % нижче, ніж у епоксидних і поліефірних порошкових покриттів. При цьому, стійкість до вивітрювання, хімічна стійкість яка є сильною стороною рідких акрилів, виявилась низькою в порошкових покриттях.

Інший вид термореактивних порошкових покриттів відомий під назвою «гібриди», розроблено на основі комбінації плівкоутворювачів у вигляді поліефіру карбоксильної групи та епоксидної смоли типу бісфенолу А, яка використовується в якості затверджувача [110]. Даний вид матеріалу з'явився в результаті спроб поліпшити стійкість до УФ-випромінювання чистого епоксидного порошкового покриття. Хоча це і не принесло ефективного результату, але все ж посприяло створенню нової категорії порошкових композицій, що володіють високими фізико-механічними характеристиками зі зниженою собівартістю матеріалу.

Вперше, порошкові лакофарбові матеріали на основі гібридних систем, в якому епоксидна смола бісфенолу А використовується в якості затверджувача, було отримано в 1961 році [111]. Співвідношення між поліефірною та епоксидною смолами часто використовується для назви цих систем – 50/50, 60/40, 70/30, тощо [112]. Перше число вказує на кількість поліефіру, а друге на кількість епоксидної смоли в порошковій системі.

Основними перевагами застосування гібридних матеріалів є висока зносостійкість; стабільність кольору при формуванні і експлуатації покриттів; а також високі механічні властивості, та підвищена (в порівнянні з епоксидними покриттями) атмосферостійкість. [113]. Однак, основними недоліками гібридних матеріалів є недостатня водостійкість та корозійна стійкість покриттів. При цьому підвищена атмосферостійкість гібридного покриття порівняно із епоксидними системами, не забезпечує ефективної стійкості матеріалу до дії ультрафіолетових променів, що унеможливлює їх використання при зовнішньому захисті виробів та конструкцій.

Враховуючи те, що порошкові лакофарбові матеріали для зовнішнього застосування повинні бути стійкими до впливу води у вигляді дощу та снігу, морозу, ультрафіолетового випромінювання від сонячних променів, агресивної промислової атмосфери, що містить хімічні речовини, найбільш перспективним є використання поліефірних порошкових лакофарбових систем для захисту металевих виробів та конструкцій.

Дані поліефірні порошкові матеріали підрозділяються на два основні класи [114] поліуретанові та поліефірні плівкоутворювачі, що містять тригліцидилізоціанурат (TCIC) або гідроксіалкіламід (Primid XL-552) у вигляді затверджувачів.

В основі поліуретанових лакофарбових матеріалів використовується гідроксильовані поліефірні смоли, асоційовані з ізоціонатами, що утворюють поліуретани при температурному зшиванні.

Ізоціонати, що використовуються в якості затверджувачів для отримання порошкового покриття на основі гідроксильних поліефірів, можуть мати

ароматичний або аліфатичний тип [115]. Ароматичні ізоціанати у вигляді похідних толуолу-діізоціанату є дуже привабливими з цінової точки зору. Однак, головним недоліком їх використання – є отримання недостатньої стійкості до прямих сонячних променів покриття, через окислення ароматичних аміногруп затверджувача, під дією ультрафіолету.

Тому для запобігання окислення ізоціанатних груп з гідроксильними групами поліефірної смоли доцільним є використання аліфатичних ізоціанатів в якості затверджувачів [116]. Комплекс ізофорондіізоціанату (ІФД) з ε-капролактамом в якості блокуючого агенту є найбільш часто використовуваними зшиваючим агентом, що застосовують для виготовлення поліуретанових порошкових покриттів. Отримані покриття характеризуються найвищим показником гладкості поверхні порівняно з іншими порошковими системами, а також високими показниками зносостійкості та стійкості до ультрафіолетового світла. Крім цього, авторами [117] було досліджено вказану систему щодо корозійної стійкості на сталевій підкладці, та виявлено, що використання затверджувача аліфатичного типу у вигляді ІФД з ε-капролактамом забезпечує високі показники корозійної стійкості.

Основним негативним ефектом є те, що капролактам в складі продуктів реакції, досить активно виділяється під час затвердіння порошкового покриття, що може призвести до утворення поризованої структури полімерної плівки [118]. При цьому наявність і можливе вивільнення капролактаму в навколишнє середовище є негативним з екологічної точки зору.

Перші порошкові лакофарбові системи на основі поліефірного плівкоутворювача та затверджувача у вигляді TGIC також забезпечили суттєве поліпшення довговічності покриття на відкритому повітрі порівняно з гібридними системами [119]. Так, для порівняння, гібридні системи демонструють зниження на 50 % початкового блиску через 200 годин їх витримування в штучній камері прискорених погодних умов (QUV). В той же час, системи TGIC демонструють 50 % утримання початкового блиску через 600 годин їх витримування в камері QUV. Зменшення блиску пояснюється фотохімічною деградацією поліефірної смоли, спричиненою світлом, киснем, теплом та вологою, генеруючи фото-індуковане окислення поліефіру. При цьому окислений поліефір додатково гідролізується під дією вологи та тепла [120].

Слід також відмітити високу стійкість до УФ-випромінювання порошкових покриттів з використання TGIC при підвищених температурах затвердіння: 30-хвилинне тверднення покриття при температурі 220 °C зазвичай призводить до зміни кольору (ΔE) не більше 0,2…0,3 [121].

Значне підвищення стійкості до УФ-випромінювання системи поліефірний плівкоутворювач / TGIC можна досягти шляхом заміни терафталевої кислоти (ТФК) ізомером ізофталевої кислоти (ІФК), як основної діацидної складової в поліефірі [122]. Показано, що отримані, таким чином, поліефірні смоли характеризуються в чотири рази більшою атмосферною стійкістю (Qualicoat Florida), порівняно із традиційними поліефірами. Однак, вказана заміна кислот призводить до помітної втрати гнучкості поліефірних порошкових покриттів, що виключає їх використання в якості рулонних покриттів для металевих підкладок, які використовуються в зовнішній архітектурі.

В загальному, порошкові лакофарбові матеріали на основі системи поліефірного плівкоутворювача / TGIC характеризуються відмінними твердістю, стійкістю до ударів, та стирання, а також стійкістю до ультрафіолетових променів. Адгезійні властивості систем TGIC також є високими, що не потребує додаткового використання ґрунтувального шару. Проте, основними недоліками використання вказаної системи є токсичність TGIC, який може провокувати подразнення дихальних шляхів і слизових оболонок.

Тому одним з найбільш ефективних затверджувачів для поліефірних лакофарбових систем які були представлені на ринку, як TGIC-альтернативи, є застосування β-гідроксиалкіламіду (HAA) з торговою назвою “Primid” або“Vestagon EP-HA” [123].

В основному, термореактивне порошкове покриття на основі системи поліефірний плівкоутворювач / HAA характеризується високими механічною і хімічною стійкістю, а також гнучкістю і стійкістю до ударів. Особливою перевагою поліефірних порошкових покриттів на основі поліефір/HAA є те, що вони характеризуються високою стійкістю до ультрафіолетового випромінювання, що робить їх відмінним вибором для зовнішніх застосувань [124].

Забезпечення хімічної та корозійної стійкості поліефірних порошкових покриттів визначається, головним чином, особливостями процесів формування структури матеріалу шляхом правильно підібраного складу основного плівкоутворювача та його характеристик, що містить різні функціональні групи. Разом з тим, правильний вибір природи основної діючої речовини наповнювача відіграє важливу роль у формуванні властивостей поліефірних порошкових фарб та покриттів на їх основі при забезпеченні високої хімічної та корозійної стійкості матеріалу [125]. Так, авторами [126] виявлено, що вплив різних за своєю природою наповнювачів на структуру та властивості поліефірних композиційних матеріалів визначається їхнім

концентраційним складом, природою та особливостями взаємодії з полярними групами полімерів.

Слід також зазначити, що реакція затвердіння між карбоксильним поліефіром та НАА - це не поліприєднання як у TGIC, а реакція поліконденсації із виділенням частини води під час отримання покриття. Це призводить до відмінностей в поверхневому натягу між НАА і неполярним поліефіром на поверхні порошкових покриттів з використанням НАА, що в свою чергу може викликати утворення голчастих отворів при підвищеній товщині полімерної плівки порівняно із традиційними системами з використанням TGIC, та негативно впливати на формування властивостей покриття. Тому даний недолік може бути зменшено шляхом правильного вибору функціональних добавок, які сприяють регулюванню структури порошкового покриття на основі системи поліефірний плівкоутворювач / НАА.

Таким чином, практика застосування та аналіз всіх аспектів переваг ПЛМ дозволяють зробити висновок про те, що з точки зору економіки, технологічності, нормам екології, декоративно-захисним покриттям на основі порошкових фарб майже нема альтернативи, що обумовлює необхідність їх поглибленого дослідження з метою отримання ефективних захисних покриттів будівельного призначення, що забезпечують високі фізико-механічні та експлуатаційні властивості матеріалу. Відкритими питаннями є регулювання експлуатаційних властивостей захисних порошкових покриттів залежно від плівкоутворюючого компоненту, затверджувача, виду і витрати наповнювача в системі; вивчення механізму впливу функціональних добавок різної природи основної діючої речовини для покращення технологічних і експлуатаційних властивостей матеріалу; проведення досліджень у напрямку вдосконалення технологічних методів отримання порошкових фарб та покриттів на їх основі з високими експлуатаційними характеристиками.

ГЛАВА 2
ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИСТЕМ ПОРОШКОВИХ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Близькі до рідких фарб за складом (по сухому залишку) і призначенням, порошкові лакофарбові матеріали (ПЛМ) істотно відрізняються від них за властивостями. Якщо традиційні рідкі фарби - типові рідкі тіла, то порошкові відносяться до групи твердих (порошкових) тіл [127]. Те, що в порошкових фарбах в якості дисперсійного середовища виступає повітря, а не розчинник чи вода, як це має місце в рідких лакофарбових матеріалах, робить їх технічно, екологічно і економічно вигідними в застосуванні. Порошкові фарби умовно відносять до матеріалів зі 100 % -м сухим залишком. При цьому полегшується транспортування і зберігання вказаних порошкових фарб.

Всі порошкові фарби - полідисперсні системи, які мають, як правило, наступний діапазон розміру частинок, що знаходиться в межах від 5…60 мкм - для фарб термореактивної групи, і від 5…350 мкм - для фарб термопластичної групи.

Виділяють дві основні групи порошкових фарб:

- термопластичні;
- термореактивні.

Перші утворюють покриття без хімічних перетворень, в основному за рахунок розплавлення частинок порошку і охолодження розплавів. Отримувані з них плівки термопластичні і нерідко розчинні. Фарби другої групи формують покриття в результаті сплаву частинок і протікання в розплавленому матеріалі хімічних реакцій [128]. Такі покриття незворотні, неплавкі і нерозчинні. Їх хімічний склад зазвичай істотно відрізняється від складу вихідних фарб. Світовий обсяг виробництва термореактивних покриттів становить до 80 % від загального випуску порошкових лакофарбових матеріалів.

Фарби, що випускаються також розрізняються за типом плівкоутворювача, фактурою покриття, призначення та способу нанесення.

За типом плівкоутворювача фарби поділяються на: полівінілхлоридні; поліамідні; полівінілдентфторидні; на основі поліефілінів (поліетилен, поліпропілен); епоксидні; поліефірні; поліакрилатні; поліуританові. Перші чотири типи входять в групу термопластичних фарб. Інші - термореактивні.

За фактурою покриття ПЛМ поділяються на: гладкі; структуровані – шагрень, молоткова емаль, антік, муар, крокодил, зміїна шкіра, металік.

За призначенням ПЛМ застосовують для зовнішніх та внутрішніх робіт.

Отримання порошкового покриття вимагає також спеціального обладнання для нанесення і формування покриття при нагріванні. За способом нанесення ПЛМ поділяються на:

- нанесення в псевдокиплячому шарі;
- нанесення порошку в полі напруги (електростатичний метод);
- трібостатичний спосіб нанесення;
- газополум'яне напилювання;
- струминний спосіб.

Вибір сировинних матеріалів для отримання ефективних систем ПЛМ рівною мірою залежить від вимог до якості, заданих умов нанесення, процесу затвердіння, призначення, конструктивних особливостей та різних поверхонь субстрату, що фарбується. Яким би різноманітним не було їх застосування, ПЛМ повинні мати однакові властивості змочування підкладок, перетворення на замкнуту плівку, розтікання з подальшим затвердінням, щоб було досягнуто бажаного механічного та хімічного захисту об'єкту.

В основному, система ПЛМ складається з п'яти основних компонентів: плівкоутворювач, затверджувач (при отриманні термореактивних ПЛМ), пігменти, наповнювачі і функціональні добавки. Як, і в системах традиційних рідких лакофарбових покриттів основним компонентом для виготовлення ПЛМ є застосування плівкоутворювачів (рис. 2.1), які твердіють в результаті фізичних або хімічних процесів, та є обов'язковим компонентом лакофарбових матеріалів [129]. Класичні плівкоутворювачі, які можуть бути виготовлені з природних речовин після хімічної модифікації або шляхом промислового синтезу є виключно олігомерними через ряд вимог, що стосуються адгезії до основи, механічної міцності з одночасною еластичністю та стійкістю до впливу навколишнього середовища.

Затверджувачі, в основному, використовуються для отримання термореактивного ПЛМ, які реагують під час процесу затвердження при дії високих температур з елементами плівкоутворювача (окрема молекула або функціональна частина олігомеру, преполімеру чи полімеру), з подальшим їх включенням в нову систему полімерних ланцюгів. В цілому, затверджувач і плівкоутворювач відіграють основну роль в забезпечені необхідних механічних характеристик і довговічності порошкового покриття.

Введення пігментів в лакофарбові матеріали є основним методом регулювання декоративних властивостей покриттів - кольору і непрозорості (покриваності).

Наповнювачі використовують для двох основних цілей: перша - зниження вартості матеріалу шляхом заміни найдорожчого компоненту у вигляді

полімерної смоли; друга - модифікація функціональних властивостей матеріалу, таких як твердість, блиск, міцність на згин та удар, модуль пружності, проникність, корозія, зносостійкість, вогнестійкість.

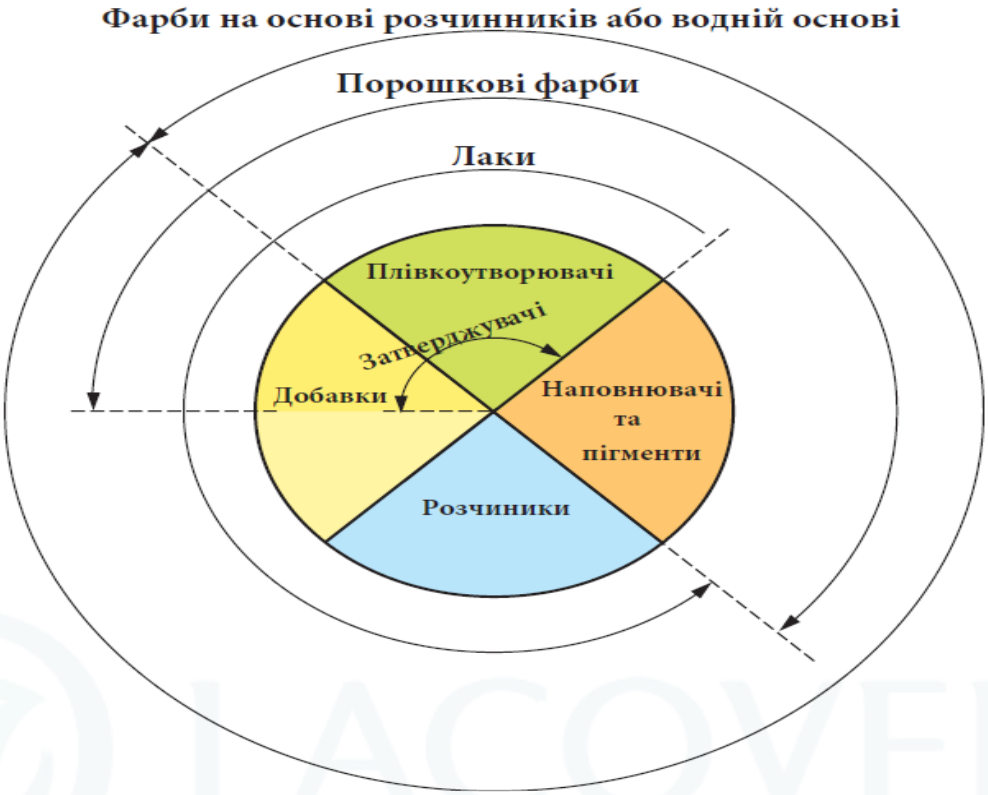


Рисунок 2.1 – Типовий склад лакофарбових матеріалів.

Модифікуючі добавки використовують для регулювання технологічних властивостей порошкової фарби і експлуатаційних характеристик отриманого покриття.

Таким чином правильний вибір сировинних матеріалів при отриманні ПЛМ сприяє можливості створення регламентованих технологічних та експлуатаційних властивостей покриттів на основі порошкових фарб з подальшим їх використанням для ефективного захисту будівельних виробів і конструкцій.

2.1. Термопластичні порошкові лакофарбові системи

В загальному, термопластичні порошкові лакофарбові системи (ПЛС) отримують на основі полімерів, які плавляться при високій температурі шляхом нагрівання при їх нанесенні з подальшим їх твердненням та охолодженням, зі збереженням вихідного хімічного складу сировинних матеріалів [130]. Термопластичні ПЛС виготовляються переважно на основі полімерних плівкоутворювачів (смол) високої молекулярної маси.

Властивості отриманих покриттів переважно залежить від основних властивостей смол.

Основними перевагами використання термопластичних ПЛС, що сприяло популярності цих покриттів на ринку після їх появи на початку 1950-х років було: простота в технології виготовлення і застосування, відсутність складного механізму тверднення та доступність сировинних матеріалів для їх виготовлення. У той же час, слід перерахувати й такі недоліки під час застосування термопластичного порошкового покриття, як висока температура плавлення, низький рівень пігментації, низькі адгезія та стійкість до розчинників, що обумовлювало необхідність у використанні ґрунтуючого шару.

Незважаючи на недоліки, термопластичні порошкові покриття характеризуються високою стійкістю до атмосферних впливів, зносостійкістю, та якісним естетичним виглядом. Вказані властивості в поєднанні із простотою системи застосування створили значну частку ринку термопластичних порошкових покриттів [131].

Термопластичні ПЛС фактично не є захисним покриттям доти, доки покрита поверхня не вийде з камери затвердіння або плавлення. Перед затвердненням ПЛМ являють собою дрібно-подрібнені полімерні композиції, і, отже, більшість плівкоутворювачів, які використовуються для порошкових покриттів, суттєво відрізняються від тих, що використовуються для рідких фарб. Для виготовлення рідких фарб використовуються плівкоутворювачі, розчинні або змішувані з розчинниками та/або водою, тоді як для отримання ПЛМ потрібні плівкоутворювачі, що являють собою тверді матеріали. Дані види полімерів повинні зберігати свою твердість за температури навколишнього середовища та підвищених температур (35…40 С) при їх зберіганні, а також повинні бути здатними до різкої зміни їх в’язкості на початкових етапах затвердження покриття на їх основі, задля отримання безперервної суцільної плівку покриття при їх нагріванні.

Основними плівкоутворювачами для отримання термопластичних ПЛС є:

- Вінілові (полівінілхлорид; полівінілдентфорид)
- Поліолефінові (поліетилен, поліпропілен)
- Поліаміди (нейлон)
- Насичені поліефіри

2.1.1. Вінілові системи.

Для виготовлення так званих вінілових ПЛС використовуються в основному два плівкоутворювачі; полівінілхлорид (ПВХ) і полівініліденфторид (ПВДФ). На підставі їх полімерної природи порошкові

системи можна віднести до однієї групи, хоча вони значно відрізняються у їх виконанні. У той час як термопластичні ПЛС на основі ПВХ переважно призначені для внутрішнього застосування через їх обмежену зовнішню довговічність, системи на основі ПВДФ є одними з найкращих систем покриття щодо їх стійкості до дії атмосферних впливів. Полівінілхлорид і сополімери вінілхлориду є найбільш значущими представниками цієї групи, будучи одними з перших термопластів, які використано при отриманні термопластичних ПЛС.

ПВХ – сучасний синтетичний полімер, що відноситься до числа так званих базових полімерів. Основною сировиною для виготовлення ПВХ є вінілхлорид, який отримують із сполук хлору та етилену або ацетилену [132]. Крім цього велике значення набуває спосіб синтезу вінілхлориду саме з етилену та хлору, так як етилен, який отриманий з відходів нафти є більш дешевим продуктом порівняно із ацетиленом, що відіграє дуже важливу роль в ціноутворенні отриманого матеріалу без погіршення його властивостей.

Процес виробництва ПВХ відбувається в наступній послідовності: в процесі електролізу кухонна сіль, розчинена у воді, під впливом електричного заряду розкладається на хлор, каустичну соду і водень [133]. Окремо, з нафти або газу за допомогою крекінгу, виробляють етилен. Наступним етапом є з'єднання етилену і хлору. В результаті отримують дихлорид етилену, з якого потім виготовляють мономер вінілхлориду, який є базовим елементом у виробництві полівінілхлориду (ПВХ).

Отримання. Полівінілхлорид $(–CH_2 – CHCl–)_n$ - один з найдешевших полімерів, що випускається промисловістю у великих масштабах. Більшість смол ПВХ отримують шляхом *емульсійної* або *суспензійної* полімеризації вінілхлориду у водній системі, що містить емульгуючий агент або стабілізатор суспензії [130]. Крім цього, в промислових масштабах ПВХ можна отримати шляхом розчинної або об’ємної полімеризації.

Емульсійну полімеризацію вінілхлориду можна проводити як партією, так і безперервно. Реакційним середовищем є де-іонізована вода, що містить задану кількість поверхнево-активної речовини для отримання стійкої емульсії. Основними ініціаторами, що використовуються є пероксиди, розчинні у воді, такі як перекис водню або різні персульфати. Оскільки сам мономер є газом кімнатної температури, полімеризацію проводять під тиском в автоклавах. Тиск в реакторі падає в міру тривання полімеризації. Температуру реакції підтримують між 40 і 50 °C шляхом охолодження реактора з метою видалення тепла, що отримується під час полімеризації. Після досягнення конверсії приблизно до 90 %, вміст реактора вивантажується і неполімеризований вінілхлорид відновлюється. В процесі полімеризації

молекули мономера вінілхлориду об'єднуються в довгі ланцюжки ПВХ. Добутий ПВХ піддають грануляції, з подальшим додавання функціональних добавок для отримання заданих властивостей матеріалу [134].

Суспензійну полімеризацію проводять шляхом завантаження в реактор необхідної кількості деіонізованої води та регулювання pH залежно від використовуваних суспензійного агенту, диспергатора та ініціатора. Реакцію полімеризації проводять під тиском при 40-60 °C, контролюючи температуру за допомогою відповідного охолодження реакційної маси. Слід відзначити, що сучасні композиції реакційної маси суттєво не відрізняються від тих, які використовувались в перші дні розробки суспензійної полімеризації ПВХ. Відмінності в основному обмежуються вибором суспензійного агенту, який у більшості випадків є полівініловим спиртом, одержуваним омиленням полівінілацетату, желатину, метилцелюлози та сополімерів вінілацетату з малеїновим ангідридом. Ініціатором є нерозчинний у воді пероксид у вигляді азобісізобутиронітрилу [134].

Середня молекулярна маса отриманих полівінілхлоридних смол знаходяться в межах від 20 000 до 120 000 а.о.м. Зі збільшенням середньої молекулярної маси ПВХ понад 60 000 а.о.м. зростають його фізико-механічні характеристики. Однак, у пігментованих термопластичних порошкових системах на основі ПВХ, через їх високу молекулярну масу, спостерігається підвищена в'язкість розплаву, що є однією з причин створення покриття підвищеної товщини (≥ 100 мкм) для отримання його гладкої поверхні. Тому дуже часто низьке ціноутворення порошкових покриттів на основі ПВХ компенсується нанесенням покриття підвищеної товщини, втрачаючи таким чином перевагу дешевого захисту. Проте, авторами [135] показано, що для отримання покриття з товщиною плівки ≤ 50 мкм в'язкість розплаву під час тверднення повинна знаходитися в межах від 50 до 500 Па·с. що відповідає молекулярній масі ПВХ від 10 000 до 20 000, що в 2–4 рази нижче значення, ніж зазвичай використовувані молекулярні маси.

Тому для застосування в термопластичних ПЛС більш придатними є застосування ПВХ-смол з молекулярною масою на рівні 10 000…40 000, що забезпечує отримання меншої в'язкості розплаву та, відповідно, сприяє рівномірному розподіленню покриття на поверхні субстрату зі зменшеною її товщиною.

Одними з основних проблем порошкових покриттів на основі ПВХ є нестабільність плівкоутворювача при обробці, а також його висока крихкість. Оскільки ПВХ-смоли це жорсткий матеріал, що не має достатньої гнучкості, ефективність їх використання в якості плівкоутворювача для отримання якісного порошкового покриття знижується. Тому вказані проблеми частково

можна вирішити завдяки введенню пластифікаторів, лубрикантів, та термостабілізаторів для ПВХ, що збільшують їх пластичність та забезпечують стабільність змішування.

Для ефективної *пластифікації* ПВХ розроблено широкий спектр модифікуючих добавок, таких як складні ефіри фталевої кислоти, фосфорної кислоти та аліфатичних діацидів [136]. Рідкі полімери або олігомери з відносно низькими температурами склування також використовуються з цією ж метою. Додавання пластифікатора до ПВХ покращує гнучкість та ударостійкість полімеру, але в той же час знижує міцність на розрив, модуль і твердість пластифікованого матеріалу. Необхідний баланс між твердістю та гнучкістю можна досягти правильним вибором типу і кількості пластифікатора. Хоча було докладено чимало зусиль для прогнозування поведінки пластифікованої системи шляхом систематичних підходів до цієї проблеми, бажаний набір властивостей зазвичай досягається лише шляхом практичного створення ряду рецептури [137].

Добавки, у вигляді *лубрикантів,* переважно використовують у складі термопластичних ПЛС для підвищення ефективності переміщення суміші через екструдер під час його виготовлення та поліпшення властивостей потоку плавлення системи [137]. В якості лубрикантів переважно використовують два типи добавок:

- внутрішні, які знижують в'язкість розплаву, покращують розлив розплаву та зменшують його тертя в технологічному обладнанні;
- зовнішні, які використовують в якості мастильного шару на поверхні ПВХ, де він контактує з металевою поверхнею обладнання.

Представниками внутрішніх лубрікантів, що використовують є довголанцюгові жирні кислоти, стеарат кальцію, алкільовані жирні кислоти та довголанцюгові алкіламіни. В якості зовнішніх лубрикантів використовують складні ефіри жирних кислот, високомолекулярні спирти, синтетичні воски та поліетилен з низькою молекулярною масою.

Враховуючи те, що термопластичні покриття на основі ПВХ-смол отримують при високій температурі затвердження, в рецептурному складі порошкових систем використовують додатковий компонент у вигляді *термостабілізуючих добавок*, до яких відносяться змішані солі кальцію і цинку, барієво-кадмієві мила, похідні дибутиліну, оксид малеату, епоксидні сполуки тощо [138]. Типовий склад термопластичного ПЛС на основі ПВХ, що містить модифікуючі добавки, наведено в таблиці 2.1.

Нанесення ПЛС на основі ПВХ-смол традиційно відбувається за допомогою двох методів: нанесення в псевдокиплячому шарі; електростатичний метод нанесення.

Таблиця 2.1 – Склад ПЛС на основі ПВХ

Найменування компоненту	Вміст, %
ПВХ	80
Пластифікатор «Flexol EP-8»	4
Пластифікатор «Flexol 10-10»	10
Лубрикант «Marc C»	2
Стабілізатор «Termolite»	3

Основними перевагами використання термопластичних ПЛС на основі ПВХ в будівельній промисловості є хімічна та корозійна стійкість, висока стійкість до ударів та підвищені діалектричні властивості. Основним недоліком є низька атмосферостійкість вказаних систем.

На відміну від вищевказаної системи на основі ПВХ використання термопластичних ПЛС на основі ***ПВДФ*** сприяє підвищенню атмосферостійкості при збереженні хімічної та корозійної стійкості.

Плівкоутворювачі у вигляді ПВДФ отримують шляхом вільнорадикальної полімеризації вінілденфториду, використовуючи пероксиди як ініціатори, або координаційні каталізатори типу Циглера-Натта. В роботах [139…141] детально описано різні способи полімеризації вінілденфториду, включаючи емульсію, суспензію або полімеризацію розчину.

Структурою у повторюваній одиниці полівініліденфториду є $–CH_2– CF_2–$ Атоми водню та фтору просторово симетричні, що оптимізує сили перехресного зв’язку між молекулами полімерів.

ПВДФ – кристалічний полімер з температурою плавлення між 158 і 197 °С, який може існувати у двох різних кристалічних формах (поліморфізм) у вигляді альфа- та бета-форми [142]. Це є причиною того, що температура його плавлення, що знаходиться у значно широкому температурному діапазоні, недостатньо визначена. Тому ПВДФ плівкоутворювачі можна застосовувати у відносно широкому діапазоні температур від 40 до 150 °С, що відповідає його температурі склування та нижній межі діапазону плавлення.

ПВДФ полімер стійкий до атак більшості корозійних хімічних речовин, таких як кислоти, луги, сильні окислювачі тощо [143]. Він також не розчинний у традиційних розчинниках, що застосовуються в промисловості покриттів. Лише деякі високополярні розчинники можуть частково розм’якшити поверхню полівініліденних плівок. Єдиними хімічними речовинами, які можуть пошкодити поверхню плівок ПВДФ, є сірчана кислота та сильні первинні аміни.

Порошкові покриття на основі ПВДФ -смол також характеризуються низьким тертям та поглинанням бруду, високими масло- і водо-відштовхуваності, відміною гнучкістю, високою атомосферо-, корозійно- та хімічною стійкістю. Дані властивості обумовлені малою поляризацією зв'язку фтору-вуглецю, яка відповідає за низьку поверхневу енергію ПВДФ, що використовується в якості плівкоутворювача в ПЛС [144]. До основних недоліків порошкового покриття на основі ПВДФ можна віднести високу в'язкість плавлення, та низьку адгезію покриття до поверхні субстрату.

За результатами досліджень [144] було виявлено, що додавання до фторполімерів гідроксильних або функціональних амінів ароматичних сполук, таких як фторфенол або 2-нафтол до складу ПВДФ сприяє зниженню в'язкості розплаву та підвищенню адгезії покриття. При цьому часткова заміна ПВДФ-смоли на акрилову у кількості до 30 % також сприяє підвищенню адгезії покриття до субстрату. Однак, збільшення кількості акрилової смоли або частковим додаванням амінів ароматичних сполук призводить до зниження атмосферостійкості покриття.

Результати дослідження атмосферостійкості ПЛС на основі ПВДФ, що містить 30 % акрилової смоли, представлено на рис 2.2. Показано, що порошкові покриття на основі ПВДФ характеризуються найменшим показником втрати блиску протягом 1000 годин випробування в випробувальній кліматичній камері порівняно із системами на основі 100 % акрилових та силіконових смол.

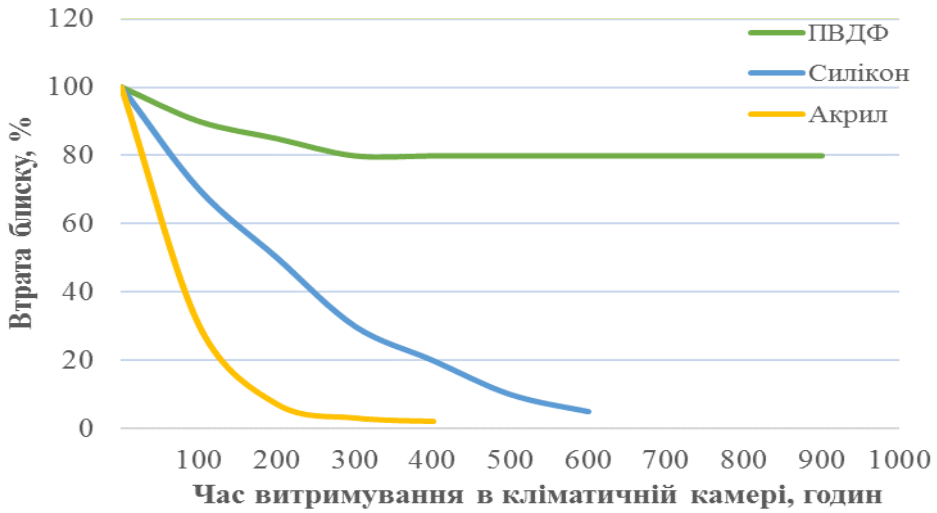


Рисунок 2.2 – Втрата блиску покриттів на основі різних типів смол в QUV- камері (випробувальна кліматична камера, апарат штучної погоди).

В роботі [145] також було показано можливість підвищення адгезії покриття до субстрату шляхом двошарового нанесення системи покриттів на

основі суміші ПВДФ з діоксидом кремнію (грунтуючий шар) та 100 % ПВДФ (фінішній шар). Адгезію покриття перевіряли шляхом впливу пари (при t - 100 °C) на систему покриття протягом заданого часу до появи дефектів на поверхні покриття. Виявлено, що час до появи пухирів, прийнятих як відповідний параметр для оцінки властивостей адгезії системи, становив 7 годин у випадку використання грунтуючого шару на основі ПВДФ, та понад 480 годин для грунтовки на основі суміші PVDF/діоксид кремнію при співвідношенні 80/20, відповідно.

Процес виробництва ПЛС на основі ПВДФ не відрізняється від інших систем [146], та складається з екструзії суміші компонентів (плівкоутворювач, наповнювач, пігменти та функціональні добавки) системи в гвинтовому шнековому екструдері з подальшою грануляцією і сушкою грануляту. Наступним етапом є кріогенне подрібнення та просіювання з метою отримання частинок порошку нижче 50 мкм. Полімери, що містять фтор, розчиняють в ізофороні при 200 °C, висушують розпиленням до сферичних частинок, електростатично наносяться на нержавіючу сталь і нагрівають при 300 °C, для отримання покриття.

Переважно порошкові фарби на основі ПВДФ-смол в основному можуть використовуватись як захисні архітектурні покриття для будівельних конструкцій, покрівельних та стінових облицювань та алюмінієвих віконних рам та дверей.

2.1.2. Поліолефінові системи.

Відкриття координаційних каталізаторів для полімеризації олефінів у першій половині 1950-х років призвело до створення нового класу полімерів у вигляді поліолефінів [147]. Цей винахід зробив не тільки великий комерційний вплив, але й суттєво сприяв розвитку полімерної науки в т.ч створенні термопластичних захисних покриттів.

Поліолефіни - клас високомолекулярних сполук (полімерів), одержуваних з низькомолекулярних речовин - олефінів (мономерів). Поліолефіни виробляються з нафти або природного газу шляхом полімеризації однакових (гомополімеризації) або різних (сополімеризації) мономерів в присутності каталізатора.

Основними представниками поліолефінів, що використовуються при виготовленні термопластичних ПЛС є поліпропілен та поліетилен, які отримано за допомогою координаційних каталізаторів або так званих каталізаторів Циглера-Натта, що названі в честь винахідників. Будучи неполярними кристалічними полімерами з високою молекулярною масою та вуглецевими зв'язками в полімерній магістралі, поліпропілен та поліетилен

характеризуються унікальним балансом міцності, хімічної стійкості та стійкості до розчинників [148].

Перший процес з комерційної полімеризації поліетилену під високими тиском і температурою, був відкритий в лабораторіях «Imperial Chemical Industries, Ltd». Поліетилен, отриманий таким чином (температура від 100 до 300 °С і тиском понад 1000 бар), характеризується високою молекулярною масою, широким молекулярним розподілом ваги, високим ступенем розгалуження, помірною кристалічністю і низькою щільністю [149].

Відкритий авторами [150] поліетилен був отриманий шляхом атмосферного тиску та майже кімнатній температурі, використовуючи сполуки алкілу алюмінію, поєднані з тетрахлоридом титану в якості каталізатора. Отриманий полімер, характеризується високими показниками щільності та ступенем кристалічності, майже без бічних ланцюгів, і властивостями поліетилену, які суттєво відрізнялися від отриманих в процесі високого тиску.

Інший спосіб виробництва поліетилену був розроблений в США на початку 1954 р. [148], в якому використано середній атмосферний тиск і температуру під час полімеризації полімеру в присутності каталізаторів у вигляді оксиду металів. Отриманий таким способом поліетилен характеризується середніми ступенем щільності та кристалічності.

У таблиці 2.2. представлено узагальнення основних відмінностей за властивостями поліетиленів, отриманих різними способами виготовлення, щодо ефективності їх застосування для термопластичних порошкових покриттів.

Таблиця 2.2 – Відмінності між різною щільністю поліетилену щодо ефективності їх застосування в термопластичних ПЛС

Показники	Щільність		
	Низька	Середня	Висока
Щільність, г/см^3	0,91…0,925	0,926…0,940	0,941…0,959
Температура плавлення кристалів, °С	108…126	126…135	126…136
Термостійкість, °С	82…100	104…121	121
Прозорість	Напівпрозорий	Напівпрозорий	Непрозорий
Стійкість до дії кислот	Середня	Висока	Висока
Стійкість до лугів	Середня	Висока	Висока
Стійкість до органічних розчинників	Стійкий до 60 °С	Стійкий до 60 °С	Стійкий до 80 °С

Емпірична формула ***поліетилену*** - (CH2 – CH2) n– досить проста і не вказує на безліч неявних структурних можливостей, які можуть існувати, пропонуючи продукти з різними властивостями та способами використання. Молекулярна маса поліетилену та розподіл молекулярної маси, кількість і довжина бічних ланцюгів, які залежать від умов виготовлення, разом з різним ступенем кристалічності - це параметри, що значною мірою впливають на властивості полімеру. Тому кристалічність поліетилену, зокрема, безпосередньо відображає ступінь упаковки полімерних ланцюгів і, отже, щільність матеріалу, що є важливим параметром, та, в свою чергу, поділяє полімер на різні типи. Відповідно до класифікації ISO 17855-1:2014 [151], марки поліетиленів поділяються на чотири типи за щільністю (табл. 2.3.) незалежно від їх молекулярної маси.

Таблиця 2.3 – Типи поліетиленів за щільністю

Тип	Щільність, г/см^3
I	0,910…0,925
II	0,926…0,940
III	0,941…0,959
IV	0,960 і більше

В загальному, зі зменшенням щільності поліетилену підвищується його ударостійкість, адгезія, проникність та прозорість. З іншого боку, зменшення щільності призводить до зниження жорсткості, міцності на розрив, твердості, стійкості до стирання, точки розм'якшення, температури плавлення, хімічної стійкості та усадки.

Переважно термопластичні ПЛС на основі поліетилену високої щільності застосовуються для зовнішнього застосування, тоді як поліетилен низької щільності використовують всередині приміщень [152].

Основним недоліком застосування термопластичних ПЛС на основі **поліетиленову** є їх низька адгезії до субстрату. Тому при їх застосуванні є обов’язковим використання ґрунтувального шару для забезпечення високої адгезії до субстрату [148]. На першому етапі наноситься грунтувальний шар на основі епоксидної смоли бісфенолу А з амінозатверджувачем на попередньо нагріту поверхню при t - 270 ° С та товщиною 100 мкм. Фінішний шар поверхні субстрату покритий порошковим покриттям, що складається з 75 % поліетилену та 25 % сополімеру вінілацетат-етилен-акрилової кислоти.

Найбільш широкого застосування здобули тришарові поліетиленові порошкові покриття. Перший шар – нанесення термореактивного епоксидного

покриття із товщиною від 60 до 100 мкм. Проміжний полімерний шар товщиною від 250 до 400 мкм є термопластична ПЛС на основі поліетилену, який наноситься поверх епоксидного щару, після чого наноситься фінішній шар на основі поліетилену, який наноситься екструзією із товщиною від 1,5 до 3,0 мм. Вказана системи ефективно зарекомендувала себе в Європі, на Близькому Сході та в Азії, характеризуючи високу корозійну стійкість у поєднанні з відмінною хімічною та механічною. При цьому тришарове поліетиленове покриття було використано при будівництві системи трубопроводів довжиною 2800 км Хаджіра-Біджайпур-Ягдіспор в Індії [153].

Інший представник поліолефінів, який використовується в якості плівкоутворювача для термопластичних ПЛС є **поліпропілен**, який може бути отриманий з використанням каталізаторів, включаючи аніонні, катіонні та вільні радикали [150].

Полімеризація поліпропілену аніонним координаційним механізмом призводить до утворення кристалічного полімеру з утворенням стабільного структурного порядку, що сприяє ефективному його використання для отримання термопластичних ПЛС.

Однак, в процесі полімеризації поліпропілену, який каталізується катіонним координаційним механізмом за реакцією типу Фрідель-Крафтс [154], призводить до отримання аморфного поліпропілену з низькою молекулярною масою та утворенням полімерних ланцюгів без структурного порядку, що обмежує його застосування для термопластичних ПЛС.

В основному, за молекулярною структурою можна виділити *три основних типу поліпропілену*: атактичний, ізотактичний, сіндіотактичний. Атактичний поліпропілен – це аморфний, м'який і липкий матеріал, без регулярної структури, отриманий катіонною полімеризацією. З іншого боку, ізіотактичні та синдіотактичні поліпропілени отримують шляхом аніонної полімеризації. Впорядковані структури синдіотаксичного та ізотактичного поліпропілену дозволяють забезпечити високу ступінь кристалічності, в результаті чого полімер характеризується високою фізичною міцністю, стійкістю до розчинників та хімічною стійкістю, що, в свою чергу, підвищує ефективність його застосування в складі термопластичних ПЛС.

Поліпропілен має ряд характеристик, що робить його універсальним матеріалом для виробництва порошкових покриттів. Він характеризується високою поверхневою твердістю та стійкістю до подряпин, стирання і хімічних розчинників. Негативними характеристиками поліпропілену є його крихкість, а також низькою адгезія до субстрату.

В роботах [155, 156] показано, що введення хімічних добавки у вигляді модифікованих кислот в т.ч. малеїнової, сприяє підвищенню адгезії

термопластичних ПЛС на основі поліпропілену до більшості субстратів. Щільність добавок аналогічна щільності поліпропілену, що сприяє їх введенню шляхом простого змішування порошку з поліпропіленовими порошковими фарбами у кількості 5…10 %.

Слід зазначити, що термопластичну ПЛС на основі поліпропілену з підвищеними адгезійними властивостями також можна отримати шляхом фізичного змішування поліетилену із сополімером, що містить 60-95 % етилену та 5-40 % гліцидилметакрилату [157]. Покриття наносять у киплячому шарі на попередньо нагріту поверхню при t - 300 °С з подальшим витримкою при t - 200 ° С протягом 20 хвилин. Показано, що адгезійні властивості даної композиції є вищими порівняно з чистою поліетиленовою системою.

Основним недоліком термопластичних ПЛС на основі поліолефінових полімерів є низький естетичний вигляд поверхні, що унеможливлює їх використання в якості декоративного покриття. Хоча поліолефінові порошкові покриття не рекомендуються для зовнішнього використання там, де потрібні декоративні цілі, стабілізовані версії поліпропілену можуть бути використані для виготовлення порошкових покриттів з високим блиском під впливом погодних умов.

Таким чином, поліолефінові порошкові покриття характеризуються високими фізико-механічними та експлуатаційними властивостями з можливістю підвищення адгезійних властивостей системи покриття до субстрату. Основне використання поліетиленових і поліпропіленових порошкових покриттів може бути використано в області функціональних покриттів з відмінними захисними властивостями.

2.1.3. Поліамідні системи

Перші наукові розробки в області **<u>поліамідів</u>** призвели до отримання промислових полімерів відомих під назвою ***нейлон***, який було розробено в лабораторії «DuPont» [158]. Комерційна назва нейлон стала синонімом для всієї групи поліамідних полімерів, і він використовується взаємозаміно з назвою поліаміди, і до сьогодні.

Розробка нейлону призвела до створення широкого сімейства поліамідів, які почали використовуватись як формувальні порошки, екструдовані плівки та трубки, поверхневі покриття, клеї тощо.

Існує три основних способи виробництва поліамідів для термопластичних ПЛС [159]:

1. Комерційний поліамід, так званий нейлон-6,6, був отриманий шляхом конденсації адипінової кислоти і гексаметилендиамина. Даний полімер отримується в два етапи. На першому етапі відбувається утворення солі з

дикислоти і діаміну при змішуванні компонентів в чистій воді. На другій стадії процесу сіль зневоднюється при нагріванні. Видалення води призводить до утворення амідної групи, що з'єднує мономери в періодичній ланці. Реакцію полікондинсації проводять при температурах між 260 і 290 °С, без каталізатора або в присутності кислотних сполук, що виявляють каталітичний ефект.

2. Наступним способом є отримання поліамідів з використанням амінокислот, який не має принципової різниці між процесом поліконденсації діамінів та діацидів. Слід відмітити, що амінокислоти, які придатні для полімеризації в поліаміди, повинні містити більше 6 атомів вуглецю для отримання термостабільного полімера.

3. Третім способом отримання поліамідів є термічна полімеризація лактамів, які є циклічними амідами карбонових кислот.

Номенклатуру поліамідів було створено із врахуванням способу отримання полімеру. Так, коли полімер отримують конденсацією діамінів та діацидів, слово "поліамід" (або загальна назва нейлон) супроводжується двома цифрами. Перша цифра представляє кількість атомів вуглецю в діаміні, а друга - кількість атомів вуглецю в діациді. Наприклад, нейлон-6,6 – поліамід, що утворюється конденсацією гексаметилендіаміну та адипінової кислоти. При цьому коли продукт отримують шляхом самоконденсації амінокислот або відповідних лактамів, то число, яке слідує за назвою поліамід (або нейлон), дорівнює кількості атомів вуглецю у відповідній амінокислоті. Наприклад, нейлон-6 – назва полімеру, одержуваного конденсацією 6-аміногексанової кислоти або її лактаму.

Стандартна температура тверднення термопластичних ПЛС на основі нейлону становить близько 200 °С. Тому дані системи є більш енергозберігаючими порівняно з іншими термопластичними ПЛС.

Перші нейлонові порошкові покриття були введені в Європі з використанням нейлону-11 та нейлону-12 в якості в’яжучої речовини [160]. Нейлон-11 має відносно низьку температуру плавлення 185 °С. Разом з нейлоном-12, який має температуру плавлення 178 °С, вони практично є найбільш поширеними поліамідами, які знайшли широке застосування в якості плівкоутворювачів для отримання ПЛС.

ПЛС на основі нейлону характеризуються високими фізико-механічними характеристиками. Однак основним недоліком вказаних систем є їх низька атмосферостійкість. Тому для збільшення терміну служби поліамідів було розроблено різні типи стабілізаторів у вигляді солей міді, марганцю та органічних антиоксидантів, які були зареєстровані як ефективні стабілізатори поліамідів при дії атмосферних чинників на систему покриття [161].

Можливість стабілізації ПЛС на основі нейлону при дії атмосферних чинників зробив даний матеріал ефективним не тільки для отримання внутрішніх функціональних покриттів, але і для зовнішнього застосування, при забезпеченні регламентованої атмосферостійкості порошкового покриття в поєднанні з високою стійкістю до хімічних розчинників, ударної стійкістю та високими показниками зносостійкості. Так, в роботі [162] було отримано порошкове покриття на основі нейлону для зовнішнього застосування, термін служби якого перевищив 10 років. Аналогічні результати отримано при використанні ПЛС на основі нейлону для зовнішніх облицювальних панелей [163]. В роботі [164] показано, що кавітаційна корозія нейлону спостерігається значно менше, порівняно з іншими покриттями. Навіть нержавіюча сталь не відповідає високим характеристикам нейлону.

Однак, як і для більшості термопластичних порошкових систем, при застосуванні нейлонових порошкових покриттів рекомендується використовувати попередній ґрунтувальний шар для підвищення адгезії до субстрату. Як правило, придатними ґрунтовками для нейлонових порошкових покриттів є традиційні рідкі покриття на основі органо-розчинних фарб [165].

Одним з ефективних способів підвищення адгезійних властивостей ПЛС на основі нейлону є додаткове введення незначної кількості реактивної епоксидної смоли та вінілацетату. Рецептурний склад запропонованих ПЛС на основі нейлону-11 як основного плівкоутворювача, наведена в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Рецептурний склад ПЛС на основі нейлону з підвищеною адгезією до субстрату.

Найменування матеріалу	Вміст, %
Нейлон-11	90
Епоксидна смола	5
Полівінілбутираль	2
TiO_2	3

Для нанесення термопластичних ПЛС на основі нейлону переважно використовується метод псевдозрідженого шару. Тому, покриття із товщиною розміром від 250 до 600 мкм можна наносити шляхом одностадійного нанесення покриття [166]. Залежно від швидкості ланцюга конвеєра, на якому розміщують вироби та площі виробу, що підлягають покриттю, температура плавлення нейлонових порошкових покриттів знаходиться в межах від 200 до 230 °С. Слід відмітити, що для нанесення тонких плівок ПЛС на основі нейлону можна також успішно використовувати метод електростатичного

розпилення, що забезпечує отримання товщини плівки покриття із розміром від 100 до 150 мкм.

Було виявлено [167], що інфрачервоні печі не підходять для розплавлення нейлонових порошкових покриттів. Високий коефіцієнт теплоізоляції полімеру і різка температура плавлення є двома факторами, що перешкоджають успішному використанню печей інфрачервоного затвердіння. Тому, найбільш ефективним є використання печей з рециркуляцією повітря тунельної або коробчастої конструкції з температурою повітря від 200 до 230 ° С.

Завдяки своїм високим експлуатаційним характеристикам, ПЛС на основі нейлону можуть бути ефективними при захисті будівельних виробів та конструкцій, які постійно піддаються впливу різних видів солей та кислот.

Ще одним важливим аспектом використання нейлонових порошкових покриттів в будівельній сфері є їх відмінна ударостійкість, низький коефіцієнт тертя та висока стійкість до стирання, які зберігаються в широкому температурному діапазоні від -40 до 80 °С.

2.1.4. Насичені поліефірні системи.

Неступним представником плівкоутворювача для отримання термопластичних ПЛС є **насичені поліефіри**, які виготовляються з лінійних високомолекулярних полімерів, отриманих поліконденсацією двохосновної кислоти та діолів.

Є два основні методи, за допомогою яких можна отримати високомолекулярні поліефіри [168]:

1. Пряма етерифікація дикислоти діолами призводить до утворення поліефіру та води, як побічного продукту.

2. Трансетерифікація діефірів дикислоти і діолів в вакуумі при високій температурі, що призводить до утворення складного поліефіру і відповідного діола в якості побічного продукту.

Пряма етерифікація є менш ефективним способом отримання насичених поліефірів, оскільки дуже важко підтримувати правильне мольне співвідношення між реагентами для досягнення бажаної молекулярної маси. З іншого боку, процес етерифікації є оборотним; щоб отримати високий ступінь поліконденсації, побічний продукт (вода в цьому випадку) повинен бути назавжди видалений з реактора, щоб уникнути рівноважного стану [169]. Для видалення максимальної кількості води застосовується вакуумне сушіння. Однак разом з реакційною водою також видаляється певна кількість гліколю, що ускладнює дотримання чітко визначеного мольного співвідношення між діацидами та діолами. Дану проблему можна успішно вирішити так званою

азеотропною технікою приготування, в якій використовується вторинна переробка інертного розчинника, що сприяє видаленню води. Оскільки смоли для виготовлення ПЛС повинні бути без розчинника, необхідний додатковий етап видалення розчинника в кінці процесу. Дуже важко виконати цю стадію в тому ж реакторі під вакуумом через велику молекулярну масу смоли та її високу в'язкість розплаву. Тому для видалення розчинника використовується техніка розпилювальної сушки, що робить процес дорогим.

Трансестерифікація під високим вакуумом є набагато зручнішим способом отримання високомолекулярних поліефірів [169]. Під час процесу отриманий діол постійно відбирається від реактора за допомогою вакууму, таким чином наближаючись до правильного співвідношення для отримання бажаної молекулярної маси. Молекулярна маса поліестеру залежить лише від ефективності видалення гліколю. Тому даний спосіб є найбільш ефективним в процесі виробництва високомолекулярних поліефірних смол в промислових масштабах.

Термопластичні порошкові покриття на основі поліефірних смол характеризуються високим глянцем і відмінною текучістю, стійкістю до стирання, подряпин та ударів, а також високою твердістю покриттів [170]. Вони володіють чудовими електричними властивостями, високою хімічною стійкістю та необмеженим терміном зберігання. Крім цього термопластичні поліефірні системи характеризуються високою адгезією до металевих підкладок, на відміну від інших термопластичних порошкових покриттів, що сприяє їх одношаровому нанесенні на субстрат, без використання грунтувального шару.

Для отримання термопластичних ПЛС на основі насичених поліефірів з високими фізико-механічними характеристиками є необхідним застосування поліефірних смол з молекулярною масою більше 15 000 а.о.м.

Однак використання поліефірних смол високої молекулярної маси призводить до погіршення диспергування пігментів і наповнювачів в рецептурному складі ПЛС. Як наслідок, покриття характеризується низькою покриваністю, за рахунок низького рівня пігментації системи. З практичної точки зору це не завжди є проблемою, оскільки дані порошкові покриття переважно наносяться дещо товстішими шарами, але це, звичайно, негативно впливає на їх собівартість. При цьому низька ефективність подрібнення під час стадії тонкого помелу після екструзії є ще однією типовою проблемою термопластичних поліефірних систем. Тому часто, щоб підвищити продуктивність поліефірних систем використовують кріогенне подрібнення, що запобігає прилипання частинок порошку під час його подрібнення.

Слід зазначити, що термопластичні ПЛС на основі ненасичених поліефірів характеризуються найнижчою хімічною стійкістю серед вищевказаних термопластичних покриттів. Тому їх слід використовувати лише для внутрішнього застосування.

2.2. Термореактивні порошкові лакофарбові системи

В загальному, існують наступні типи термореактивних ПЛС:

- Епоксидні;
- Гібридні (епоксидно-поліефірні);
- Поліефір/TGIC;
- Поліефір/HAA;
- Поліефір/Кислотний ангідрид;
- Поліефір/Уритан;
- Акрилові;
- Силіконові.

Основною їх відмінністю є використання різного виду плівкоутворювача та затверджувача при забезпеченні регульованих властивостей матеріалу.

2.2.1. Епоксидні системи.

Термореактивні ПЛС на основі ***епоксидних смол*** були представлені на ринку в кінці 1950-х років як перші термореактивні порошки.

Найбільш ефективним способом одержання епоксидних смол для отримання термореактивних ПЛС є перетворення сполук, що містять активований водень в епоксиди шляхом реакції гідрогенізації з епіхлоргідрином з подальшою дегідрогалогенізацією з відповідною основою [171].

Сполуки, що містять активний водень, які використовуються в цьому процесі - це феноли, спирти, карбонові кислоти, аміни, меркаптани, силаноли та певні фосфорні сполуки.

Представниками плівкоутворювачів для ПЛС, отриманих таким чином, є групи епоксидних смол бісфенолу А та новолаку. Загальну реакцію отримання епоксидних смол бісфенолу А можна представити наступним чином (рис.2.3).

Хоча першу епоксидну смолу бісфенолу А було синтезовано у в1934 році, справжня комерціалізація даного полімеру почалася після Другої світової війни на основі досліджуваних робіт [172, 173].

З наведеної реакційної схеми синтезу епоксидних смол слід зазначити, що молекулярну масу смоли можна регулювати правильним співвідношенням бісфенолу А та епіхлоргідрину. Однак дуже часто, особливо коли доводиться

отримувати тверді епоксидні смоли, конденсацію епоксидної смоли низької молекулярної маси з бісфенолом А проводять у присутності каталізатора [172].

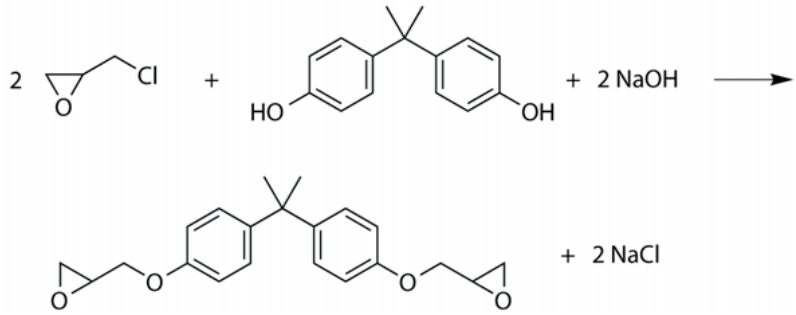


Рисунок 2.3 – Реакція отримання бісфенолу А.

Залежно від співвідношення між низькомолекулярною рідкою епоксидною смолою та бісфенолом А можна отримати смоли з різним ступенем полімеризації.

Для отримання термореактивних ПЛС, зазвичай використовують епоксидну смолу, що характеризується молекулярною масою ≥ 900 а о.м., що відповідає температурі плавлення ≥ 70 °С.

У середині 1960-х рр. на ринку були представлені нові багатофункціональні епоксидні смоли типу ***новолак*** [174]. Хімія даного плівкоутворювача дуже схожа з хімією бісфенолу А. Вихідними матеріалами є новолакові смоли, отримані конденсацією фенолу, бісфенолу А або крезолу з формальдегідом у кислих середовищах з подальшою гідрогалогенізацією епіхлоргідрином та подальшою дегідрогалогенізацією гідроксидом натрію.

Різниця між епоксидними плівкоутворювачами бісфенолу А та новолаку полягає у їх функціональності. Функціональні властивості новолаку може легко регулювати виробником смоли, порівняно із смолами на основі бісфенолу А. Дана особливість є дуже важливою у випадках, коли потрібно забезпечити високу щільність реакційноздатних груп в’яжучих систем, що забезпечує високу стійкість до розчинників та корозійну стійкість у поєднанні з високою реакційною здатністю систем.

Типовою характеристикою більшості термореактивним ПЛС на основі епоксидних плівкоутворювачів є їх відмінна адгезія, що унеможливлює використання ґрунтовки.

Затверджувачі для епоксидних систем. В якості затверджуючих речовин для епоксидних систем переважно використовують тверді аліфатичні аміни, тверді ароматичні аміни та їх смолисті аддукти, тверді кислотні ангідриди та їх смолисті аддукти, тверді фенольні смоли, а також багатоосновні органічні кислоти [175]:

1. Діціандіамід (DICY) є типовим представником серед аліфатичних твердих амінів, які використовуються в якості затверджувача при виробництві епоксидних ПЛС. DICY - це дрібнозернисті порошки з розміром частинок менше 75 мкм, які забезпечують однорідний розподіл дрібних частинок затверджувача під час стадії екструзії. Оптимальна концентрація DICY залежить від виду і вмісту пігментів, розміру частинок затверджувача, ступені дисперсності DICY в смолі та регламентованій температурі твердіння ПЛС.

Швидкість твердіння епоксидних ПЛС з використанням DICY є відносно низькою. Тому для отримання прийнятного часу затвердження при температурах, які зазвичай використовуються в порошковій лакофарбовій промисловості (10…20 хв, 180…200 °С), доцільним є використання прискорювача. Трифторидні / амінові комплекси бору були запропоновані в якості прискорювачів для епоксидних порошків [176]. Похідні імідазоліну, такі як 2-метилімідазолін, також можуть використовуватись в якості каталізаторів для епоксидних / DICY систем. Крім цього третинні аміносполуки та солі четвертинного амонію також є ефективними каталізаторами для прискорення реакції затвердження. Найбільш поширеними каталізаторами є заміщені сечовини, які розкладаються при підвищеній температурі, щоб вивільнити алкіламін, прискорюючи тим самим затвердження порошкового покриття.

В основному, введення прискорювача відбувається на стадії виготовлення DICY [177]. Тому швидкість твердіння порошкового покриття може бути відрегульована шляхом включення в порошкову композицію прискореного і неприскореного DICY. Типові рецептурні композиції епоксидних ПЛС із затверджувачем DICY наведено в табл. 2.4.

Таблиця 2.4 – Склади епоксидного порошкового покриття з використанням DICY

Найменування компонентів	**Вміст, %**	
	Композиція №1	Композиція №2
Епоксидна смола (1)	57,5	57,5
Епоксидна смола (2)	10,0	10,0
DICY(1)	2,5	-
DICY 41(2)	-	2,5
Діоксид титану	30	30
Режим твердіння композиції		
Температура/час	200 °С/15 хв	200 °С/10 хв

Примітка: 1 –Затверджувач без прискорювача; 2 – Затверджувач із прискорювачем.

В загальному, епоксидні ПЛС затверджені DICY типами, характеризуються високою стійкістю до хімічних речовин та розчинників, водостійкістю, а також стійкістю до атмосфери, що містить діоксид сірки [178]. Епоксидні порошкові покриття з використанням DICY забезпечують також високу стійкість до стирання та подряпин.

Одним з основних недоліків епоксидних смол ПЛС з використанням затверджувача з DICY є пожовтіння покриття при дії ультрафіолетового світла, що унеможливлює їх використання ззовні.

Таким чином, застосування термореактивних порошкових покриття на основі епоксидних смол з DICY обмежується переважно для внутрішнього використання, де стійкість до ультрафіолету не висувається.

2. Аміни. Похідні аміни, що містять первинні або вторинні аміногрупи, як правило не часто використовуються в якості затверджувача для епоксидних ПЛС через їх високу реакційну здатність, що призводить до короткого терміну їх зберігання [179]. Проте дані епоксидні системи з амінопохідними затверджувачами характеризується надзвичайно короткими циклами твердіння при відносно низькій температурі, що сприяє енергозбереженню при отриманні продукту. Так, наприклад, введення амінного затверджувача у вигляді «Vestagon B31» до складу епоксидних систем (табл. 2.5) забезпечує наступні режими твердіння покриття: 1 – 15 хв при 140 °C; 2 – 20 хв при 130 °C; 3 – 30 хв при 120 °C.

Таблиця 2.5 – Склад епоксидного порошкового покриття з використанням амінного затверджувача.

Найменування компонентів	**Вміст, %**
Епоксидна смола	64
Vestagon B31	6
Діоксид титану	30

<u>3. Фенольні смоли.</u> Термореактивні тверді фенольні смоли також можуть бути використані в якості затверджувача при отриманні епоксидних ПЛС. Початкові проблеми щодо темного кольору фенольних смол, їх низької реакційної здатності та крихкості були успішно подолані новим поколінням смолистих фенольних затверджувачів [180]. При додатковому введенні прискорювачів можна отримати набагато коротші терміни твердіння покриття, порівняно з епоксидними системами з використанням DICY (табл. 2.6). У більшості випадків прискорювача вводиться при отриманні фенольного затверджувача, що забезпечує вищу однорідність системи.

В загальному, епоксидні системи з використанням фенольних завтверджувачів характеризуються високою щільністю зшивання, хімічною стійкістю до розчинників, вологостійкістю, а також високими механічними та декоративними властивостями. Вказані покриття характеризуються високими діелектричними характеристиками, стійкістю до теплового циклу та вологостійкістю [181].

Основним недоліком є тенденція до пожовтіння вказаних систем є суттєвою перешкодою для їх зовнішнього застосування.

Таблиця 2.6 – Склад епоксидного порошкового покриття з використанням фенольного затверджувача

Найменування компонентів	**Вміст, %**	
	Композиція №1	Композиція №2
Епоксидна смола	47,5	45
Затверджувач (1)	22,5	-
Затверджувач 168 (2)	-	25
Діоксид титану	30	30
Режим твердіння композиції		
Температура/час	180 °С/15 хв	180 °С/10 хв

Примітка: 1 –Затверджувач без прискорювача; 2 – Затверджувач із прискорювачем.

4. Кислотні ангідриди та полікарбонові кислоти. В якості затверджувачів для епоксидних ПЛС можна також використовувати кислотні ангідриди або полікарбонові кислоти.

Особливість використання ***кислотних ангідритів*** в якості затверджувачів епоксидних ПЛС є висока швидкість твердіння покриття, що становить від 20 до 30 сек. на попередньо нагрітих металевих поверхнях при температурі від 250 до 275 °С у киплячих шарах, або 7 хвилин при 180 °С в камері твердіння за допомогою електростатичного розпилювання. Отримана плівка покриття характеризується високими твердістю та діелектричними властивостями, а також відмінною стійкістю до розчинників.

Проте на сьогоднішній день застосування кислотних ангідридів з токсикологічних причин є забороненим. Крім цього, кислотні ангідриди сприйнятливі до гідролізу під дією атмосферної вологи, що створює проблеми під час зберігання епоксидних ПЛС при їх використанні. Тому сьогодні застосування ангідридів в якості затверджувачів є нераціональним.

Полікарбонові кислоти не часто використовуються в якості затверджувачів для отримання епоксидних ПЛС. Можна знайти деякі роботи, що описують системи на основі епоксидних смол та поліфункціональних

кислот [182]. Так, наприклад, матові або напівматові епоксидні ПЛС можуть бути отримані шляхом затвердження епоксидних смол бісфенолу А солями тримелітилової кислоти (або інших ароматичних полікарбонових кислот) та циклічними амідинами, наприклад 2-фенілметил-2-імідазолін.

Додатково в якості каталізатора для прискорення реакції ПЛС із затверджувачем у вигляді декарбонових кислот можуть використовуватись третинні аміни. Приклад складу епоксидного покриття з використанням комплексу декарбонової кислоти та третинного аміну наведено в табл. 2.7. Основною перевагою даного покриття є надзвичайно високий опір до киплячої води та катодного розсіювання при кімнатній та підвищеній температурі (60 °C), а також стабільності при зберіганні порошку.

Таблиця 2.7 – Склад епоксидного порошкового покриття з використанням полікарбонового затверджувача

Найменування компонентів	**Вміст, %**
Епоксидна смола	70
Дегідразид декарбонової к-ти	5,5
Каталізатор	1
Діоксид титану	33,5

В загальному, основними переваги термореактивних епоксидних ПЛС порівняно з іншими системами є відмінна стійкість до хімічних речовин, високі фізико-механічні та діелектричні властивості, а також висока корозійна стійкість. Основним недоліком вказаних систем є їх низька атмосферостійкість та стійкість до пожовтіння. Тому епоксидні порошкові покриття використовують переважно для внутрішнього застосування.

2.2.2. Гібридні системи.

Термореактивні ПЛС на основі ***поліефірно-епоксидних (гібридних)*** плівкоутворювачів були представлені на ринку на початку 1960-х років.

Гібридні ПЛС, в основному, складаються з поліефіру карбоксильної групи та епоксидної смоли типу бісфенолу А в якості затверджувача. Дані покриття характеризуються високою стійкістю до лугу та киплячої води, проте мають низьку атмосферостійкість.

Вперше, патент який описує процес виготовлення поліефірних систем, в якому епоксидна смола бісфенолу А використовується в якості затверджувача, був поданий в 1961 році. [183]. Проте, режим твердіння вказаних покриттів в киплячому шарі становив близько 2 годин при температурі 205 °C, що є неефективним з практичної точки зору.

Знадобився період в 10 років, щоб реалізувати переваги, які пропонує гібридна система в порівнянні з порошковими епоксидними покриттями. У 1971 році компанією «Unilever NV» [184] було виготовлено гібридну ПЛС за рахунок екструзії з розплаву поліефірної смоли з карбоксильними функціональними групами і епоксидної смоли типу бісфенолу А. Порошкове покриття даної системи отримують шляхом методу електростатичного нанесення з подальшим затвердненням в конвекційній печі протягом 10 хв при 200 °С, яке в результаті характеризується високими механічними властивостями, стійкістю до пожовтіння, та має якісний естетичний вигляд з високим показником блиску, а також прийнятне співвідношення ціни та якості. Це сприяло тому, що дана система стала однією з найпопулярніших серед широкого спектру порошкових покриттів, які використовувались на ринку. Проте чутливість епоксидних смол бісфенолу А до ультрафіолетових променів обмежувала використання гібридних покриттів лише для приміщень.

Перші спроби отримати порошкові поліефірні покриття, придатні для зовнішнього використання, були сконцентровані на відомій методиці затвердження рідких покриттів, що містять розчинники, де в якості затверджувачів використовуються меламінові смоли [185]. Більше 20 років практичного досвіду, який вже був накопичений рідкими покриттями, що містять меламінові затверджувачі, були гарантією якості використання даних матеріалів на відкритому повітрі. Застосування гексаметоксиметилмеламіну в якості завтерджувача для гідроксильних функціональних поліефірів у складі ПЛС було описано в патенті з початку 1970-х років [186]. Проте ряд проблем змусили дану систему дуже швидко зникнути з ринку. Перша – застосування меламінових смол в рідкому стані, що обмежувало одержання порошкових покриттів лише на Z-лопатевих змішувачах, які є неефективними для отримання термореактивних систем. Друга проблема, з якою стикаються виробники та користувачі порошків – дефекти поверхні у вигляді пухирів, через вивільнення метанолу під час затвердження. Щоб цього уникнути, система не повинна каталізуватись, що призвело до повільної швидкості затвердження покриття протягом 30 хв при 200 °С.

У 1970-х рр. були також розроблені два різних затверджувачі подібного типу на основі меламіну, у твердій формі: тетраметоксиметил бензогуамін і тетраметоксиметилгліколуріл. Незважаючи на можливість отримання порошків методом екструзії, дефекти на поверхні покриття та високі ціни заважали успішній комерціалізації даних систем [187].

Розробки в напрямку отримання гібридних систем затверджених епоксидними сполуками бісфенолу А та блокованими ізоціанатами, були настільки швидкими і успішними, що вони витіснила системи

поліефіру/меламіну з ринку, коли вона тільки з'явилась. Це головна причина, чому подальші дослідження аміно-гідроксильної системи припинилися.

Склади гібридних систем. Затверджувач переважно відноситься до компонента ПЛС, який використовується в незначних кількостях для створення матриці, взаємодіючи з функціональними групами плівкоутворювача [188]. Однак, що стосується гібридних ПЛС, то поліефірна та епоксидна смола використовуються в порівнянних кількостях. Так, наприклад, у так званих гібридних системах «50/50» їх кількість у складі порошкової системи рівна. Тому важко розрізнити смолу і затверджувач у цьому випадку.

Найбільш поширеними є наступні гібридні ПЛС: 50/50, 60/40, 70/30. Перше число вказує на кількість поліефірного плівкоутворювача, а друге на кількість епоксидної смоли в порошковій системі. В основному, співвідношення між поліефірною та епоксидною смолою залежить від кислотного значення поліефірної смоли та епоксидної еквівалентної ваги затверджувача. В табл. 2.8 наведено найбільш поширеніші склади гібридних ПЛС.

Таблиця 2.8 – Склади гібридних ПЛС

Найменування компонентів	**Вміст компонентів в системах, %**		
	50/50	60/40	70/30
“Uralac P 5127” (1)	300	-	-
“Uralac P 5263” (2)	-	360	-
“Uralac P 2450” (3)	-	-	420
Araldite GT 7004” (4)	300	240	180
Діоксид титану	300		

Примітка: 1 – Поліефірна смола з кислотним значенням 69–79; 2 – Поліефірна смола з кислотним значенням 48–58; 3 – Поліефірна смола з кислотним значенням 32–38; 4 – Епоксидна смола-епоксидна еквівалентною вагою 715–835.

Поліефірні смоли для гібридних ПЛС зазвичай характеризуються заданим кислотним числом, показник якого використовують для розрахунку необхідної кількості епоксидного компонента в складі покриття, за наступною формулою:

$$EC = R \cdot AV \cdot EEW/56100 \qquad (1)$$

де, EC = кількість епоксидної смоли [г], R = кількість поліефірної смоли [г], AV = кислотне значення поліефірної смоли [мг KOH / г], EEW = епоксидна еквівалентна вага епоксидної смоли [г].

У табл. 2.9 представлено типовий склад поліефірної смоли для отримання гібридних ПЛС.

Таблиця 2.9 – Компонентний склад поліефірної смоли для отримання гібридних ПЛС

Найменування компонентів	**Вміст, %**
Неопентилгліколь	36,4
Терефталева кислота	42,3
Адипінова кислота	4,1
Тримелітовий ангідрид	14,1
Каталізатор	0,3
Вода	2,8

Швидкість реакції між епоксидним компонентом та карбоксильними групами поліефіру досить повільна. Тому в більшості випадків гібридна ПЛС додатково вміщує каталізатор, що сприяє затвердненню покриття протягом 10 хв при температурі 180 ° С. Як правило, каталізатор вводиться при виробництві поліефірної смоли, забезпечуючи таким чином найбільш рівномірний розподіл каталізатора в системі [189]. Це дуже важливо, оскільки досить важко отримати рівномірний розподіл невеликої кількості каталізатора під час екструзії ПЛС. В якості каталізаторів переважно використовують третинні аміни або четвертинні солі амонію. Крім цього, кристалічні амінокислоти, одержувані ангідридами карбонової кислоти та діамінами, що мають як первинну, так і третинну аміногрупи, також можуть бути використані, як латентні каталізатори для гібридних ПЛС.

Авторами [190] було розроблено двоступеневі механізми затвердження, що посприяло до зниженню температури твердження покриття. Так, за допомогою модельної системи, що складається з поліефірної смоли / бісфенолу А / фенольного компонента, було виявлено двоступеневу реакцію покриття, що сприяло її затвердженню при 130 ° С протягом 20 хв. Це означає, що за рахунок поєднання двох різних механізмів було здійснено значне зниження температури твердження обох окремих реакцій.

В роботі [191] було досліджено, що порошкові системи 50/50 є більш реакційноздатними, порівняно із системами 70/30, оскільки час гелеутворення збільшується з 98 до 230 с. Збільшення вмісту епоксидної смоли в системі, в цілому підвищує стійкість до киплячої води та хімічну стійкість покриттів, але, з іншого боку, негативно впливає на стійкість до УФ-випромінювання та зносостійкість. Тому також було розроблено гібридні системи, в яких

використовується лише 15 % епоксидної смоли бісфенолу А, що в свою чергу посприяло отриманню значної стійкості до УФ-випромінювання покриття в поєднанні з відмінною ударною стійкістю [192].

Таким чином, при зміні співвідношення плівкоутворювача та затверджувача в складі гібридних ПЛС можливе регулювання експлуатаційних властивостей порошкових покриттів.

2.2.4. Поліефірні системи.

Протягом останніх кількох років спостерігається суттєве зростання поліефірних та гібридних систем на ринку порівняно з епоксидними. Це можна пояснити наступними причинами:

A. Доступний великий асортимент поліефірів.

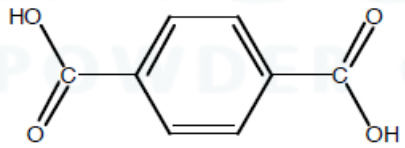
B. Більш низька вартість поліефірних систем загального призначення.

C. Краща зовнішня довговічність, зберігаючи економічну перевагу.

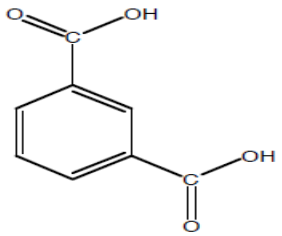
D. Епоксидні смоли дорожчають швидше, ніж конкурентні системи.

В загальному, найбільш поширеними сировинними матеріалами [193], що використовуються для виготовлення термореактивних поліефірних порошкових смол є:

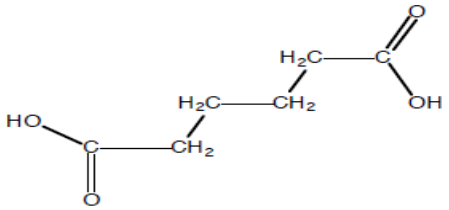
1. Терафталева кислота – використовується для виготовлення поліефірів стандартної міцності.



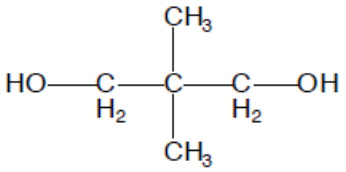
2. Ізофталева кислота – використовується для виготовлення поліефірів підвищеної міцності.



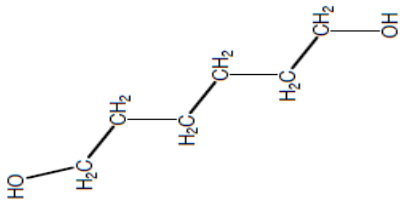
3. Адипінова кислота – використовується як модифікуючий компонент для підвищення гнучкості.



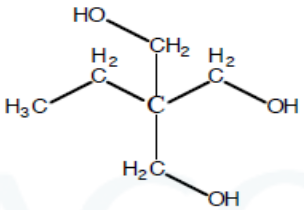
4. Неопентилгліколь – основний компонент гліколю для виготовлення поліефірних смол.



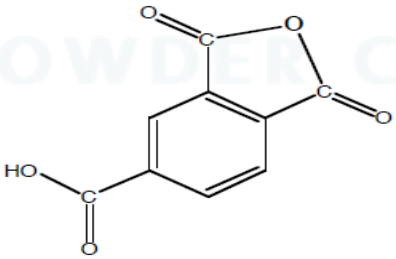
5. 1,6 гександіол – використовується для можливості покращення гнучкості поліефіру.



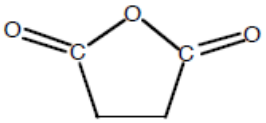
6. Триметилолпропан – використовується для збільшення розгалуженості/функціональності поліефіру.



7. Тримелітовий ангідрид – використовується для збільшення розгалуженості/функціональності поліефіру.



4. Бурштиновий ангідрид – використовується для зміни гнучкості.



Асортимент поліефірних плівкоутворювачів та їх затверджувачів наведено на рис.2.4.

Перші спроби виготовлення термореактивних поліефірних плівкоутворювачів датуються кінцем 1960-х. В роботі [193], отримано поліефірне порошкове покриття з часом затвердження 15 хв при t – 220 °C, яке було виготовлено з суміші двох різних типів поліефірних смол, що містять карбоксильні та гідроксильні функціональні групи. Вказаний процес

виробництва поліефірних ПЛС є подібним до сучасної технології порошкового покриття. Проте реакція затвердження покриття включає естерифікацію між карбоксильною та гідроксильною групами обох плівкоутворювачів, яка, на жаль, виділяє воду як побічний продукт, що спричиняє поверхневі дефекти.

Типи поліефірів та їх затверджувачі

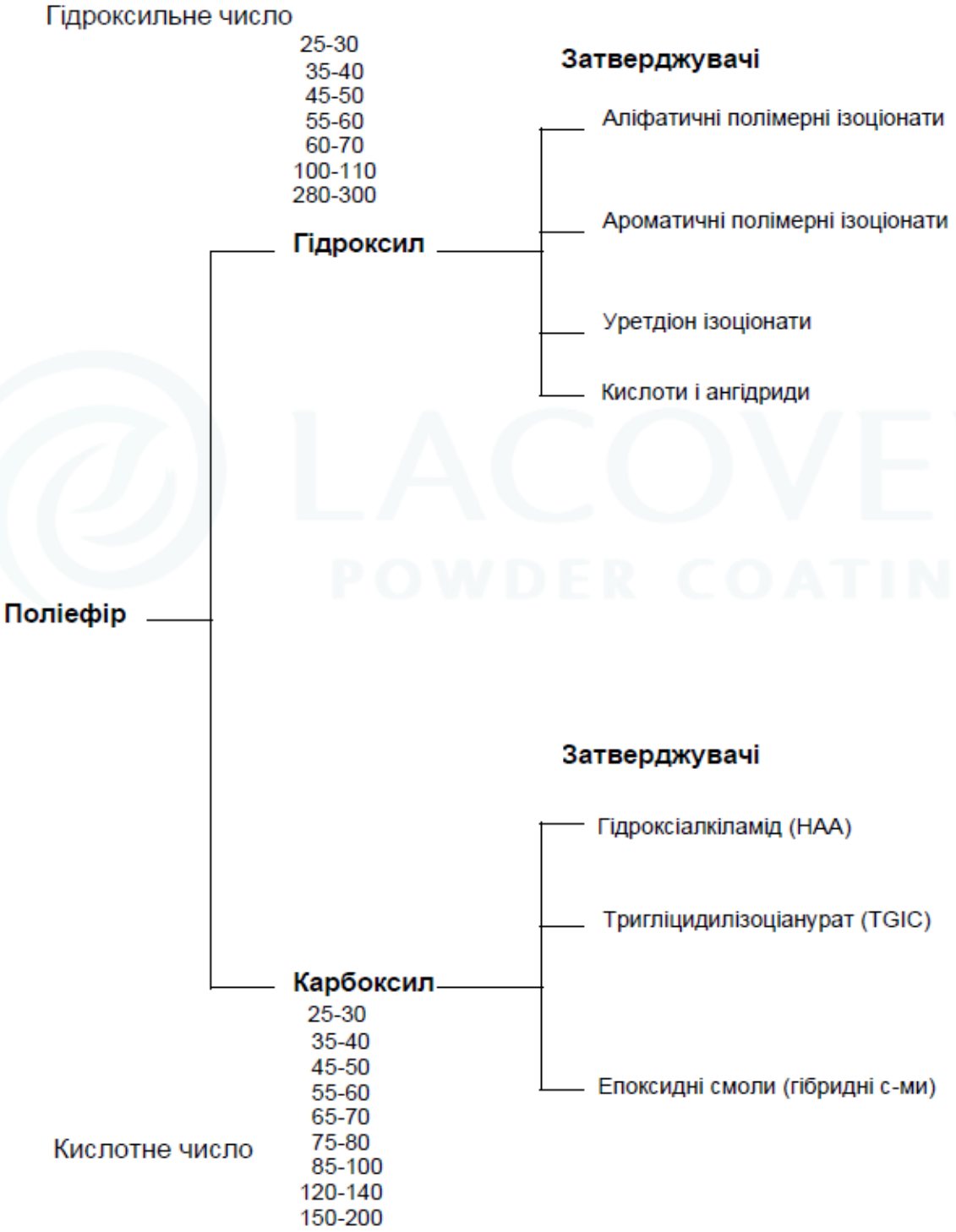


Рисунок 2.4 – Типи поліефірів та їх затверджувачі.

В загальному для отримання поліефірних ПЛС використовуються дві групи насичених поліефірів, що містять карбоксильні або гідроксильні функціональні групи, та становлять майже 100 % смол, що використовуються для виробництва порошкових покриттів з термореактивного поліефіру. Поліефірні смоли карбоксильної групи, вперше розроблені компанією «DSM Resins BV» на початку 1970-х років, є особливо популярними в'яжучими речовинами в Європі [194]. Поліефірні смоли гідроксильної групи, було вперше розроблено в кінці 1960-х років.

Промислове виготовлення поліефірів для отримання ПЛС передбачає пряму поліестерифікацію багатоосновних кислот та поліфункціональних спиртів. Залежно від того, який компонент знаходиться в молярному надлишку (карбоксильні або гідроксильні групи), таким і буде закінчення структурного ланцюга отриманого поліефіру [195].

Кількість молей суміші компонентів у складі смоли у випадку гідроксильних функціональних поліефірів взаємопов'язане наступним рівнянням :

$$\sum Np = Na_2 + 2Na_3 + 1 \qquad (2)$$

де, $\sum Np$ - загальна кількість молей діолів, а Na_2 і Na_3 - кількість молей діацидів та трикислот.

Для карбоксильних функціональних поліефірів діє аналогічне рівняння:

$$\sum Na = Np_2 + 2Np_3 + 1 \qquad (3)$$

де, $\sum Na$ - загальна кількість молей діолів, а Np_2 і Np_3 - кількість молей діолів і тріолів у структурі смоли.

Основною перевагою застосування поліефірних плівкоутворювачів є можливість регулювання функціональних груп у полімерному ланцюзі до потрібного положення, що дає можливість регулювати фізико-механічні властивості порошкових покриттів в широкому діапазоні [196…199]. Це одна з причин, чому поліефіри характеризуються високими механічними властивостями.

Термореактивні поліефірні плівкоутворювачі для ПЛС виготовляються на тому ж обладнанні, що і для виробництва поліефірів для покриттів на основі розчинників. Проте спосіб виготовлення дещо відрізняється, через використання методу плавлення в реакторі з подальшим видаленням етерифікаційної води в кінці процесу за допомогою вакууму що є найбільш ефективним. Як і в випадку високомолекулярних складних поліефірів, отриману поліефірну смолу скидають на охолоджуючу стрічку, на якій розміщено обертову дробарку, яка забезпечує отримання кінцевого розміру пластівців подрібненої смоли.

Приготування поліефірної смоли включає наступні операції: суміш компонентів (табл. 2.10) у вигляді неопентил гліколю, терафталевої кислоти, каталізатору та води завантажують в реактор і етерифікують в температурному інтервалі від 180 до 245 °С з подальшим видаленням реакційної води до досягнення кислотного значення нижче 2 мг КОН/г. Потім відбувається додавання компонентів у вигляді ізофтателової кислоти, себацинової кислоти та триметилпропана і етерифікація продовжується у вищевказаному діапазоні температур. Для полегшення вилучення реакційної води із суміші в реакторі додатково вводять ксилол, і етерифікацію проводять так званим азеотропним методом, поки не буде отримано значення кислоти нижче 3 мг КОН/г. Ксилол видаляється із системи вакуумною перегонкою, а смола скидається на охолоджувальну стрічку з подальшим її подрібненням [200]. Властивості отриманої смоли: кислотне значення = 2.2 mg KOH/г; гідроксильне значення = 35 ± 5 мг KOH/g; діапазон плавлення = 110 – 115 °С.

Таблиця 2.10 – Компонентний склад поліефірної смоли

Найменування компонентів	**Вміст, %**
Неопентил гліколь	43,6
Терефталова кислота	55,2
Ізофталова кислота	11,7
Себацинова кислота	2,5
Триметилолпропан	2,8
Ксилол	2,0
Каталізатор	0,1
Вода	1,5

Способи [201, 202] отримання гідроксильних функціональних поліефірних смол передбачають використання диметилтерефталата як вихідної сировини замість терефталевої кислоти. У даному випадку реакція проходить у два різні етапи. На першій стадії диметилтерефталат етерифікують у надлишку гліколю з повним видаленням метанолу як, побічного продукту реакції. На другому етапі реакцію полімеризації проводять за допомогою високого вакууму, видаляючи надлишок гліколю з системи.

Що стосується отримання розгалужених поліефірів, використовується звичайний спосіб отримання, починаючи з диметилтерефталату, як джерела фрагментів дикарбонової кислоти, який переетерифікується і пізніше полімеризується у вакуумі лінійними гліколями та триметилолпропаном або

тримелітичним ангідридом. Отримані поліефіри характеризуються молекулярною масою між 700 і 3000 а.о.м., кількістю ОН від 30 до 160 і в'язкістю плавлення при 160 °С від 50 до 3000 мПа·с. В якості каталізатора використовується олігомер, блокований капролактамом діізоціанатом.

Таким чином, залежно від способу отримання поліефірних смол визначається їх функціональність і доцільність використання для різних типів поліефірних ПЛС.

Правильний вибір затверджувача також відіграє важливу роль у формуванні поліефірних ПЛС при забезпеченні високих експлуатаційних характеристик. Затверджувач також повинен бути стійким до УФ-випромінювання, що виключає використання епоксидних смол бісфенолу А, які містять ефірний кисень.

2.2.3.1. Система Поліефір/*TGIC*

Тригліцидилізоціанурат (TGIC) є одним із найбільш ефективних затверджувачів для карбоксильних функціональних плівкоутворювачів, зокрема для поліефірів з кінцевими карбоксильними групами. *TGIC* – кристалічна аліфатична епоксидна сполука, яка характеризується високими механічними властивостями, стійкістю до ультрафіолетового світла, та стійкістю до пожовтіння.

Першу роботу, в якій описано використання TGIC в якості затверджувача для поліефірних ПЛС, було подано у 1969 році [203]. Система вміщувала 80…95 % порошкоподібної карбоксильної поліефірної смоли з розміром частинок нижче 300 мкм, яку було змішано в сухому вигляді з 5…10 % TGIC та 6,5…13 % кислотного ангідриду. Отримана порошкова система наноситься на поверхню субстрату шляхом електростатичного напилення або псевдозрідженим шаром, з подальшим твердненням покриття протягом 4 хвилин при температурі 270 °С або 4 секунд при 350 °С. Реакція затвердження проходить у два етапи: на першому етапі ангідрид реагує з гідроксильними групами поліефірної смоли, отримуючи в результаті карбоксильний функціональний поліефір; на другому етапі TGIC реагує з утвореними карбоксильними групами, зшиваючи системи та будуючи матрицю. Хоча було відмічено, що отримані покриття характеризуються якісним зовнішній виглядом, очевидним недоліком цієї системи є її неоднорідність, оскільки складові змішуються лише в сухому вигляді, без екструзії.

В подальшому, в роботі [204] було виготовлено ПЛС на основі карбоксильних функціональних поліефірних смол з TGIC в якості затверджувача шляхом екструзії розплаву, з подальшим їх застосуванням для захисту алюмінієвих виробів та конструкцій у зовнішній архітектурі.

Вміст TGIC, який використовується в стандартній поліефірній ПЛС, становить близько 7 %. При цьому TGIC як низькомолекулярна сполука різко знижує температуру склування покриття. Як правило, при кожному зростанню на 1 % TGIC, температура склування знижується на 2 ° С.

В іншій роботі [205] описано систему, що містить лише 4 % TGIC. Плівкоутворювачі, які використовуються в даних системах характеризується кислотним значенням між 10 і 26 мг КОН/г, а молекулярна маса - від 4500 до 12000. При цьому зі збільшенням молекулярної маси поліефіру, знижується ефективність подрібнення порошкової фарби.

Типовий склад поліефірної смоли, що використовується для ПЛС з використанням TGIC наведено в табл. 2.11.

Таблиця 2.11 – Склад поліефірної смоли з TGIC затверджувачем

Найменування компонентів	**Вміст, %**
Неопентил гліколь	36,0
Терефталова кислота	48,3
Ізофталова кислота	5,9
Пеларгонова кислота	3,8
Тримелітовий ангідрид	3,3
Каталізатор	0,5
Вода	2,2
Характеристики поліефірної смоли:	
Кислотне значення, мг КОН/г	35 ± 5
Температура плавлення, ºС	100…110

В загальному, вміст TGIC в порошковій системі в основному залежить від кислотного значення поліефірної смоли. Найбільш ефективний вміст затверджувача можна забезпечити, тоді, коли відомо стехіометричну кількість епоксидних груп, що надходять з TGIC щодо карбоксильних груп поліефіру. Для обчислення стехіометричної кількості TGIC по відношенню до поліефірної смоли використовується наступна формула [206]:

$$TGIC = R \cdot AV \cdot 107/56100 \quad (4)$$

де, TGIC = кількість TGIC [г], R = кількість поліефірної смоли [г], AV = кислотне значення поліефірної смоли [мг КОН / г].

Основні склади поліефірних ПЛС з різним вмістом TGIC наведено в табл. 2.12. Стандартний режим затвердіння поліефірних систем покриття з TGIC, становлять 10 хв при температурі 200 °С. Проте, для зниження часу або температури затвердження системи поліефіру / TGIC додатково може бути

включений каталізатор (система 93/7), який сприяє зниженню температури затвердження до 160 °С. (згідно табл. 2.12).

Таблиця 2.12 – Типові склади поліефірних ПЛС з використанням TGIC

Найменування компонентів	**Вміст компонентів в системі (плівкоутворювач/TGIC), %**		
	90/10	**93/7**	**95/5**
“Uralac P 2220” (1)	58,0	-	-
“Uralac P 5010” (2)	-	55,8	-
“Uralac P 4800” (3)	-	-	57,0
TGIC	6,5	4,2	3,0
Каталізатор	-	1,8	-
Наповнювач	35,5	38,2	40
Режим твердіння, °С/хв	200/10	160/15	200/10

Примітка: 1) Поліефірна смола – кислотне число 48…55 мг КОН/г; 2) Поліефірна смола – кислотне число 33…38 мг КОН/г; 3) Поліефірна смола – кислотне число 25…30 мг КОН/г.

В основному, поліефірні ПЛС з використанням TGIC характеризуються високими фізико-механічними показниками, стійкістю до пожовтіння порошкових покриттів при підвищених температурах, а також високою атмосферостійкістю та можуть бути використанні для захисту зовнішніх архітектурних елементів. Поверхня субстрату яка може покриватись, в більшості випадків металева: алюмінієва, гарячекатана або оцинкована сталь. Однак, адгезія покриття на оцинкованій сталевій поверхні дещо нижча порівняння з алюмінієм. Середня товщина плівки покриття, переважно становить від 70 до 80 мкм.

Слабкими сторонами, поліефірних ПЛС з використанням TGIC є низькі плинність і вирівнювання покриттів, з утворенням негативного ефекту «апельсинової кірки». Значна робота була проведена для поліпшення характеристик плинності поліефірних ПЛС, що призвело до отримання смол нового покоління з більш низькою в'язкістю і більш повільним наростанням в'язкості під час затвердіння, з отриманням регульованої плинності та менш помітного ефекту «апельсинової кірки» на покритті [207].

Таким чином, порошкове покриття на основі системи поліефіру / TGIC характеризується відмінними твердістю, гнучкістю, стійкістю до ударів, та стирання, а також високою атмосферостійкістю.

2.2.3.2. Система поліефір/НАА

Затверджувач у вигляді β-гідроксіалкіламіду (НАА). Реакція затвердження між карбоксильованим поліефіром та НАА – це реакція

поліконденсації із виділенням частини води під час тверднення, що може негативно впливати на якість поверхні покриття. При цьому, через наявність амідних груп, стійкість до пожовтіння (в основному у газових печах прямого випалу) та стійкість до перегрівання порошкових покриттів з використанням НАА є нижчими порівняно із системою TGIC. Крім того, ПЛС з використанням НАА відносно чутливі до вологості, води та розчинів миючих засобів при підвищених температурах їх експлуатації (≥ 40 С).

Тому для отримання якісного, довговічного покриття на основі поліефірної ПЛС з використанням НАА є ряд критеріїв щодо формулювання їх рецептури:

1. Запобігти утворенню голчастих отворів на поверхні покриття при її отриманні:

В зв'язку з реакцією поліконденсації і полярної природи НАА, що призводить до відмінностей в поверхневому натягу між НАА і неполярним поліефіром, на поверхні порошкових покриттів з використанням НАА можливе утворення голчастих отворів (при підвищенні товщини плівки покриття) порівняно із традиційними покриттями з використанням TGIC. Даний недолік може бути зменшено шляхом застосуванню численних дегазаційних добавок, які дозволяють отримувати покриття на основі НАА без утворення голчастих отворів при товщині плівки понад 100 мкм. Проте, додаткове використання дегазуючих добавок може несприятливо впливати на інші властивості, такі як температура склування (Tg) і / або стабільність при зберіганні порошку.

2. Правильний вибір поліефірного плівкоутворювача під затверджувач НАА:

Для забезпечення високої гнучкості на додаток до відмінної стійкості до погодних умов покриття доцільним є використання поліефірної смоли, збагаченої карбоксильним функціональним поліефіром із ізофталевою кислотою, з лінійними ланцюгами аліфатичних ефірів або аліфатичними діолами подовженого ланцюга [208]. Для підвищення водостійкості систем з використанням НАА, тим самим дозволяючи їм проявляти відмінну адгезію через 500 год випробування в штучній камері прискорених умов при температурі 40 °С та вологості 100 %, ефективним є використання поліефірних смол, модифікованих меламіном [209]. При забезпеченні високого рівня розтікання покриття доцільним є використання розгалужених поліефірних смол, які частково дефункціоналізовані монокислотою у вигляді трет-бутилбензойної кислоти [210]. Для зниження режиму затвердження порошкового покриття (15 хв при 150 ° С або 30 хв при 140 ° С) можливе

використання розгалужених поліефіри, що містять димерні жирні кислоти [211].

3. Підвищити кольорову стабільність покриття під час його затвердження:

Поліефірні ПЛС з використанням НАА чутливі до знебарвлення в процесі затвердження. Ця проблема посилюється з використанням газових печей з прямим нагрівом через формування реакції між покриттям і продуктами згоряння (в основному, оксидами азоту NOx). Ступінь знебарвлення залежить від типу і кольору порошкового покриття і ступеню стабілізації. Стабілізація кольору покриття може бути досягнуто шляхом додаткового включення стабілізаторів (наприклад, у вигляді «Irgafos») до складу порошкового покриття [212]. Однак, збільшенням вмісту стабілізаторів в системі може негативно вплинути на фізико-механічні властивості порошкового покриття. Тому рекомендований рівень вмісту становить від 0,2 до 0,6 % від загальної кількості ПЛС.

Таким чином, табл. 2.13 ілюструє типовий склад порошкового покриття на основі системи поліефір / НАА, що характеризується кольоровою стабільністю під час затвердження в газовій печі, стійкістю до погодних умов, а також високим естетичним виглядом без наявних голчастих проколів на поверхні плівки при підвищенні її товщини.

Таблиця 2.13 – Типовий склад поліефірних ПЛС з використанням НАА

Найменування компонентів	**Вміст, %**
Crylcoat 7630	56,0
НАА	3,0
Агент розливу	0,8
Дегазуюча добавка	0,2
Діоксид титану	40
Характеристика:	
Режим твердіння, ºС/хв	180/10
Міцність при дії прямого удару, см	50
Адгезія, Gt	0

2.2.3.3. Система поліефір/кислотний ангідрид

Вперше, поліефірну ПЛС з використанням кислотного ангідриду було розроблено Вальцом і Крафтом [213], якими було порівняно властивості порошкового покриття на основі гідроксильного поліефіру, затвердженого модифікованим ангідридом з гібридним порошковим покриттям. За

результатами випробувань виявлено, що система «поліефір/кислотний ангідрид» характеризується вищою атмосферостійкістю порівняно із гібридною системою, що вказує на високий потенціал покриття. При цьому порошкові поліефірні ПЛС, затвердженими кислотними ангідридами, характеризуються високими фізико-механічними характеристиками.

Слід відмітити, що перевагою композиції на основі поліефіру /ангідриду є і швидкість їх затвердження, яка дозволяє отримати покриття із режимами від 10 хв при 200 °С до 30 хв при 150 °С [214], що є досить ефективним з практичної точки зору. Типова композиція на основі поліефіру/ангідриду наведено в табл.2.14.

Таблиця 2.14 – Склад поліефірної ПЛС з використанням кислотного ангідриду

Найменування компонентів	**Вміст, %**
Поліефірна смола	51,7
Кислотний ангідрид	17,2
Діоксид титану	29,6
Агент розливу	1,5
Характеристика:	
Режим твердіння, ºС/хв	200/10

Однак, система поліефір/ангідрид не знайшла широкого застосування на ринку порошкових покриттів. Основною причиною є токсичність ангідритових затверджувачів, які є сильними подразниками дихальних шляхів і слизових оболонок. Тому їх використання переважно заборонено. Хоча, так звані смолисті ангідриди є менш токсикологічними, вони не внесли значного внеску для більш широкого застосування даних систем порошкового покриття.

2.2.3.4. Система поліефір/уретан

Система «поліефір-уретан» в перше описана Вільямсом та іншими [215]. Система складається з блокованого гексаметилен-ді-ізоціанату (ГМД), гідроксильованого поліефіру та каталізатора. Блокований ГМД складається з складних ефірів високої температури кипіння р-гідроксибензойної кислоти замість капролактаму, що позитивно впливає на екологію довкілля. Однак, для достатньої стабільності зберігання порошкової системи, необхідним є застосування поліефірних смол з високим показником Tg (≥ 62 ° С), так, як ГМД характеризується низьким Tg (30 ° С).

Дещо пізніше компанія «Evonik Industries» домоглася підвищення ефективності продукту у вигляді блокованого ізоціонату з подальшим запуском затверджуючого агенту під торговою назвою "Vestagon BF 1320", на базі якого порошкова система «поліефір-уретану» є стабільною в зберіганні [216].

Ізоціанати, що використовуються в якості затверджувача для ПЛС на основі гідроксильних поліефірів, переважно є двох типів – ароматичний або аліфатичний [217]. Ароматичні ізоціанати у вигляді похідних толуолу ді-ізоціанату є дуже привабливими з цінової точки зору. Однак, головним недолік використання ароматичних ізоціанатів – є їх низька стійкість до прямих сонячних променів, через окислення ароматичних аміногруп, отриманих із цих ізоціанатів.

Тому для запобігання окислення ізоціанатних груп з гідроксильними групами поліефірної смоли необхідним є використання блокованих ізоціанатів, в якості затверджувача. Похідні ізофорон-ді-ізоціанату (ІФД) з ε-капролактамом в якості блокуючого агенту є найбільш часто використовуваними затверджувачами, що використовуються для виготовлення поліуретанових порошкових покриттів [216]. Блоковані капролактамом олігомери ІФД вивільняють блокуючий агент під час затвердження, що сприяє підвищенню розливу порошкових поліуретанових покриттів; а саме затвердження реакція не починається, поки не відбудеться розблокування. Тому поліуретанові порошкові покриття характеризуються найвищим показником розливу покриття порівняно з іншими порошковими системами. Проте, наявність і вивільнення капролактаму, з іншого боку, є негативним з екологічної точки зору. Однак кількість викинутого капролактаму на квадратний метр покритої поверхні в три рази нижчий, ніж кількість розчинників, що виділяються рідкими покриттями.

Похідні ІФД, як і всі аліфатичні або ароматичні ізоціанати, мають повільну швидкість реакції [218]. Тому використання каталізатора є необхідною умовою для пришвидшення процесу затвердження покриття. Для цього можна використовувати третинні аміни. Однак металеві каталізатори на сьогоднішній день є найбільш ефективними для цієї системи. Виявлено, що сполуки, що містять цинк, титан, залізо, сурму, цирконій, кобальт, нікель, алюміній та багато інших металів, можуть бути використані в якості каталізаторів для затвердження «поліефір/уретанових» систем. Каталізаторами комерційного значення можуть бути органотинові сполуки, у вигляді дибулатинового дилаурату (ДБД) та дибутилоксид оксиду (ДБО). Введення каталізаторів відбувається в процесі виготовлення поліефірної смоли, що забезпечує найбільш однорідний розподіл каталізатора в системі.

Типові рецептури поліефір/уретанових систем із застосуванням блокованого капролактамом олігомеру ІФД представлені в табл. 2.15.

Таблиця 2.15 – Склад поліефір/уретанових систем з використанням ІФД

Найменування компонентів	**Вміст, %**
Гідроксильна поліефірна смола	55,0
ІФД з ε-капролактамом	8,0
Агент розливу	1,0
Діоксид титану	36,0
Характеристика:	
Режим твердіння, °С/хв	200/15

В загальному термореактивні ПЛС на основі поліефір/уретану характеризуються високою стійкістю до дії механічних навантажень, а також стійкістю до дії хімічних речовин. При цьому дані системи є високо-реакційно-здатними під час твердіння зі збереженням стабільності при їх виробництві, застосуванні та зберіганні.

Використання в системі поліефір/уретану смол з гідроксильним значенням у діапазоні від 25 до 200 (КОН, г/моль), дає можливість отримати покриття від декоративних до високофункціональних, хімічно-стійких порошкових покриттів. Особливий інтерес представляє цінність, досягнута за допомогою використання ароматичних затверджувачів, які сприяють отриманню високої зовнішньої довговічності покриття, одночасно знижуючи загальні витрати, пов’язані з використанням поліефір-уретанів. Використання функціональних смол з гідроксильними значеннями в діапазоні 200…300 (КОН, г/моль), сприяє отриманню високої міцності покриття при забезпеченні антиграфітних властивостей. При цьому досягається п'ятикратне зростання довговічності покриття.

2.2.4. Акрилові системи.

Першими акриловими полімерами, виготовленими в промислових умовах були поліметилакрилат і поліметилметакрилат, які отримані полімеризацією вільних радикалів в 1927 р [219]. Найбільш поширеними способами полімеризації акрилових полімерів є:

Полімеризація в розчині, яка здійснюється шляхом додавання мономерів до органічного розчинника, в якому і мономер, і полімер розчиняються [220]. Типовими каталізаторами є органічні пероксиди, гідропероксиди та азо-каталізатори. Молекулярна маса полімеру контролюється шляхом відбору та

концентрації ініціатора, типу розчинника, концентрації мономеру та температури. Коли полімеризація виконана, розчинник видаляють або вакуумною перегонкою, або методом розпилювальної сушки.

Емульсійна полімеризація широко застосовується для виготовлення акрилових дисперсій для водонепроникних покриттів [220]. Полімеризація відбувається у водній фазі, ініційованій водорозчинним каталізатором з подальшим отриманням емульсії з розміром частинок між 0,01 і 2 мкм. Осадження та висихання таких дрібних частинок є досить трудомістким процесом, що знижує ефективність вказаного способу полімеризації.

Суспензійна полімеризація. На відміну від емульсійної полімеризації, реакцію ініціює каталізатор, розчинний у суміші мономерів [220]. В результаті полімеризація відбувається повністю у мономерній фазі. НА завершальній стадії полімеризація, до партії додається невелика кількість захисних колоїдів, таких як полівініловий спирт. Видалення частинок акрилу шляхом фільтрування, їх очищенням, промиванням водою та сушіння є наступними етапами після завершення полімеризації. В результаті суспензійної полімеризації, отримують частинки акрилу із діаметром 1…4 мм.

Типовими мономерами, які використовуються для отримання акрилових смол, є акрилові та метакрилові ефіри спиртів С1-С8. При цьому акрилові та метакрилові ефіри легко полімеризуються практично з усіма типами вінілових мономерів. Ця універсальність забезпечує можливість розробки смол з регульованими властивостями.

Слід відмітити, що реактивність акрилових мономерів значно відрізняється між собою, що зумовлює великі відмінності в коефіцієнті реактивності багатьох сумішей мономерів [221]. Це призводить до неоднорідності складу ланцюгів, при розподілі мономерних ланок по ланцюгу, що в свою чергу є однією з основних причин зниження механічних властивостей акрилових порошкових покриттів.

В полімерах поліконденсаційного типу, таких як поліефіри, функціональні групи можуть бути розташовані на кінцях ланцюга, а відстань між точками розгалуження в ланцюзі легко регулюватися шляхом вибору правильного співвідношення між реагуючими мономерами [222]. Що стосується акрилових смол, то регулювання в розміщенні функціональних груп є непростим. Переважно, вони розподіляються навмання не тільки по ланцюгу, але і серед макромолекул, в результаті чого отримуються ланцюги з хаотичним розміщенням функціональних груп та їх кількості. Оскільки частина ланцюга з так званим «глухим кутом», яка не має функціональних груп, не вносить суттєвий вклад в ударостійкість покриття (ланцюга з низькою функціональністю або без неї), і, з іншого боку, ударостійкість обернено

пропорційна щільності зшивання для тієї ж молекулярної маси зшитого полімеру (ланцюга з високою функціональністю), в результаті чого виходить зшита плівка зі зниженими механічними характеристиками.

В якості затверджувачів для акрилових ПЛС можуть бути використані довголанцюгові ***карбонові кислоти.*** Однак, використання вказаних затверджувачів, як приклад, двохосновних кислот (ДК) призводить до зниження гнучкості і ударостійкості отриманої плівки порошкового покриття, порівняно з іншими ПЛС. У більшості випадків ударостійкість акрилових порошкових покриттів не перевищує 30 см/кг, що є на 50…80 % нижче, ніж у поліефірних і поліуретанових порошкових покриттів**.**

Для отримання акрилових ПЛС з підвищеними механічними характеристиками авторами [223] було розроблено систему, де в якості затверджувача використано ***двухосновні ангідриди.***

Слід зазначити, що ***блоковані ізоціанати*** також можуть використовуватись в якості затверджувача для отримання ПЛС. Прикладом є композиція порошкового покриття, що містить в якості плівкоутворювача акрилову смолу з гідроксильними функціональними групами і затверджувач у вигляді блокованого капролактамом ізофорон-ді-ізоціаната [224]. В результаті затвердження вказаної системи при 180 ° С протягом 20 хвилин отримується покриття з високою гнучкістю та хімічною стійкістю.

Композиція порошкового покриття, що містить акрилову смолу з гідроксильними функціональними групами і затверджувача у вигляді блокованого ізоціаната, описано також в роботі [225]. Показано, що акрилові ПЛС характеризуються вищою стійкістю до розчинників і збереження блиску під час прискорених випробувань на атмосферостійкість порівняно із поліуретановою системою на основі поліефіру. Однак опір прямому і зворотному удару акрилового покриття набагато нижче, ніж у поліефірних систем.

В подальших дослідженнях було зроблено спробу об’єднати дві системи на основі акрилу та поліефіру для забезпечення високих механічних властивостей та атмосферостійкості покриття [226]. Розроблено систему, що містить від 70 до 90 % карбоксильної функціональної поліефірної смоли та 10…30 % акрилу. Виявлено, що покриття на основі розробленої системи після затвердження при 160 °С протягом 20 хвилин характеризується частковим підвищенням показників ударо- та атмосферостійкості покриття.

В роботі [227], комбінація поліефірної та акрилової смоли, що містить від 65 до 95 мас.% поліефірної смоли (з гідроксильним значенням від 200 до 100 мг КОН/г), від 4 до 30 мас.% блокованого ізоціанату та від 2 до 30 мас.%

акрилової смоли, також сприяє підвищенню механічних властивостей, а також хімічної стійкості покриття.

Хоча при комбінації акрилової та поліефірної смоли спостерігається підвищення ударо- та хімічної стійкості покриття, ефект не настільки високий, порівняно із системою покриття де використано більший вміст акрилової смоли. Тому за відсутності реального вирішення проблем, пов'язаною із низькими показниками механічних властивостей акрилових систем, навіть при використанні суміші акрилу та поліефіру, запропонована так звана система «подвійного сухого покриття» [228]. Перше сухе покриття – тонке нанесення на субстрат системи на основі поліефіру. Фінішне сухе покриття – нанесення акрилової системи безпосередньо поверх поліефірного покриття перед його затвердненням. Таким чином, переваги як акрилового, так і поліефірного покриття поєднуються в одну систему.

Система «подвійного сухого покриття», безумовно, може розглядатися як підвищення експлуатаційних характеристик акрилових порошкових покриттів. Однак продуктивність покриття та відтворюваність результатів значною мірою залежать від якості його нанесення.

Інша акрилова ПЛС, базується на поєднанні карбоксильованої акрилової смоли та епоксидної смоли бісфенолу А [229]. Запропоноване акрило-епоксидне гібридне покриття характеризується високими стійкістю до ультрафіолетового випромінювання, твердістю, хімічною стійкістю та гнучкістю. При цьому акрило-епоксидні системи явно перевершують за експлуатаційними властивостями поліефірно-епоксидні гібридні покриття.

Таким чином ефективність використання акрилових ПЛС для захисту будівельних виробів і конструкцій в першу чергу залежить від правильного вибору затверджувача в складі системи, що дає можливість отримати регламентовані фізико-механічні та експлуатаційні властивості покриттів на їх основі.

2.2.5. Силіконові системи.

Основними перевагами силіконових ПЛС є їх використання для покриття поверхонь, які піддаються впливу підвищених температур (> 200 °C).

Силіконові смоли структурно засновані на каркасі зв'язків Si-O та Si-C [230]. Вони характеризуються високою стійкістю до атмосферних впливів, температур, а також інертністю до хімічних речовин. Ці властивості зумовлені стабільністю зв'язку Si-O-Si та стабільністю органічних радикалів, приєднаних до атома Si (через екрануючий ефект силоксанового зв'язку), що запобігає руйнуванню плівки.

Більшість силіконових смол отримують шляхом спільного гідролізу ди- та трихлорсиланів. Отримані ди- та трихлорсилани є високореактивними, які піддаються негайній конденсації, утворюючи полімерну смолисту матрицю. Тому гідроліз і поліконденсація, як правило, проводяться в один етап. Поліконденсація силандіолів дає полімери з прямим ланцюгом.

Синтез згаданих хлорсиланів може бути здійснений за допомогою реакції Гриньяра [231], взаємодією тетрахлориду кремнію з алкілбромідом магнію.

Можливий також інший, більш прямий спосіб одержання хлорсиланів, що включає реакцію кремнію з алкіл- або арилхлоридами, із застосуванням мідних або срібних каталізаторів [232].

Силанові групи, які залишаються непрореагованими під час наступної поліконденсації, можуть конденсуватися після нанесення покриття або взаємодіяти з органічними полімерами [233]. Через електронегативність атома Si гідроксильна група, приєднана до атома кремнію, є більш полярною і, отже, більш кислою, ніж її вуглецевий аналог (карбінол). В результаті реакції між силаноловими функціональними смолами та гідроксильними функціональними органічними полімерами будуть відбуватися при відносно низьких температурах (110-115 ° C).

В загальному, силіконові смоли - це високомолекулярні полісилоксани, які в основному містять метилові та / або фенільні групи як органічні замінники [234]. Метилсиліконові смоли є більш твердими і менш термопластичними, ніж фенілсилікони, але менш стійкі до нагрівання через більшу чутливість до окислення груп. Разом з тим, метилсилікони завдяки відносно невеликій масі метильної групи мають менший вміст C і більший вміст SiO_2, ніж фенильні типи, що негативно впливає на їх сумісність з іншими органічними речовинами.

Фенилсиліконові смоли характеризуються високою термостійкістю при температурі в діапазоні 250…375 °C, але, як і всі органічні групи, вони піддаються окисленню та можуть розкладатись при температурі більше 400 °C. Крім того, реакційноздатні силаноли, що мають атом кремнію з фенільною групою, стерично утруднені. Це може призвести до неякісного затвердження та зниження фізичних властивостей покриття на їх основі. Головною перевагою фенілсиліконів є їх сумісність з іншими органічними смолами. Сумісність є важливою для забезпечення змішуваності з іншими компонентами ПЛС, зменшення схильності до проблем перехресного забруднення та руйнування плівки, в той же час, поліпшення фізичних властивостей.

Стандартний режим затвердження ПЛС на основі акрилу становить 20…30 хв при t - 230…250 °С. При цьому введення каталізаторів також може пришвидшити процес затвердження покриття [235].

Підбір правильних наповнювачів також є дуже важливим для досягнення максимальної термостійкості покриття [236]. Так, покриття з короткочасною експлуатацією (<1000 годин) при температурі до 400 °С можна отримати за допомогою TiO_2, слюди, та чорних оксидів заліза. Порошки алюмінію, цинку та нержавіючої сталі використовуються для короткочасної експлуатації (<1000 годин) при температурі до 650 ° С.

Включення металевих пігментів до термостійких порошкових покриттів з їх високою теплопровідністю продовжує термін служби покриття, відводячи тепло від покритої основи [237]. Крім того, включення металевих пігментів знижує окислення силіконової смоли при високих температурах шляхом стабілізації покриття, з утворенням стійких металоксиланових зв'язків. Типові рецептури ПЛС на силіконовій основі наведено в табл. 2.16.

Таблиця 2.16 – Склад ПЛС на силіконовій основі.

Найменування компонентів	**Вміст, %**
Метилполісилоксан «Silres 604»	56,3
Поліефірна смола	11,0
НАА	0,7
Наповнювач	10
Агент розливу	1,0
Діоксид титану	21
Характеристика:	
Режим твердіння, °С/хв	230/30
Блиск 60° (початковий)	74 %
Блиск 60° після 20 h 375 °С	29 %

Для регулювання термостійкості порошкових покриттів проведені також дослідження [237] по трьом напрямкам: вплив об’ємної концентрації пігменту (ОКП); використання комбінації силіконових смол; сумісність та високо-температурні властивості силікон-поліефіру у співвідношенні 70:30 та 30:70. В результаті досліджень виявлено: найбільш ефективний рівень ОКП – 24 %; товщину плівки повинна бути на рівні 40 мкм; всі тверді силіконові смоли можуть бути використані для створення високотемпературних стійких порошкових покриттів (випробування на температурний вплив 1000 годин при 425 ° С).

В роботі [238] проведено дослідження з синтезу та оцінки нових полімерів, модифікованих силіконом, як прозорих ПЛС, що затверджуються УФ-випромінюванням. Ультрафіолетові ПЛС виготовляють шляхом додавання двох фотоініціаторів до кожного з модифікованих силіконом полімерів, а також змішують та подрібнюють їх у розплаві звичайним способом. Модифікації силіконових полімерів виконується з використанням дигліцидилового ефіру Бісфенолу А. Отримані покриття характеризуються високою термостійкістю зі зменшенням поверхневих дефектів на поверхні покриття, таких як кратерування та апельсинова кірка, отриманих без додавання засобів контролю розливу.

В загальному, використання силіконових смол для забезпечення термостійкості порошкових покриттів при підвищених температурах все ще перебуває в зародковому стані, що зумовлює необхідність подальших дослідження вказаних систем.

Узагальнення основних експлуатаційних властивостей вищевказаних термореактивних ПЛС наведено в табл. 2.17. Показано, що для забезпечення високої термостійкості найбільш ефективним є застосування силіконових ПЛС. При забезпеченні корозійної стійкості доцільним є застосування епоксидних та поліефірних систем покриття. Високою атмосферостійкістю та механічними властивостями характеризуються системи на основі поліефірних плівкоутворювачів. Для забезпечення ефективного вирівнювання ефективним є застосування акрилових та епоксидних систем. Слід зазначити, що ПЛС на основі акрилу, суттєво не відрізняються більшою мірою, ніж поліефірні системи щодо стійкості до атмосферних впливів, хоча в традиційних рідких лакофарбових матеріалів, покриття на основі акрилів на сьогоднішній день є найкращими для використання на відкритому повітрі.

Таблиця 2.17 – Експлуатаційні властивості термореактивних ПЛС

Властивості	**Термореактивні ПЛС**					
	Епоксидні	Гібридні	Поліефір/ НАА	Поліефір/ Уритан	Акрилові	Силіконові
Атмосферо-стійкість	-	-	++	++	++	+
Механічні в-сті	+++	+	++	++	-	+
Корозійна с-ть	+++	+	++	++	-	+
Вирівнювання	+++	+	++	++	+++	+
Термостійкість	-	-	-	++	+	+++
Хімічна с-ть	+++	+	+	++	-	+

Примітка: +++: Дуже висока; ++: Висока; +: Середня; : - Низька.

2.3. Роль наповнювачів у формуванні властивостей порошкових фарб та покриттів на їх основі.

Наповнювач є одним з п'яти основних компонентів порошкових лакофарбових матеріалів, які включають плівкоутворювачі, зшиваючі агенти, пігменти і функціональні добавки. Зазвичай наповнювачі представляють собою органічні або неорганічні речовини з високою хімічною стабільністю і виготовляються штучним або природним шляхом, як мінерали [239]. Наповнювачі виконують дві основні функції в полімерній системі: перша полягає в зниженні витрат за рахунок зменшення дозування плівкоутворюючої речовини, яка зазвичай є основною витратною частиною в системі; друга – модифікація функціональних властивостей матеріалу, таких як твердість, блиск, міцність на згин та удар, модуль пружності, проникність, корозійна стійкість [240]. Ефективне наповнення порошкових лакофарбових матеріалів є складним процесом, яке вимагає спеціальних досліджень.

При створенні порошкових лакофарбових матеріалів необхідно враховувати характеристики не тільки самої полімерної матриці, але і наповнювачів [241], а саме:

• міжфазну взаємодію частинок наповнювача і полімеру та адгезію полімеру до наповнювача;

• ступінь змочування частинок наповнювача полімерним зв’язуючим;

• співвідношення між наповнювачем та полімерною матрицею;

• фізико-хімічні процеси, що відбуваються на межі розділу зв’язуючого і наповнювача.

Існує значна різноманітність хімічних структур, форм, розмірів і властивих характеристик різних неорганічних і органічних хімічних сполук, які використовуються в якості наповнювачів для полімерних матриць. Тому автором [242] запропоновано класифікацію наповнювачів на неорганічні або органічні речовини та додатково поділено відповідно до хімічної групи (табл. 2.18) або відповідно до їх форми та співвідношення сторін (табл. 2.19).

Іншими важливими характеристиками наповнювачів, які впливають на формування властивостей порошкового покриття є: розмір частинок, який впливає на блиск, гладкість, текстуру та проникність порошкового покриття; маслоємність, яке має значний вплив на розтікання і гладкість порошкового покриття; питома вага, що впливає на якість та ефективність нанесення порошкового покриття.

Найбільш часто використовуваними наповнювачами для виготовлення порошкових фарб є мінерали, такі як карбонат кальцію, сульфат барію, гідроксид алюмінію, слюда та воластоніт [241]. Останніми доповненнями

наповнювачів, які швидко користуються попитом на комерційному ринки є також наноглини, такі як монтморилоніт і гідротальцит, різноманітні оксиди та нановолокна, такі як одно- або багатостінні вуглецеві нанотрубки.

Таблиця 2.18 – Класифікація наповнювачів за хімічною групою для полімерних матриць.

Хімічна група	**Найменування**
Неорганічні	
Оксиди	Скло (волокна, сфери, порожнисті сфери та пластівці), MgO, SiO_2, Sb_2O_3, Al_2O_3 та ZnO
Гідроксиди	$Al(OH)_3$ and $Mg(OH)_2$
Солі	$CaCO_3$, $BaSO_4$, $CaSO_4$, фосфати
Силікати	Тальк, слюда, каолін, воластоніт, монтморилоніт, польовий шпат та азбест
Метали	Бор і сталь
Органічні	
Карбон, графіт	Вуглецеві волокна, графітові волокна, вуглецеві нанотрубки та сажа
Натуральні полімери	Целюлозні волокна, деревне борошно та волокна, льон, бавовна та крохмаль
Органічні полімери	Поліамідні, поліефірні, арамідні та полівінілові спиртові волокна

Таблиця 2.19 – Класифікація наповнювачів за морфологією для полімерних матриць.

Форма	**Співвідношення сторін**	**Найменування**
Куб	1	Польовий шпат і кальцит
Сфера	1	Скло
Призма	1-4	Кварц, кальцит, кремнезем та барит
Пластична	4-30	Каолін, тальк і водний глинозем
Пластівці	50-200	Наноглини слюди, графіту та монтморилоніту
Волокно	20-200	Волластоніт, скляні волокна, вуглецеві нанотрубки, деревні волокна, азбестові волокна та вуглецеві волокна

Карбонат кальцію (крейда) знаходить широке застосування в якості наповнювача полімерних композиційних матеріалів завдяки ряду цінних властивостей [243, 244] з яких необхідно відзначити наступні: висока хімічна

чистота, яка виключає будь-який несприятливий каталітичний вплив на процеси старіння в полімерах; - висока ступінь білизни; низький показник заломлення, що дозволяє отримувати вироби білого кольору; - низька абразивна здатність, яка підвищує зносостійкість покриття; - здатність рівномірно розподілятися в полімерній системі; У системах порошкового покриття карбонат кальцію застосовується у глянцевих та напівглянцевих системах [245].

У випадках, коли кальцит доступний у формі стеарату кальцію, який отримується шляхом його осадження стеариновою кислотою, що створює на кожній частині єдину молекулярну плівку, це сприяє підвищенню ефективності диспергування системи, запобігаючи агломерації дрібно подрібнених зерен кальциту та збільшенню міцності кінцевого покриття [246]. Окрім цього, стеаринова кислота робить наповнювач гідрофобним, що сприяє отриманню покриття підвищеної вологостійкості.

Авторами [247] виконано дослідження в яких стверджується, що поліефірні нанокомпозити з карбонатом кальцію (у кількості 3 %) підвищують ударостійкість, міцність на згин та корозійну стійкість порошкових систем, за рахунок ущільненій структури порошкового покриття.

Однак полярність і висока реакційна здатність карбонату кальцію обумовлює ряд його недоліків: виділення діоксиду вуглецю і утворення розчинних солей при дії кислот; підвищення крихкості систем покриттів при його наповненні; висолоутворення на поверхні покриття під дією ультрафіолетових променів та вологості, що унеможливлює його використання для захисту зовнішніх систем.

Сульфат барію, який використовується в якості наповнювача для порошкових фарб доступний у вигляді баритів, його природна форма, або Blanc Fixe, який є синтетично осадженим. Сульфат барію доступний у вигляді дрібно подрібненого білого порошку розміром 3…10 мкм та має чистоту близько 96 %, що сприяє його високій дисперсності в порошковій системі [245]. Для отримання темних кольорів порошкового покриття, можливе також використання сульфату барію низької чистоти у вигляді світло-коричневого або рожевого кольору. В загальному, сульфат барію є інертним, не розчиняється і стійкий до впливу світла і тепла, а також сприяє підвищенню механічних характеристик покриттів.

Blanc Fixe - мікронізований абсолютно інертний порошок з розміром частин 0,5…1 мкм, який отримують в результаті реакції карбонату барію з сірчаною кислотою або розчинів сульфатних солей, має чистоту близько 98 % та характеризується високою стійкістю до впливу навколишнього середовища і хімічних речовин [248]. При цьому показник його заломлення (1,64) вище,

ніж у інших наповнювачів, що надає йому пігментні властивості та сприяє частковій заміні білого пігменту в порошкових покриттях. Однак, Blanc Fixe характеризується більш високою питомою вагою (ρ = 4,5 г/см^3) порівняно з іншими наповнювачами, що зумовлює підвищення густини порошкових фарб, та відповідно, збільшує їх витрату на 1 м^2. Крім цього, технологія його отримання призводить до збільшення показника маслоємності, що негативно може впливати на якість покриття.

З метою зменшення усадки, підвищення в'язкості і водостійкості, а також покращення зовнішнього вигляду виробів в складі порошкових лакофарбових систем вводять скляні, карбонові, борні та органічні волокна [249]. Слід зазначити, що підвищити фізико-механічні та експлуатаційні властивості лакофарбових матеріалів, зокрема адгезію, твердість, ударну міцність, можна також шляхом додаткового введенням дрібнодисперсних наповнювачів у вигляді наночастинок різноманітних оксидів, наприклад, кремнію і алюмінію. Так, в дослідженнях [250] показано, що введення нанарозмірних наповнювачів у вигляді SiO_2 (з питомою поверхнею $\geq$ 100 м^2/г) до складу порошкових систем сприяє підвищенню механічних властивостей покриття, за рахунок утворення міцних міжфазних зв'язків між наповнювачем та полімерною матрицею. Крім цього високодисперсний або колоїдний оксид алюмінію, також підвищує механічні властивості покриття та є ефективним агентом проти злежування порошкової фарби, що забезпечує її високу сипучість при зберіганні та використанні [251].

Згідно досліджень [252] гідрофобні наночастинки SiO_2 з силіконовим покриттям, сприяють підвищенню стійкості до ниткоподібної корозії порошкових лакофарбових систем.

Слід відмітити, що найбільш суттєвий вплив на формування властивостей лакофарбових покриттів мають фізичні і хімічні особливості поверхні мінеральних наповнювачів, зокрема, висока поверхнева енергія і реакційна здатність функціональних груп наповнювачів, що обумовлюють здатність до адсорбції і хемосорбції, тобто до утворення хімічних зв'язків між своєю поверхнею і молекулами полімерної матриці [253]. Такі групи характерні для наповнювачів, на поверхні кристалічних оксидів яких є групи ОН, які мають підвищену адсорбційну і каталітичну активність та можуть відрізнятися за своєю поведінкою і хімічною активністю [254].

Тому однією з найбільш перспективних груп наповнювачів, що можуть використовуватись для наповнення порошкових лакофарбових систем є гідроксиди та силікати [255]. До них належать гідроксид алюмінію, силікати: магнію (тальк), алюмінію (каолін), алюмінію – калію (слюда), кальцію (воластоніт), і інші. Вони ефективно поєднують в собі переваги морфології,

розміру часток, поверхневої активності, заряду часток, можливості реакційної здатності функціональних груп [256]. Найхарактернішою рисою таких наповнювачів є наявність гідроксильних груп, поведінка й хімічна активність яких може суттєво відрізнятись, а кількість може бути досить значною [257]. Гідроксильні групи можуть відігравати визначальну роль під час взаємодії наповнювачів з термореактивними олігомерами, що сприяє підвищенню експлуатаційних властивостей покриттів, в тому числі захисту від корозії [258].

Авторами [259] виявлено, що введення розмеленого кристалізованого гідроксиду алюмінію (середній розмір частинок 10 мкм) до складу епоксидних порошкових системи підвищує стійкість покриття до миючих засобів, а також ефективно знижує блиск порошкових покриттів на відміну від інших наповнювачів. Крім того, введення гідроксиду алюмінію сприяє зниженню чутливості поліефірних порошкових покриттів, затверднених з використанням НАА, до утворення голчастих отворів, оскільки він діє як дегазуючий агент. Наступна перевага гідроксиду алюмінію полягає в тому, що він збільшує Tg порошку на основі поліефірного плівкоутворювача / НАА і, як наслідок, підвищує стабільність системи при зберіганні. З аналізу застосування волластоніта [260] відзначається, що одними з основних властивостей цього мінералу, як наповнювача в порошкових лакофарбових матеріалів є надання покриттям стійкості до корозії, поверхневої зносостійкості, здатності до збереження кольору при атмосферних впливах. Після порівняння волластоніта з іншими видами функціональних наповнювачів в лакофарбових матеріалах відзначає наступні його унікальні властивості: високу яскравість, що забезпечує більш чисті відтінки покриття; порівняно високу твердість, що забезпечує стійкість до абразивного зносу; помірну маслоємність, яка підходить для рецептур з високою об'ємною концентрацією пігментів; підвищенню міцності на згин покриття [261].

Введення монтморилонітової глини у кількості від 2 до 4 % до складу епоксидних порошкових систем сприяє підвищенню термостійкості, бар'єрних властивостей та адгезії до металевих підкладок [262]. Використання наповнювача в якості слюди сприяє підвищенню механічних і електрофізичних властивостей полімерних композитів, а саме: зносостійкість, міцність на згин, поверхневий питомий опір та питомий об’ємний опір [263].

У загальному випадку використання наповнювачів в складі систем лакофарбового покриття сприяє підвищенню фізико-механічних і експлуатаційних властивостей матеріалу залежно від виду, морфології, розміру частинок та поверхневої активності наповнювача. Слід також зазначити, що наповнювачі для вітчизняного виготовлення порошкової фарби

імпортуються переважно з-за кордону. Тому актуальним є визначення ефективності використання наповнювачів Українського виробництва в складі порошкової фарби при виконанні відповідних досліджень щодо взаємодії з полімерною матрицею. При цьому Україна має в наявності великі поклади оксидів, гідроксидів, силікатів та підприємства по виробництву наповнювачів на їх основі, що створює перспективність застосування цих матеріалів для порошкових лакофарбових матеріалів.

LACOVER
POWDER COATING

ГЛАВА 3
РОЗРОБКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОРЕАКТИВНИХ ПОРОШКОВИХ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЗАХИСТУ БУДІВЕЛЬНИХ МЕТАЛЕВИХ ВИРОБІВ

В даному розділі досліджено особливості процесів структуроутворення термореактивних порошкових лакофарбових матеріалів при розширенні їх сировинної бази, в напрямку формування покриття для ефективного захисту будівельних металевих виробів, шляхом розкриття закономірностей впливу плівкоутворювача, затверджувача та наповнювачів різної природи основної діючої речовини на формування фізико-механічних, декоративних та захисних властивостей порошкового покриття.

3.1. Формування структури і властивостей в системі «плівкоутворювач-затверджувач».

З метою виявлення закономірностей впливу плівкоутворювача та затверджувача на формування структури і властивостей порошкового покриття було проведено дослідження фізико-механічних та декоративних характеристик, а також антикорозійного захисту модельних систем “плівкоутворювач – затверджувач” в залежності від виду плівкоутворювача, його основних характеристик (температури склування, вязкості розплаву, кислотного числа, реакційної здатності) та його співвідношення, а також виду та витрати затверджувача.

В якості плівкоутворювачів було обрано термотвердіючі олігомери різного виду у вигляді епоксидних, карбоксиловмісних поліефірних і поліефірно-епоксидних смол, які є найбільш поширеними представниками для можливості отримання систем порошкового покриття (згідно розділу 2). Відкритим залишається питання їх впливу на формування фізико-механічних та експлуатаційних властивостей порошкового покриття залежно від хімічної структури та основних характеристик плівкоутворювача. Загальна характеристика досліджуваних плівкоутворювачів наведено в табл. 3.1.

В якості затверджувачів було обрано наступні речовини залежно від виду плівкоутворювача: для карбоксиловмісних поліефірних смол, які утворюють полімерну матрицю за допомогою ступінчастої полімеризації використано затверджувачі у вигляді TGIC та HAA; для епоксидних смол використано типовий представник затверджувача серед аліфатичних твердих амінів у вигляді DICY; для карбоксильно-функціональних поліефірних смол використано епоксидну смолу бісфенолу А.

Таблиця 3.1 – Характеристика плівкоутворюючих речовин.

Тип смоли	Показники				
	Температура склування (ºС)	В'язкість по Брукфільду 200ºС, мПа-с	β показник	Число кислотності (мгКОН/г)	Режим твердіння, ºС/хв
Поліефірні плівкоутворювачі із затверджувачем TGIC					
Crylcoat 2441-3T	67	4200	15	34	200/10
Crylcoat E04484	65	5500	10	37	
EP-2105	68	4500	12	30	
Поліефірні плівкоуторювачі із затверджувачем HAA					
GP 9518/T	61	3200	13	35	180/10
Crylcoat 2618-3	61	3400	10	35	
EP-3126	61	3000	12	28	
PC2812T	58	3100	11	31	
Поліефірні плівкоутворювачі для гібридних систем 70/30					
Crylcoat 1771-3	56	4500	15	35	180/10
GS 7371/T	57	5500	16	32	
Епоксидні плівкоутворювачі					
CHS 130	-	800	32	10	200/10
Epidian-033A	-	1200	31	13	180/10
D.E.R. 663UE	-	900	30	11	180/10

Склади досліджуваних систем з використанням відібраних плівкоутворюючих речовин та затверджувачів наведено в табл. 3.2. В якості контрольних складів використано рідку систему лакофарбового покриття на основі алкідної смоли (Urakyd), а також порошкову систему на основі епоксидної смоли, які традиційно використовуються для антикорозійного захисту металевих поверхонь. Основним недоліком використання систем на основі епоксидної смоли для захисту металевих конструкцій є їх низька стійкість до дії ультрафіолетових променів, що обмежує її застосування при дії атмосферних факторів. Тому проведені дослідження з можливістю використання інших порошкових лакофарбових систем для ефективного захисту від корозії металевих виробів і конструкцій.

В загальному, використано наступні модельні системи:

- «Поліефірний плівкоутворювач – TGIC»;
- «Поліефірний плівкоутворювач – HAA»;
- «Поліефірно-епоксидний плівкоутворювачі»;
- «Епоксидний плівкоутворювач – DICY»;

- «Алкідний плівкоутворювач» (контрольний).

Затвердіння порошкового покриття на зразках-пластинах на підставі відомих даних щодо режимів полімеризації [133] здійснювалось в камері твердіння при режимі 180 ºС, 10 хв для систем: «поліефірний плівкоутворювач – HAA», «поліефірно-епоксидний плівкоутворювачі»; 200 ºС, 10 хв для систем: «поліефірний плівкоутворювач – TGIC»; «епоксидний плівкоутворювач – DICY».

Таблиця 3.2 – Склади лакофарбових модельних систем

№ п/п	Найменування	Вміст сировинних матеріалів, %	
		Плівкоутворювач	Затверджувач
Поліефірні системи (затверджувач TGIC)			
1	Crylcoat 2441-3T	93	7
2	Crylcoat E04484	93	7
3	EP-2105	93	7
Поліефірні системи (затверджувач HAA)			
4	Crylcoat 2618-3	94	6
5	GP 95518/T	94	6
6	EP-3126	94	6
7	PC2812T	94	6
Поліефірно-епоксидні системи (Гібридні)			
8	Crylcoat 1771-3 – Epidian 033A	70	30
9	GS 7371/T – Epidian 033A	70	30
10	GS 7371/T – D.E.R. 663EU	70	30
11	Crylcoat 1771-3 – D.E.R. 663EU	70	30
Порошкова епоксидна система (контрольний склад_для порівняння)			
12	CHS 130 – DICY	94	6
Рідка алкідна система (контрольний склад_для порівняння)			
13	Urakyd		

За результатами досліджень встановлено, що фізико-механічні та декоративні характеристики досліджуваних систем покриття суттєво змінюються залежно від виду плівкоутворювача та його основних характеристик, а також від виду затверджувача. Так, покриття на основі рідкої алкідної системи (контрольний склад) характеризується наступними властивостями: міцність до дії зворотного удару – 20 см/кг (рис. 3.1), міцність на згин навколо циліндричного стрижня становить 12 мм (рис. 3.2), блиск покриття – 72 º (рис. 3.3), міцність на витягування – 4,6 мм (рис. 3.4), адгезія методом решітчастого надрізу відповідає класу 0, адгезія методом відриву – 9

МПа (рис. 3.5). В той же час, покриття на основі порошкової епоксидної системи (CHS 130 + DYCY) характеризується міцністю до дії зворотного удару на рівні 60 см/кг, що на 200 % вище порівняно із алкідною системою, при цьому спостерігається зростання міцності на згин навколо циліндричний стрижня на 33 %, а міцність на витягування на 13 %. Адгезія методом відриву епоксидних систем становить 15 МПа, що на 65 % є також вищим. Це може бути пов'язано з тим, що в процесі плівкоутворення епоксидних систем під дією високих температур, з розплаву в результаті фізичної сорбції та хемосорбції макромолекул на активних центрах поверхні підкладки формуються міцні міжфазні з'єднання на межі границі плівка – метал, що, в свою чергу сприяє отриманню високих фізико-механічних властивостей покриття [264].

В загальному, фізико-механічні характеристики покриттів на поліефірних плівкоутворювачах є вищими порівняно із традиційною рідкою системою. Однак, в порівнянні з епоксидною системою доцільність їх використання змінюється залежно від основних характеристик плівкоутворювача та виду затверджувача. Так, застосування системи на основі KHUA EP-2105 та TGIC сприяє отриманню міцності до дії зворотного удару (60 см/кг) та міцності на згин (8 мм) на рівні порошкової епоксидної системи. При цьому міцність на витягування покриття підвищується на 20 %. В свою чергу використання Crylcoat E04484 призводить до суттєвого зниження фізико-механічних властивостей покриття, за показниками: міцності до дії зворотного удару (40 см/кг), міцності на згин (10 мм) та витягування (5,6 мм), в порівнянні з вищевказаною системою на основі поліефірної смоли KHUA EP-2105. Даний ефект можна пояснити тим, що поліефірна смола Crylcoat E04484 характеризується вищими показниками в'язкості порівняно з KHUA EP-2105 (табл.3.1.), що в свою чергу призводить до зниження ефективності розтікання плівки модельної системи по поверхні субстрату під час процесу затвердіння покриття, погіршенні взаємодії функціональних груп полімеру з активними центрами субстрату, та, відповідно, зниженні фізико-механічних властивостей матеріалу.

Використання поліефірної смоли Crylcoat 2441-3T зі зменшеною в'язкістю (табл. 3.1) сприяє підвищенню міцності покриття при дії зворотного удару до 80 см/кг (рис.3.1) порівняно з контрольними складами (20…60 см/кг), а також забезпечує високі показники міцності на згин (8 мм) та витягування (7,4 мм). При цьому адгезія покриття методом відриву становить 15 МПа (рис. 3.4), що на 71 % вище порівняно із контрольною системою на основі традиційного рідкого покриття.

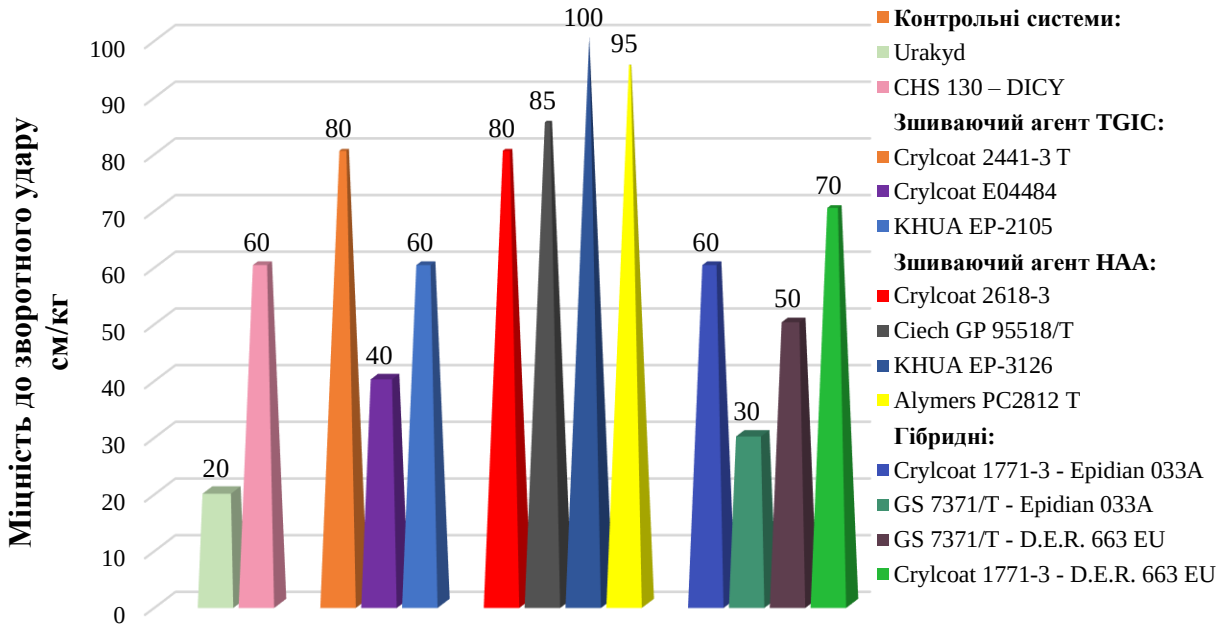


Рисунок 3.1 – Міцність покриттів до дії зворотного удару.

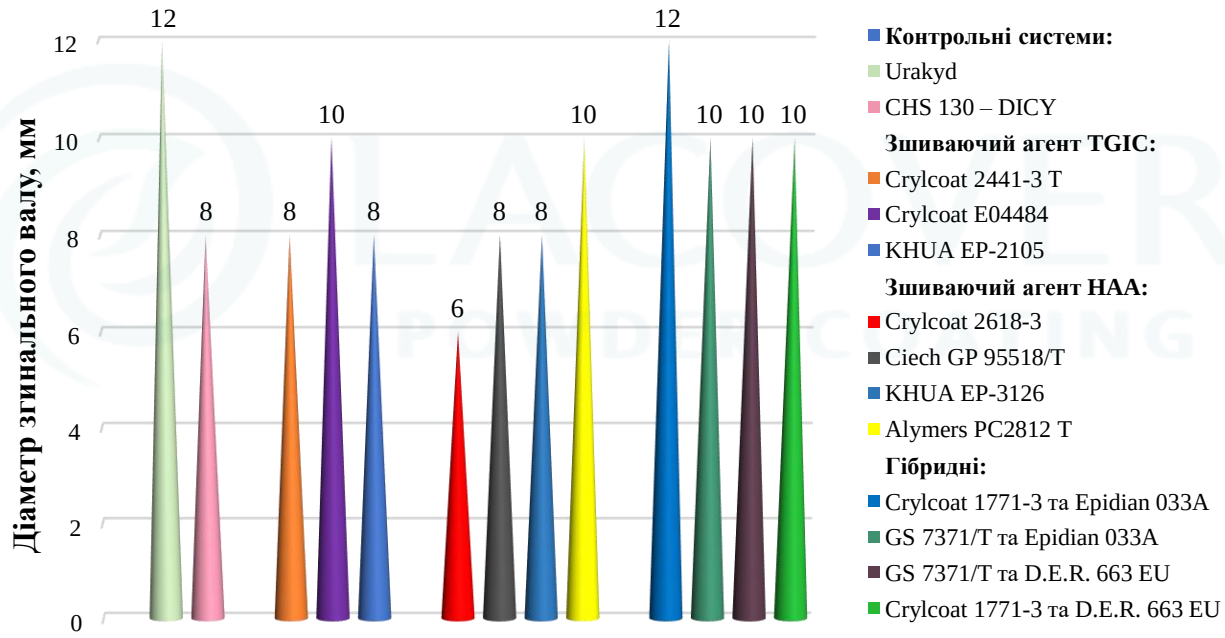


Рисунок 3.2 – Міцність на згин покриттів навколо циліндричного стержня.

Аналогічна тенденція зберігається і при використанні системи «поліефірний плівкоутворювач – НАА». Так, використання поліефірної смоли Crylcoat 2618-3 T (в'язкість - 3600 мПа-с) та НАА сприяє підвищенню міцності до дії зворотного удару (80 см/кг) та міцності на згин (6 мм) що на 33 % та 30 %, відповідно, більше порівняно з епоксидною порошковою системою. При цьому адгезія покриття (15 МПа) методом відриву зберігається на рівні

контрольного складу (CHS 130 – DICY) та є суттєво вищою порівняно із традиційною рідкою системою (9 МПа).

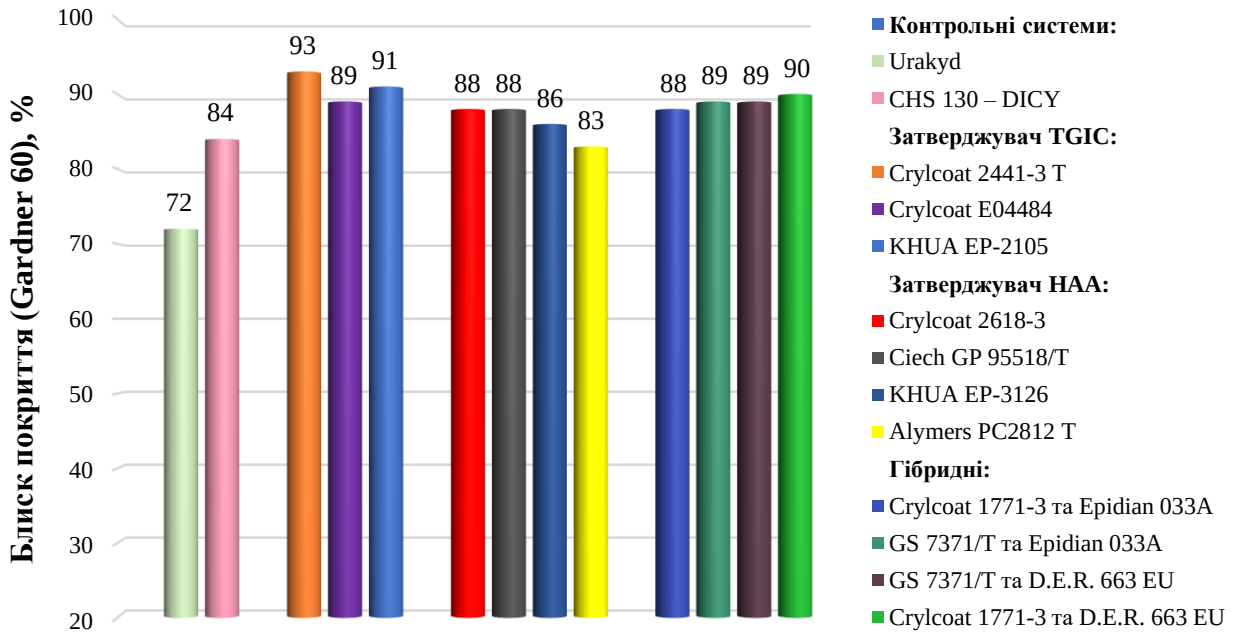


Рисунок 3.3 – Блиск покриттів під кутом 60º.

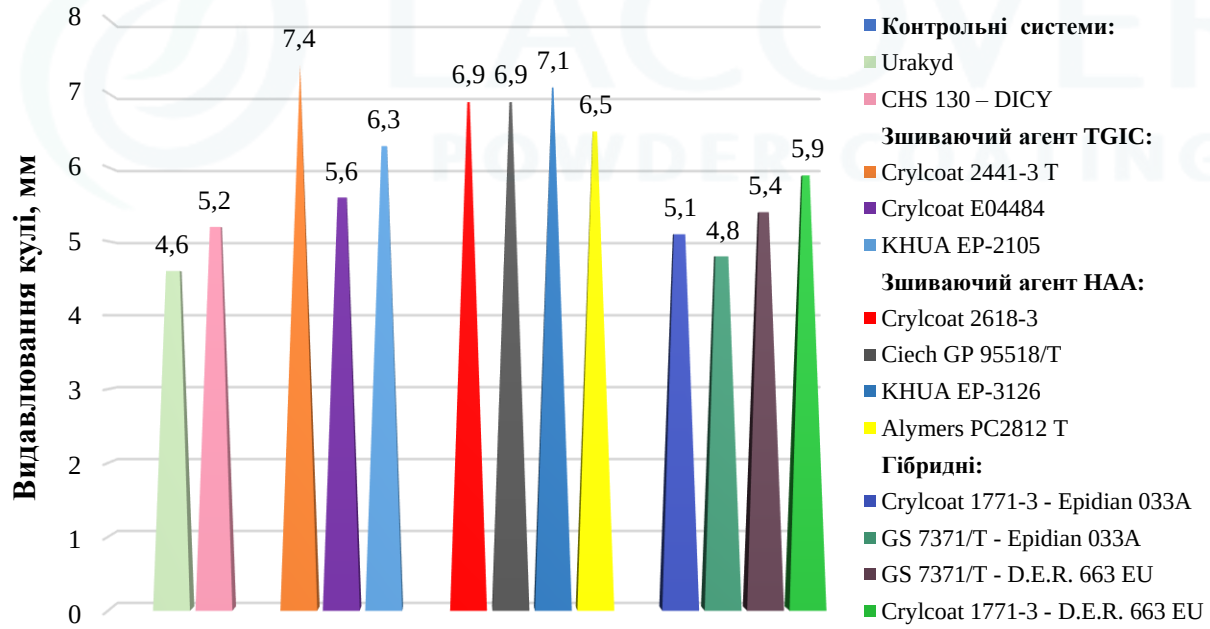


Рисунок 3.4 – Міцність покриттів на витягування.

Зменшення показника в’язкості поліефірних плівкоутворювачів (згідно табл. 3.1) сприяє підвищенню фізико-механічних властивостей покриття (рис 3.1…рис. 3.5). Так, система на основі смоли Alymers PC2812T (в’язкість - 3100 мПа-с) характеризується вищими показниками міцності до дії зворотного удару – 95 см/кг та адгезії – 18 МПа, що на 15 % та 16 %, відповідно, є вищим

порівняно з аналогом Crylcoat 2618-3. При цьому спостерігається зростання міцності системи на витягування (на 5,7 %) та міцності на згин (на 25 %). Аналогічна закономірність спостерігається при використанні поліефірної смоли KHUA EP-3126 зі зменшеною в'язкістю (3000 мПа-с). Міцність покриття до дії зворотного удару є найвищою з досліджуваних систем, що становить >100 см/кг, адгезія – 19 МПа, блиск – 86°, міцність на згин - 8 мм. При цьому, зростає також міцність на витягування – 7,1 мм.

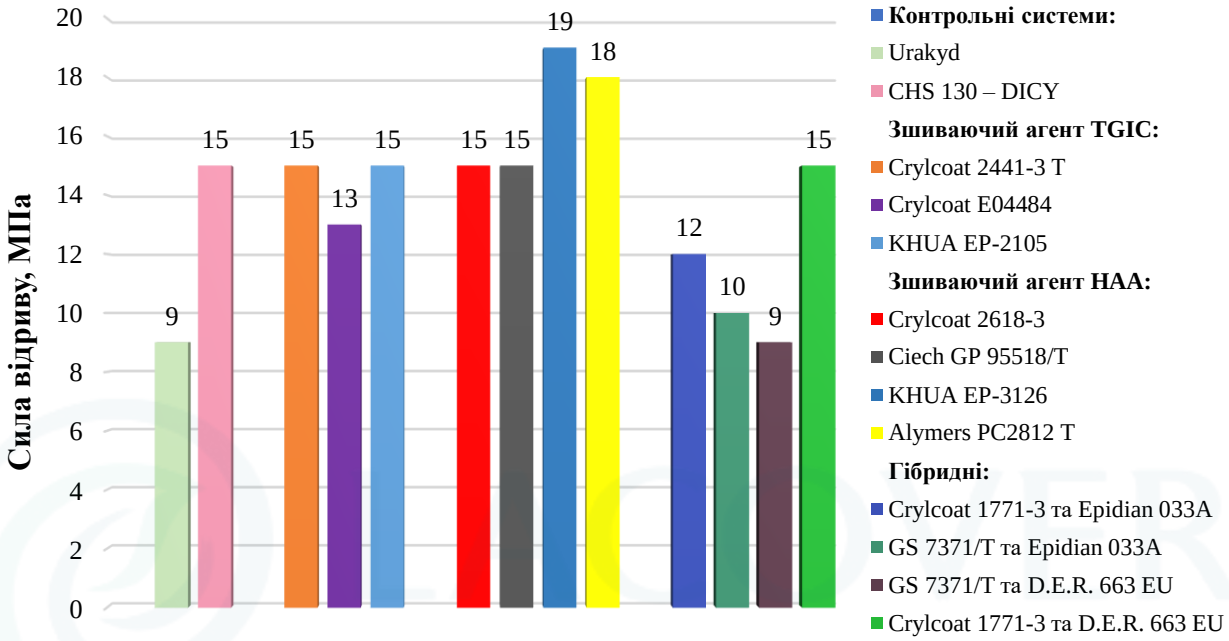


Рисунок 3.5 – Адгезія покриттів методом відриву.

Основним недоліком застосування поліефірних смол (Alymers PC2812T та KHUA EP-3126) які характеризуються найменшим показником в'язкості (3000…3100 мПа-с) з досліджуваних плівкоутворювачів є погіршення технологічних властивостей отриманого порошку, що проявляється у зниженні ефективності нанесення порошкової системи та зменшені тривалості зберігання готового продукту. Це пов'язано з тим, що із суттєвим зменшенням показника в'язкості поліефірної смоли, знижується температура склування (Tg) порошкової системи, що в свою чергу призводить до зростання чутливості системи до зміни температури навколишнього середовища під час нанесення та зберігання готового продукту.

Тому для забезпечення високих фізико-механічних характеристик поліефірного порошкового покриття без погіршення технологічних властивостей системи доцільно використовувати плівкоутворювачі із показниками динамічної вязкості по Брукфільду в межах 3600…4200 мПа-с (при t = 200 °C).

За результатам досліджень системи «поліефірно-епоксидний плівкоутворювач (70/30)» виявлено, що дія комплексу смол поліефірна-епоксидна на формування властивостей покриттів є менш ефективною, порівняно з поліефірними. Так, використання системи на основі поліефірної смоли Crylcoat 1771-3 та епоксидної Epidian 033A забезпечує міцність покриття до дії зворотного удару на рівні 60 см/кг, що на 25 % менше порівняно із вищевказаними поліефірними системами. При цьому, знижується міцність покриття на витягування – 5,1 мм, та згин – 10 мм. Слід зазначити, що отримані фізико-механічні характеристики системи поліефірно-епоксидний плівкоутворювач» є вищими порівняно з контрольним складом на основі алкідної смоли (рис. 3.1…3.5), проте нижчими порівняно із епоксидною системою. Використання комбінації смол GS 7371/T та Epidian 033A демонструє зниження показників міцності до дії зворотного удару на 50 % менше порівняно з Crylcoat 1771-3 та Epidian 033A і становлять 30 см/кг, міцність на витягування – 4,8 см, міцність на згин – 12 мм, адгезія 12 МПа, що є найнижчими фізико-механічними характеристиками серед усіх досліджуваних систем. Це зумовлено тим, що смоли GS 7371/T та Epidian 033A характеризуються найвищими показниками в'язкості (табл. 3.1), що в свою чергу призводить до погіршення механічних властивостей покриття.

В свою чергу поєднання смол Crylcoat 1771-3 та D.E.R. 663 EU (із низькими показниками в'язкості) демонструють найвищі фізико-механічні характеристики серед систем покриття «поліефірно-епоксидний плівкоутворювач», що підтверджує вплив показників в'язкості смол на властивості покриттів. Так, міцність покриття до дії зворотного удару становить 70 см/кг, блиск - 90º, міцність на витягування – 5,9 мм, при цьому вказані показники є вищими порівняно з контрольним складом на основі епоксидної смоли (рис. 3.1…3.5).

Таким чином в результаті досліджень виявлено, що використання порошкових систем, різної хімічної природи забезпечує вищі фізико-механічні характеристики покриттів порівняно з традиційними системами на основі рідкої акрилової смоли та порошкової епоксидної смоли, що, в свою чергу дає підставу розглядати такі системи як альтернативу захисту будівельних металевих виробів та конструкцій від механічних впливів. При цьому показано, що зміна плівкоутворювача та затверджувача в складі порошкових систем, по різному впливають на формування властивостей порошкового покриття залежно від виду плівкоутворювача та його характеристик (в'язкості, температури склування), а також типу затверджувача. Використання систем «поліефірний плівкоутворювач – TGIC», «поліефірний плівкоутворювач – HAA» забезпечують отримання високих фізико-механічних властивостей

покриттів без погіршення технологічних властивостей систем при використанні плівкоутворювачів із показниками динамічної в'язкості по Брукфільду в межах 3600…4200 мПа-с (при t = 200 °С). В свою чергу, зменшення показника температури склування та підвищення показника в'язкості смоли, негативно впливає на формування технологічних властивостей порошкових систем і, відповідно, фізико-механічних характеристик покриття.

Використання системи «поліефірно-епоксидний плівкоутворювач» є менш ефективною, порівняно з поліефірними, проте використання плівкоутворювачів із низькими показниками в'язкості сприяє отриманню фізико-механічних властивості покриттів на рівні порошкової епоксидної системи.

В таблиці 3.3 наведено узагальнюючі результати досліджень по ефективності впливу модельних систем на формування фізико-механічних та оптичних властивостей покриття. Показано, що найвищі фізико-механічні характеристики покриття демонструють поліефірні системи «Crylcoat 2441-3T – TGIC», а також «Crylcoat 2618 – HAA».

Таблиця 3.3 – Ефективність впливу лакофарбових модельних систем на формування фізико-механічних та оптичних властивостей покриття

Найменування	Міцність до зворотного удару	Адгезія	Блиск	Пластична міцність	Згинальна міцність
Поліефірні системи (Затверджувач TGIC)					
Crylcoat 2441-3T	+++	+++	+++	+++	+++
Crylcoat E04484	+	+++	++	++	++
KHUA EP-2105	+	+++	+++	++	++
Поліефірні системи (Затверджувач HAA)					
Crylcoat 2618-3	+++	+++	+++	+++	+++
Ciech GP 95518/T	+++	+++	++	++	+++
KHUA EP-3126	+++	+++	++	++	+++
Alymers PC2812T	+++	+++	+	++	++
Поліефірно-епоксидні системи (Гібридні)					
Crylcoat 1771-3 – Epidian 033A	+	+++	++	+	++
GS 7371/T – Epidian 033A	+	+++	++	+	++
GS 7371/T – D.E.R.663 EU	+	+++	++	+	++

Продовження таблиці 3.3.					
Crylcoat 1771-3 – D.E.R.663 EU	+	+++	+	+++	+++
Порошкова епоксидна система (Контрольний склад)					
CHS 130 – DICY	++	+++	+	++	+++
Рідка алкідна система (Контрольний склад)					
Urakyd	+	++	+	+	+

Примітка: + - задовільно, ++ - добре, +++ - відмінно

3.2. Вплив плівкоутворювача на корозійну стійкість систем порошкового покриття

Дослідження корозійної стійкості систем порошкових покриттів на основі різних типів плівкоутворювачів та затверджувачів проведено у відповідності до ДСТУ ISO 9227:2015 «Випробування на корозію в штучних атмосферах. Випробування соляним туманом (конденсація водного розчину хлориду натрію на поверхні зразків при температурі 35 ºС)».

Аналіз результатів досліджень при дії агресивного середовища у вигляді сольового туману протягом 48…720 годин свідчить про те, що розглянуті модельні системи покриття, залежно від типу плівкоутворювача та затверджувача характеризуються різною ефективністю впливу на корозійну стійкість отриманих покриттів.

Згідно результатів випробування *зміни кольорового спектру покриття* (показник характеристики захисної функції покриття, зміна якого протягом випробування є ознакою розвитку корозійних процесів) під дією сольового туману виявлено, що поліефірні та гібридні порошкові системи характеризуються вищою стабільністю в кольорі при низькій зміні ΔE показника протягом випробування порівняно з рідкою алкідною та порошковою епоксидною системами, що свідчить про високу стійкість досліджених поліефірних покриттів (рис 3.6). Так, показник кольорового спектру контрольної алкідної системи (склад №13) після 720 годин дії сольового туману змінюється з 0,1 до 1,2 ΔE. В той же час, порошкова система на основі епоксидної смоли та затверджувача DICY (склад №12), характеризується зміною кольорового спектру покриття з 0,1 до 0,8 ΔE, що на 50 % є нижчим порівняно з алкідною системою.

Найбільшою стійкістю до зміни кольорового спектру при дії сольового туману характеризуються поліефірні системи складу № 1, № 3 (Crylcoat 2441-3T – TGIC) та (Crylcoat 2618-3 – HAA). Так, показники кольорового спектру після випробування покриття змінюється з 0,1 до 0,4 дельта Е. Таким чином

використання систем на основі поліефірних смол забезпечують найбільшу стійкість покриття до зміни кольорового спектру при дії сольового туману протягом 720 годин.

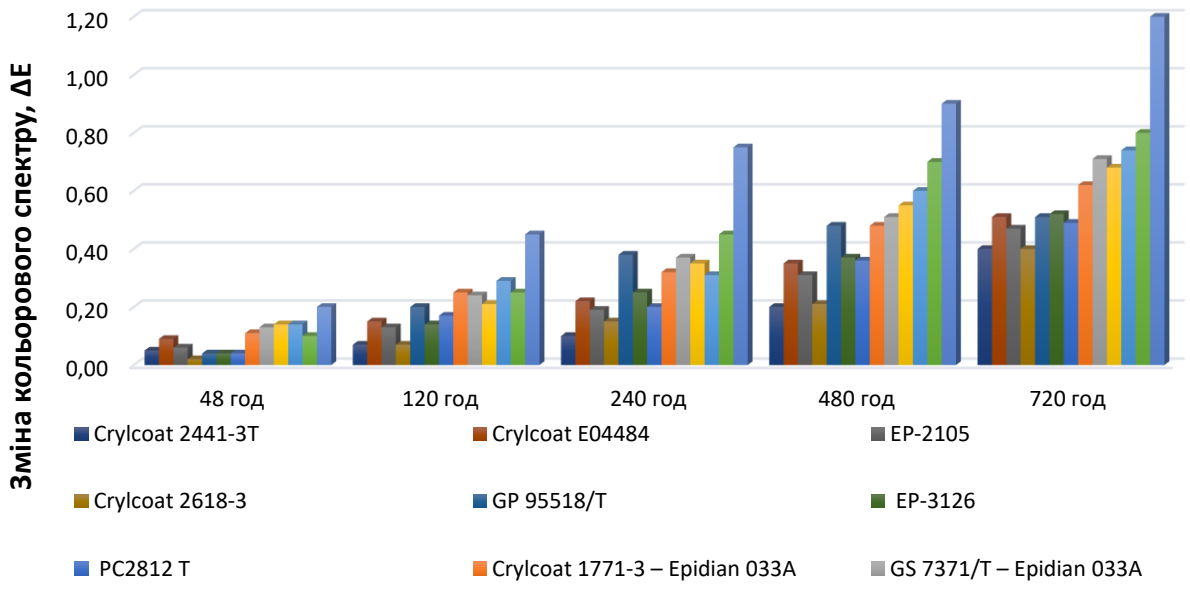


Рисунок 3.6 – Зміна кольорового спектру досліджуваних систем (згідно табл. 3.2) під дією сольового туману.

Втрата маси зразків. На рис. 3.7. наведено результати досліджень втрати маси зразків покриття при дії сольового туману залежно від типу плівкоутворювача та його характеристик, а також від виду затверджувача. Виявлено, що при використанні систем на основі поліефірних плівкоутворювачів та затверджувача TGIC показники втрати маси досліджуваних зразків при дії сольового туману протягом 720 годин знаходяться в діапазоні 0,18…0,32 % залежно від характеристик поліефірної смоли. Так, при використанні складу №1 (Crylcoat 2441-3T) втрата маси зразка після випробування становить 0,18 %, для складу №2 (Crylcoat E04484) втрата маси становить 0,14 %, для складу №3 (KHUA EP-2105) втрата маси становить 0,32 %. Різниця у втраті маси досліджуваних зразків пов’язано із зміною кислотного числа досліджуваних поліефірних плівкоутворювачів (табл. 3.1). При зменшенні числа кислотності плівкоутворювача втрата маси зразку при дії сольового туману зростає.

В той же час, аналогічна ситуація спостерігається і при використанні систем на основі поліефірних плівкоутворювачів та затверджувача HAA. Так, при використанні Crylcoat 2618-3 (кислотне число – 35) втрата маси зразка після випробування становить 0,16 %, при використані PC2812T (кислотне

число – 31) втрата маси зразка становить 0,25 %, при використані ЕР-2105 (кислотне число – 28) втрата маси становить 0,32 %.

За результатами досліджень гібридної системи виявлено, що дія комплексу смол поліефірна-епоксидна на формування властивостей покриттів є менш ефективною, порівняно з поліефірними – втрата маси зразків знаходиться в діапазоні від 0,25 % до 0,35 % після дії сольового туману протягом 720 годин, залежно від кислотного числа смол (табл. 3.1).

Слід зазначити, що найбільшу втрату маси зразка (0,55 %) при дії сольового туману протягом 720 годин, демонструє система на основі традиційного антикорозійного покриття, що свідчить про її низьку ефективність захисту від корозії порівняно із досліджуваними порошковими лакофарбовими системами.

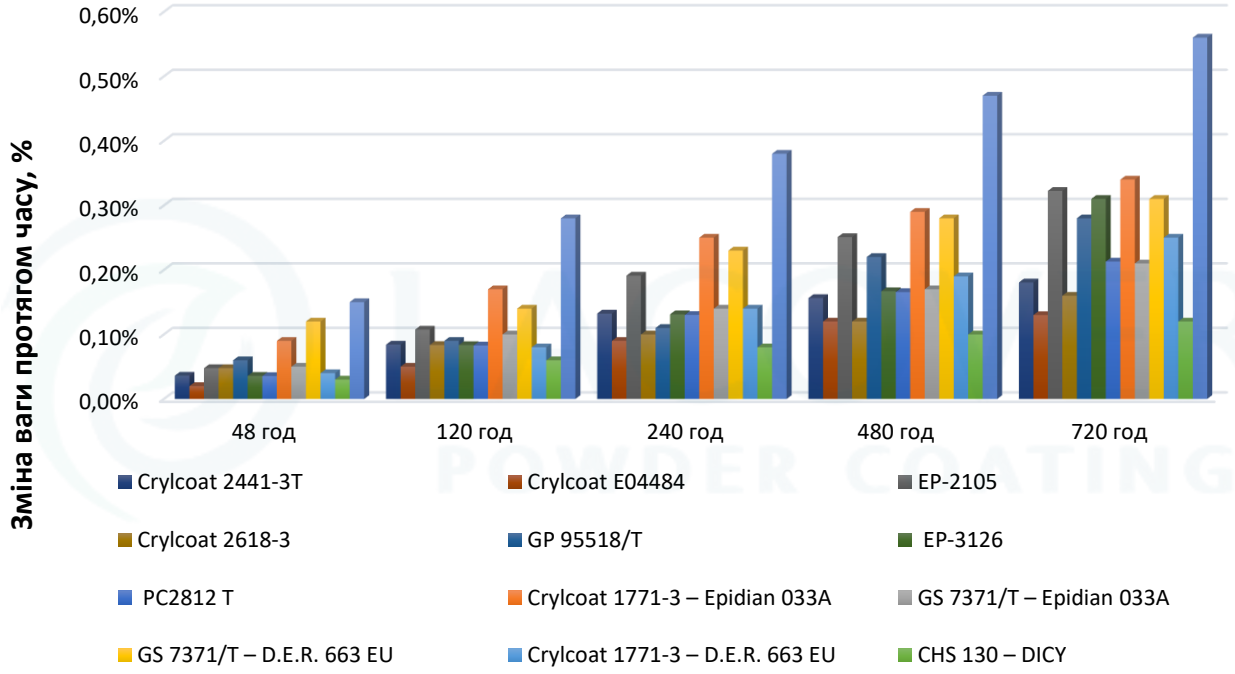


Рисунок 3.7 – Зміна маси зразків досліджуваних систем (згідно табл. 3.2) при дії сольового туману протягом 720 год.

Таким чином виявлено, що найбільшою стійкістю до зміни маси при дії сольового туману демонструє система порошкового покриття на основі поліефірного (Crylcoat E04484) плівкоутворювача, який характеризується найбільшим показником кислотного числа (39 мг КОН/г) серед досліджуваних плівкоутворювачів.

Міцність до зворотного удару. Показано, що міцність до зворотного удару всіх досліджуваних систем різко знижується при дії сольового туману (рис. 3.8). Найбільшим зниженням міцності до зворотного удару характеризується система на основі рідкого антикорозійного покриття (склад

№ 13), яка характеризується невисокою початковою міцністю до зворотного удару (20 см/кг), з подальшою її 100 % втратою вже через 240 год витримування при дії сольового туману, що проявляється у руйнуванні покриття та свідчить про неефективність вказаних систем в забезпеченні високої корозійної стійкості.

Серед порошкових покриттів найнижчі результати міцності до зворотного удару демонструють модельні системи на основі епоксидно-поліефірного плівкоутворювачів, що свідчить про їх низьку стійкість до дії сольового туману. Вже через 240 годин дії сольового туману міцність до зворотного удару покриттів знижується на 40…50 %. Через 720 годин дії сольового туману спостерігається руйнування порошкового покриття.

При використанні систем на основі поліефірних або епоксидного (контрольний склад) плівкоутворювачів, міцність до зворотного удару досліджуваних зразків при дії сольового туману також знижується (рис. 3.8). Найнижчим результатом характеризуються системи складів №3, № 5, № 6, № 10, № 11 (табл. 3.2) – через 720 годин дії сольового туману спостерігається руйнування порошкового покриття. Найвищі показники міцності до зворотного удару через 720 годин дії сольового туману демонструють склади № 1 (Crylcoat 2441-3T – TGIC), № 3 (Crylcoat 2618-3 – HAA) – міцність знижується на 40…60 %, що відповідає показникам контрольної системи на основі епоксидної смоли та характеризує їх, як найбільш стійкі до зворотного удару при дії агресивного середовища.

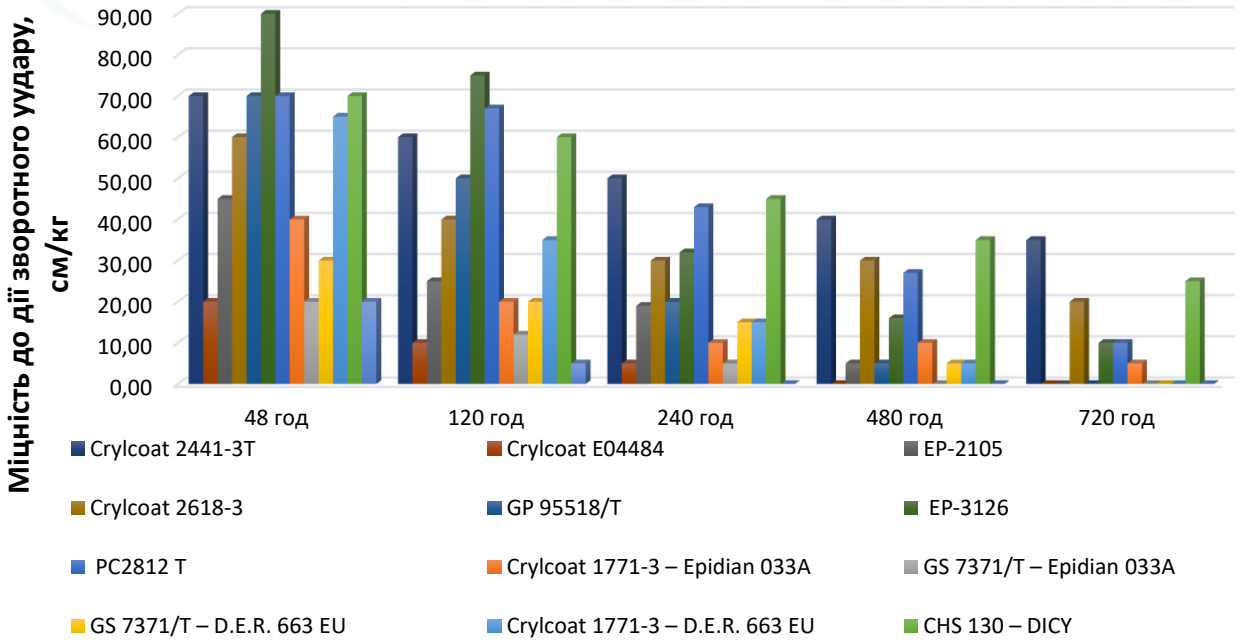


Рисунок 3.8 – Міцність до дії зворотного удару досліджуваних систем (згідно табл. 3.2) при дії сольового туману протягом 720 год.

Таким чином, за результатами досліджень виявлено, що корозійна стійкість покриттів на основі порошкових систем змінюється залежно від типу плівкоутворюючого компоненту, його характеристик, а також типу затверджувача. Так, використання гібридних систем для захисту від корозії при дії сольового туману протягом 720 годин є неефективним, що зумовлено суттєвим зменшенням маси зразків та 100 % втратою міцності покриття при дії зворотного удару.

Ефективність використання поліефірних систем при дії сольового туману залежить переважно від показника кислотного числа плівкоутворюючого компоненту. Так, при використанні систем на основі Crylcoat 2441-3 T – TGIC та Crylcoat 2618-3 – HAA (кислотне число – 34…35 мг КОН/г) забезпечується висока корозійна стійкість порошкового покриття при дії сольового туману, що проявляється в низькій втраті маси зразка на рівні 0,16…0,18 % та збережені міцності до зворотного удару при дії сольового туману протягом 720 годин. Однак, зі зменшенням кислотного числа плівкоутворювача стійкість покриття знижується – підвищується втрата маси зразків та різко знижується міцність до зворотного удару покриття при дії сольового туману. В той же час, використання системи на основі Crylcoat E04484– TGIC (число кислотності 39 мг КОН/г), сприяє зниженню втрат маси зразки до 0,14 % при дії сольового туману, однак не забезпечує високу, як початкову, так і кінцеву міцність покриття до зворотного удару. Це може бути пов’язано з тим, що збільшення кислотного числа плівкоутворювача призводить до підвищення корозійної стійкості покриття, однак зумовлює суттєве зниження його механічних властивостей.

В загальному, використання систем на основі поліефірних плівкоутворювачів із показником кислотного числа в діапазоні 35…39 (мг КОН/г), забезпечують отримання корозійної стійкості покриття при дії сольового туману протягом 720 год на рівні порошкової епоксидної системи, яка традиційно використовується для антикорозійного захисту металевих поверхонь.

3.3. Класифікація досліджуваних систем до категорій атмосферної корозійної агресивності.

Враховуючи те, що склад і ступінь корозійної агресивності навколишнього середовища встановлюється для конкретних об’єктів та споруд залежно від їх розміщень, мікрокліматичного району та характеру технологічних рішень, в роботі запропоновано класифікацію досліджуваних систем до категорій атмосферної корозійної агресивності згідно ДСТУ ISO

12944-2:2019, а також їх довговічність у відповідності до ДСТУ ISO 12944-1:2019.

За результатами досліджень встановлено (рис. 3.9., рис. 3.10), що використання контрольного складу на основі рідкої алкідної смоли призводить до отримання найбільшого показника відшарування покриття серед досліджуваних систем, що становить 22,1 мм, а також розширення корозії металу до 16,5 мм при дії сольового туману протягом 720 годин. При цьому досліджуваний зразок характеризується ступенем ржавіння Ri5 згідно ДСТУ ISO 4628-3:2015**,** що відповідає площі ржавіння 42…50 %. Аналіз отриманих результатів досліджень свідчить про те, що антикорозійне покриття на основі алкідної смоли відповідає класу категорії корозійної стійкості С1 (дуже низький) у відповідності до ДСТУ ISO 12944-2:2019, а також низькому класу довговічності (L) до 7 років згідно ДСТУ ISO 12944-1:2019 (табл. 3.4).

Використання контрольного складу на основі епоксидного плівкоутворювача та затверджувача DICY забезпечує отримання значень відшарування покриття до 4,78 мм та розширення корозії металу до 1,99 мм при дії сольового туману протягом 720 годин, що є суттєво нижчими показниками порівняно із рідкою алкідною системою (рис. 3.9., рис. 3.10). Ступінь ржавіння досліджуваної системи відповідає класу Ri1, що відповідає площі ржавіння 0,05 %. Категорія корозійної стійкості порошкових епоксидних систем відповідає класу **С3 (середній)** при забезпечені високого класу довговічності (H) від 15 до 25 років. Так, як дана система покриттів чутлива до ультрафіолетових променів, прикладами типового середовища (всередині приміщень) де можуть експлуатуватись покриття є хімічні заводи, внутрішні плавальні басейни (згідно ДСТУ ISO 12944-2:2019).

Використання поліефірних порошкових системи сприяє суттєвому зменшенню відшарування покриття, ступеня ржавіння та ширини корозії металу порівняно з рідкою системою. Однак в порівнянні з порошковою епоксидною системою ефективність їх дії залежить від показника кислотного числа плівкоутворюючого компоненту, а також типу затверджувача. Так, використання систем на основі поліефірного плівкоутворювача у вигляді Crylcoat E04484 (39 мг КОН/г) та затверджувача TGIC забезпечує отримання показника ширини відшарування покриття на рівні 3,72 мм та розширення корозії металу до 1,4 мм при дії сольового туману протягом 720 годин, що є нижчими показниками порівняно з порошковим контрольним складом. Ступінь ржавіння досліджуваної системи відповідає класу Ri1, що відповідає площі ржавіння 0,05 %. Категорія корозійної стійкості відповідає класу **С4 (висока)** при забезпечені високого класу довговічності (H) від 15 до 25 років. Прикладами типового середовища (згідно ДСТУ ISO 12944-2:2019) де можуть

експлуатуватись отримані покриття є промислові райони та прибережні райони з помірною солоністю. Основним недоліком використання вказаної системи є забезпечення низьких фізико-механічних властивостей покриття (згідно розділу 3.1).

Слід зазначити, що використання поліефірної системи на основі плівкоутворювача у вигляді Crylcoat 2441-3 (34 мг КОН/г) призводить до підвищення відшарування покриття (4,63 мм) та розширення ширини корозії металу (1,68 мм), що на 29,7 % та 19,6 %, більше порівняно з системою на основі Crylcoat E04484**.** Це пов'язано зі зменшенням кислотного числа плівкоутворювача, що в свою чергу призводить до зниження корозійної стійкості покриття. Ступінь ржавіння досліджуваної модельної системи відповідає класу Ri1, що відповідає площі ржавіння 0,05 %. Категорія корозійної стійкості відповідає класу **С3 (середній)** при забезпечені високого класу довговічності (Н) від 15 до 25 років. Прикладами типового середовища (згідно ДСТУ ISO 12944-2:2019) де можуть експлуатуватись отримані покриття є міська та промислова атмосфера, помірне забруднення діоксидом сірки, прибережні райони з низькою солоністю.

Використанням поліефірного плівкоутворювача у вигляді KHUA EP-2105, що характеризується нижчим кислотним числом (30 мг КОН/г) порівняно з вищевказаними плівкоутворювачами, призводить до збільшення відшарування покриття до 5,61 мм та розширення ширини корозії металу до 1,95 мм, що підтверджує вплив кислотного числа на корозійну стійкість покриття. Ступінь ржавіння досліджуваної системи відповідає класу Ri1, що відповідає площі ржавіння 0,05 %. Категорія корозійної стійкості відповідає класу **С3 (середній)** при забезпечені середнього класу довговічності (М) від 7 до 15 років.

Аналогічна закономірність спостерігається і при використанні систем на основі поліефірних смол та затверджувача HAA – зменшення кислотного числа плівкоутворювача призводить до зниження корозійної стійкості покриття (рис. 3.9., рис. 3.10). Так, використання систем на основі поліефірного плівкоутворювача у вигляді Crylcoat 2618-3 (35 мг КОН/г) забезпечує отримання показника ширини відшарування покриття на рівні 4,57 мм та розширення корозії металу до 1,72 мм при дії сольового туману протягом 720 годин. Ступінь ржавіння досліджуваної системи відповідає класу Ri1, що відповідає площі ржавіння 0,05 %. Категорія корозійної стійкості відповідає класу **С3 (середній)** при забезпечені високого класу довговічності (Н) від 15 до 25 років. Однак, використання поліефірної системи на основі плівкоутворювача у вигляді EP-3126 із меншим кислотним числом (28 мг КОН/г) призводить до підвищення відшарування покриття (6,57 мм) та

розширення ширини корозії металу (2,13 мм), що на 35,3 % та 24,1 %, відповідно, більше порівняно з системою на основі Crylcoat 2618-3**.** Категорія корозійної стійкості відповідає класу **С3 (середній)** при забезпечені середнього класу довговічності (М) від 7 до 15 років.

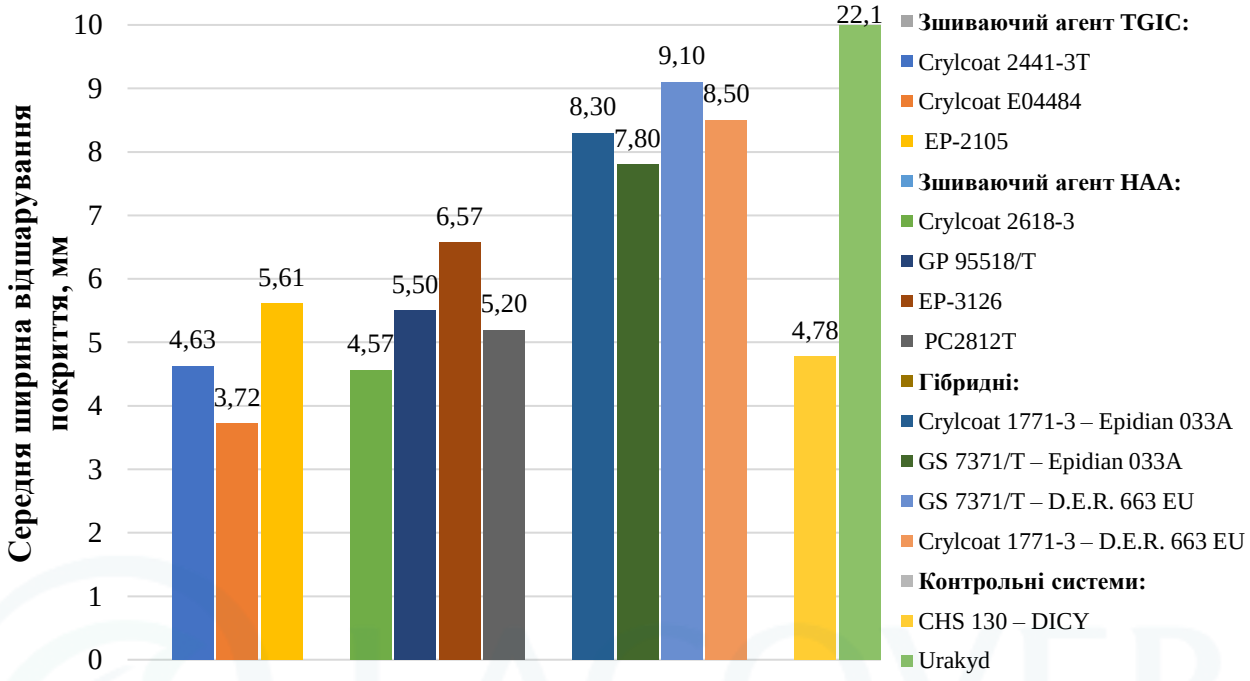


Рисунок 3.9 – Середня ширина відшарування покриття на основі досліджуваних систем (згідно табл. 3.2.) при дії сольового туману протягом 720 год.

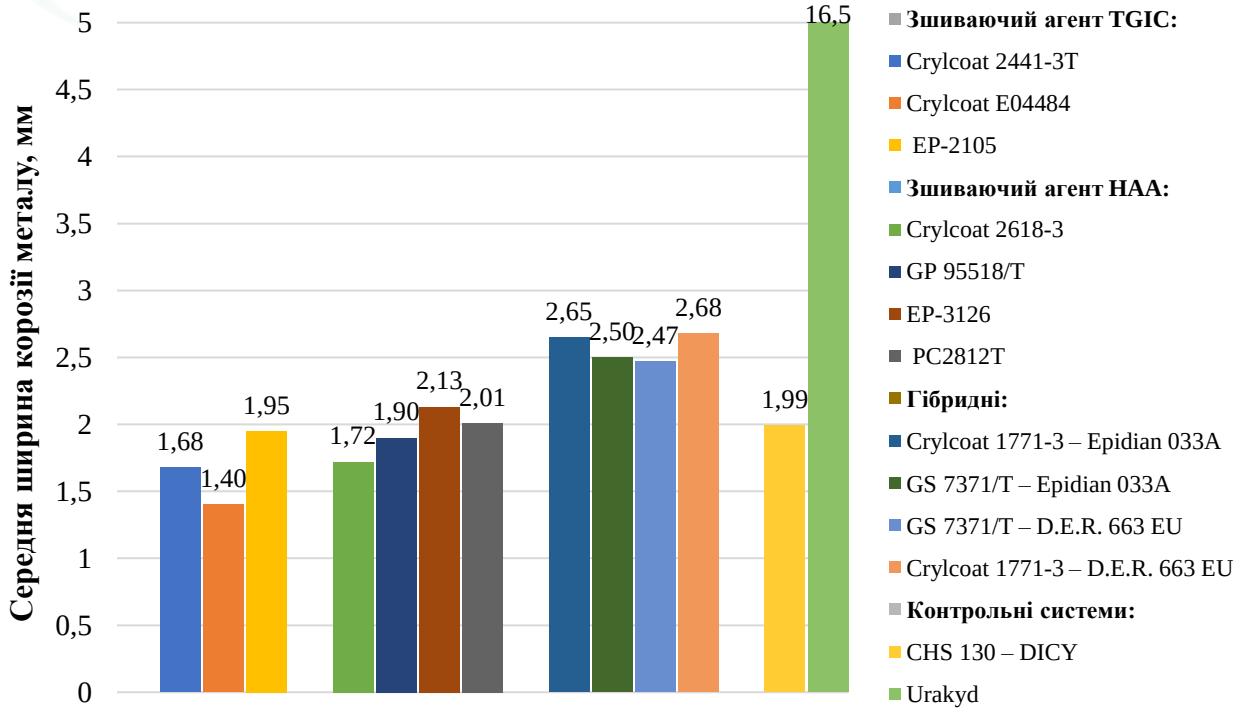


Рисунок 3.10 – Середня ширина корозії металу при використанні досліджуваних систем (згідно табл. 3.2) при дії сольового туману протягом 720 год.

Серед порошкових покриттів найнижчі результати корозійної стійкості демонструють системи на основі епоксидно-поліефірного плівкоутворювачів (рис. 3.9., рис. 3.10). Категорія корозійної стійкості досліджуваних систем відповідає класу **С2 (низький)** при забезпечені класу довговічності (М) від 7 до 15 років. Прикладами типового середовища (згідно ДСТУ ISO 12944-2:2019) де можуть експлуатуватись отримані покриття є атмосфери з низьким рівнем забруднення – переважно сільські райони.

Аналіз результатів досліджень (табл. 3.4) свідчать про те, що згідно класифікації категорій корозійної стійкості використання поліефірних плівкоутворювачів із числом кислотності 34…39 забезпечують отримання вищої корозійної стійкості покриття порівняно з традиційними системами на основі рідкої акрилової смоли та порошкової епоксидної смоли, що, в свою чергу дає підставу розглядати такі системи як альтернативу антикорозійному захисту будівельних металевих виробів та конструкцій. Так, традиційне рідке антикорозійне покриття на основі алкідної смоли відповідає класу категорії корозійної стійкості **С1** та низькому класу довговічності (L) до 7 років, в той час як традиційне порошкове антикорозійне покриття на основі епоксидної смоли відповідає класу категорії корозійної стійкості **С3** та класу довговічності (Н) від 15 до 25 років. Використання поліефірних порошкових систем відповідає класу категорії корозійної стійкості **С3…4** та класу довговічності (Н) від 15 до 25 років.

Таблиця 3.4 – Класифікація досліджуваних систем до категорій атмосферної корозійної агресивності

Найменування	Корозійна категорія (за ДСТУ ISO 12944-2)	Дія нейтралного сольового туману, год	Довговіч-ність (за ДСТУ ISO 12944-1)	Корозія від надрізу після сольового тесту, мм	Ступінь ржавіння (за ДСТУ ISO 4628-3)
Поліефірні системи (TGIC)					
Crylcoat 2441-3T	C3	480	Висока	1,68	Ri1
Crylcoat E04484	C4	720	Висока	1,4	Ri1
KHUA EP-2105	C2	240	Середня	1,95	Ri1
Поліефірні системи (HAA)					
Ciech GP 9518/T	C2	240	Висока	1,9	Ri1
Crylcoat 2618-3	C3	480	Висока	1,72	Ri1
KHUA EP-3126	C3	120	Низька	2,13	Ri1

Продовження таблиці 3.4.					
Alymers PC2812	C2	240	Висока	2,01	Ri1
Епоксидно-поліефірні системи (Гібридні)					
Crylcoat 1771-3 - Epidian 033A	C2	120	Середня	2,65	Ri1
GS 7371/T - Epidian 033A	C2	120	Середня	2,5	Ri1
GS 7371/T - D.E.R.663 EU	C2	120	Середня	2,47	Ri1
Crylcoat 1771-3 - D.E.R.663 EU	C2	120	Середня	2,68	Ri1
Порошкова епоксидна система (Контрольний склад)					
CHS 130 - DICY	C4	720	Висока	1,99	Ri1
Рідка алкідна система (Контрольний склад)					
Urakyd	C1	48	Ниизька	16,5	Ri5

3.4. Фізико-хімічні процеси в системі «покриття – метал»

Для пояснення причин формування властивостей наведених досліджених систем та розкриття електро-фізико-хімічних процесів в системі «метал – покриття» виконано аналіз електрохімічної поведінки зразків при зануренні в розчин електроліту за допомогою електрохімічної імпедансної спектроскопії (ЕІС), а також аналіз морфології поверхні за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ).

Важливим фактором, який визначає сукупність фізико-механічних та експлуатаційних властивостей систем покриттів, в тому числі і електропровідності до електролітів, є їх структура. При цьому електропровідність покриттів залежить як від молекулярної, так і від просторової структури систем полімерів. Використання ЕІС є одним із ефективних методів визначення структури і електрофізичних характеристик досліджуваних систем покриттів, що сприяє прогнозуванню корозійної стійкості покриттів. При цьому даним метод інформує про стан і властивості міжфазної поверхні полімер-метал.

Основна роль ЕІС полягає у наданні інформації про визначення початку та розвитку процесу корозії у розчинах електролітів [265]. На рис. 3.11 наведено еквівалентну схему, яка використовується для моделювання електрохімічної поведінки зразків при зануренні в розчин електроліту, шляхом перенесення електричного заряду в системі «метал – покриття» з подальшим визначенням електрохімічного імпедансу покриття, де R_s являє собою опір

розчину, R_p – опір пор покриття, C_c – ємність опору покриття, R_{ct} – опір передачі заряду та C_{dl} – ємнісний опір.

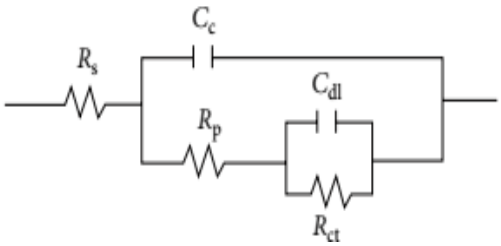


Рисунок 3.11 – Електрична еквівалентна схема, що використовується для моделювання електрохімічної поведінки зразків під час занурення у 5 % мас NaCl

Електрохімічний імпеданс – опір електрохімічної системи до змінного струму, що протікає через неї, якщо до системи прикладена змінна напруга, що змінюється по гармонійному закону і має амплітуду, та через яку йде струм.

Опір діелектриків, зокрема полімерних покриттів, зменшується зі збільшенням частоти прикладеного струму, що пов'язано зі зростанням діелектричних втрат внаслідок дипольної поляризації [266]. Отже, покриття, що має високі бар'єрні властивості, повинно зберігати істотну залежність активного опору від частоти. Електричний опір покриття також знижується під впливом сорбції полімерним шаром корозійного середовища та утворенням в ньому мікропор, а його частотна залежність стає менш вираженою. Після формування у покритті наскрізних дефектів його опір практично перестає залежати від частоти струму і виміряне на приладі значення опору складається з опору корозійного середовища, опору електроліту в порах покриття та опору переносу заряду на поверхні металу в місцях дефектів.

В загальному, електрохімічний імпеданс щільної, бездефектної системи покриття на поверхні металу характеризується імпедансним ємнісним опором, який має вигляд похилої прямої згідно (рис. 3.12, а), де Zd - дифузний імпеданс Варбурга (горизонтальна), Z – імпедансний ємнісний опір покриття (вертикальна) [267]. При подальшому впливі корозійного середовища на систему покриття, дефекти або низька його щільність створюють шляхи іонної провідності, які можуть проникати до металевої підкладки. Опір цих шляхів поступово знижується за рахунок деградації покриття, що в свою чергу призводить до зміни похилої прямої імпедансного ємнісного опору, наприклад: проникнення H_2O, катіонів та аніонів призводить до появи на графіку високочастотної дуги (рис.3.12, б); при утворенні катодних і анодних

ділянок з'являється низькочастотна дуга (рис.3.12, в); при протіканні електрохімічних реакцій з'являється пряма ділянка з кутом нахилу 45 ° і т.д (рис.3.12, г).

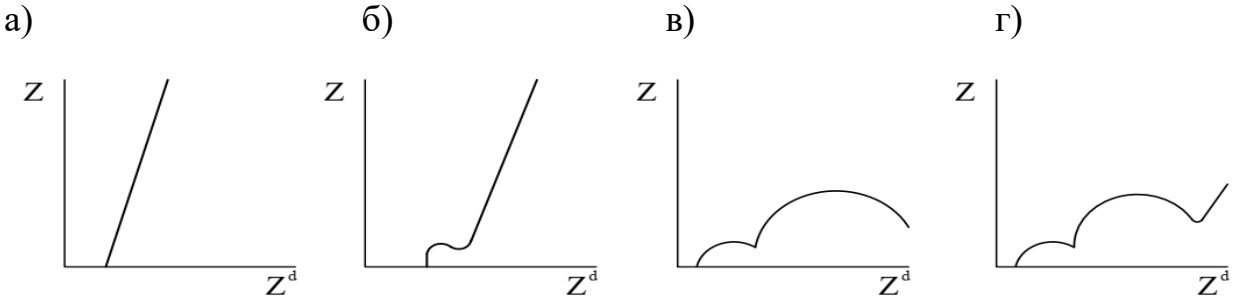


Рисунок 3.12 – Імпеданс системи покриттів на різних стадіях деградації.

Вимірювання імпедансу досліджуваних систем порошкових покриттів проводилось при зануренні зразків в 5 % за мас. розчину NaCl протягом 1, 30, 60 і 90 днів згідно з методикою [265]. На рис. 3.13 представлено графіки, які відображають зміну імпедансного опору систем в різні періоди часу.

За результатами досліджень виявлено (рис. 3.13), що зі збільшенням часу перебування зразків в розчині NaCl, імпеданс досліджуваних систем покриття зменшується, що пов'язано з проникненням води та корозійних іонів через пори покриття, а також збільшення їх провідності, що в свою чергу призводить до зниження корозійної стійкості покриття [268]. При цьому імпеданс досліджуваних систем покриття змінюється залежно від виду плівкоутворювача, та типу затверджувача. Так, використання системи на основі поліефірного плівкоутворювача у вигляді Crylcoat 2618-3 та затверджувача HAA, забезпечує, одні з найбільших значень імпедансного опору покриття серед досліджуваних систем, що підтверджує їх найвищу корозійну стійкість. В свою чергу використання контрольної порошкової системи на основі епоксидного плівкоутворювача призводить до появи на графіку високочастотної дуги (рис. 3.13, б) вже після 60 діб витримування, що обумовлено проникненню розчину електроліту в порах покриття, зменшенню значень імпедансу та, відповідно, зниженню корозійної стійкості покриття.

Використання системи «поліефірно-епоксидний плівкоутворювач» також призводить до суттєвого зменшення значень імпедансного опору порівняно із поліефірної та епоксидною системами, що обумовлено високою пористістю та швидким проникнення електроліту в покриття. Дифузія електроліту і корозійних іонів в покриття є передумовою для початку корозії підкладки (рис. 3.13). З плином часу дифузія електроліту збільшується, що в кінцевому підсумку призводить до руйнування захисного покриття.

Слід зазначити, що найбільше зниження імпедансу покриття спостерігається при використанні традиційної рідкої антикорозійної системи. В процесі випробувань на графіку з'являються високочастотна і низькочастотна дуги, обумовлені високою провідністю в порах покриття і електрохімічною реакцією під покриттям (рис. 3.13), що в свою чергу призведе до суттєвого зниження корозійної стійкості покриття. Тому збільшення кількості пор і шляхів проникнення електроліту в системі покриття призводить до пришвидшення перенесення корозійних іонів, що, у свою чергу, призводить до зниження імпендансу та, відповідно, зниження корозійної стійкості в системі «метал – покриття».

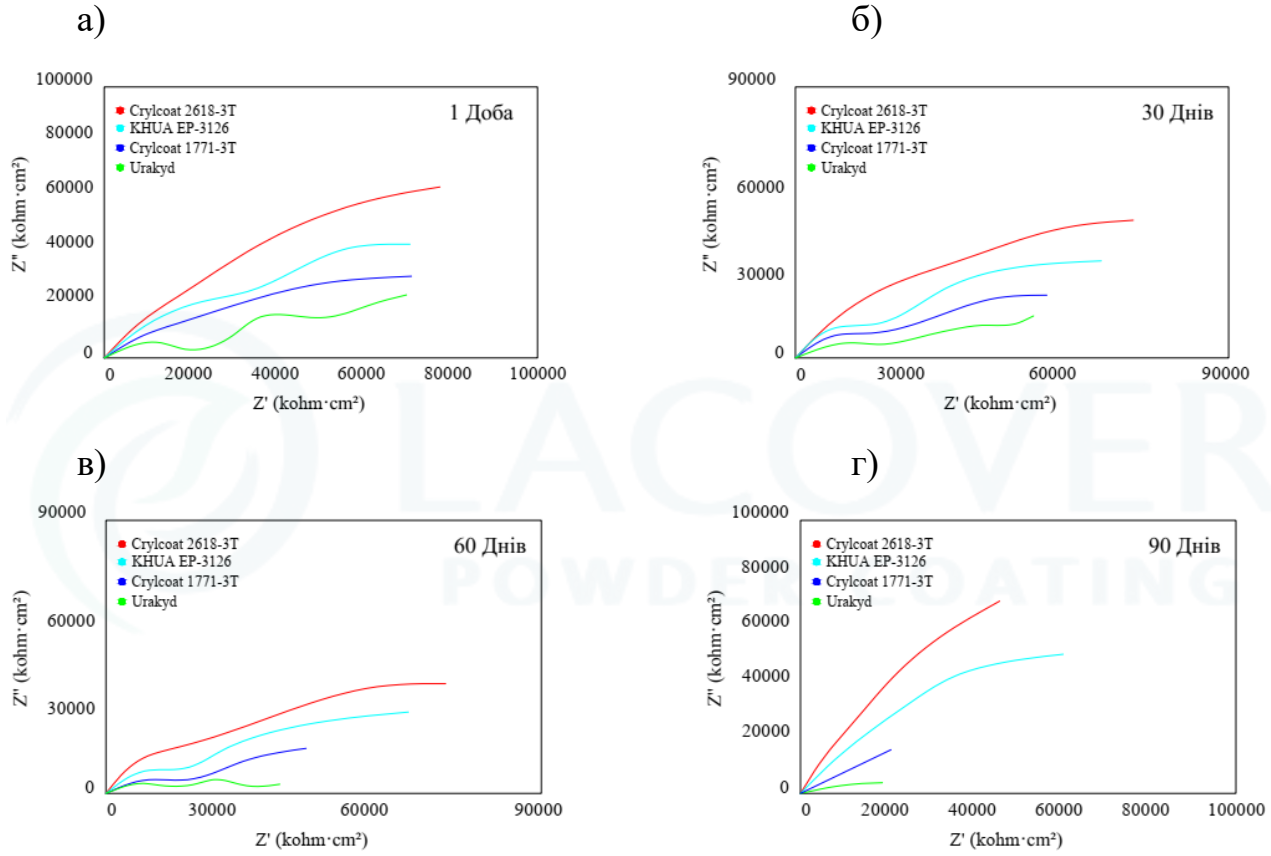


Рисунок 3.13 – Зміна іменданcного опору досліджуваних систем протягом, діб: а) 1; б) 30; в) 60; г) 90.

Пояснення корозійної стійкості зразків досліджуваних систем покриттів оцінювали також за допомогою Rp, який представляє опір пор покриття до проходження електроліту [269…271]. Зниження значення Rp можна пояснити проникненням електроліту через пори та дефекти покриття. Значення Rp пропорційне глибині пор і обернено пропорційне пористості покриття. Параметри вимірювання ЕІС наведено в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – Параметри вимірювання ЕІС досліджуваних систем покриття

Найменування	Тривалість випробування, діб	**Rp** (Ωcm^2)	**Cedl** (F/cm^2)	**Rct** (Ωcm^2)
Crylcoat 2618-3 -НАА	1	7506000	9.1 E-7	8.0 E7
Crylcoat 2618-3 -НАА	30	6950000	8.7 E-7	7.8 E7
	60	3575000	6.6 E-7	6.1 E7
	90	2933000	7.3 E-7	5.2 E7
Crylcoat 1771 – Epidian 033A	1	4210000	5.7 E-7	6,1 E7
	30	3972000	5.1 E-7	5,9 E7
	60	2134000	4.0 E-7	4.3 E7
	90	375000	3.9 E-6	2.0 E7
Порошкова епоксидна система (контрольний склад)	1	5508000	6.2 E-7	6.8 E7
	30	4404000	5.6 E-7	6.2 E7
	60	2283000	4.4 E-7	4.8 E7
	90	186000	4.0 E-6	2.3 E7
Рідка алкідна система (контрольний склад)	1	3450000	4.8 E-7	3.2 E7
	30	2623000	4.2 E-7	2.7 E7
	60	1451000	3.7 E-7	2.1 E7
	90	41000	3.2 E-6	0.8 E7

В загальному, значення опору пор систем покриття (Rp) і опору переносу заряду Rct є показниками бар'єрних і пасивуючих властивостей досліджуваних систем. Чим вище ці значення, тим система покриття надійніше захищає метал від корозії.

На рисунку 3.14. показано зміну значень опору пор систем покриття до проходження електроліту. Виявлено, що в перші години випробувань спостерігається різке зниження Rp систем покриттів за рахунок заповнення об'єму пор електролітом, потім Rp стабілізується і знижується повільно за рахунок поступової деградації покриття.

В загальному, опір пор системи з використанням поліефірного плівкоутворювача та затверджувача у вигляді НАА при зануренні в електроліт є вищим в порівнянні з контрольними системами на основі алкідного та епоксидного плівкоутворювачів, що характеризує високі бар’єрні властивості поліефірної системи покриття та, відповідно, забезпечує її високу корозійну стійкість. Величина опору пор поліефірної системи покриття є приблизно в 3…10 разів вище у порівнянні контрольними системами.

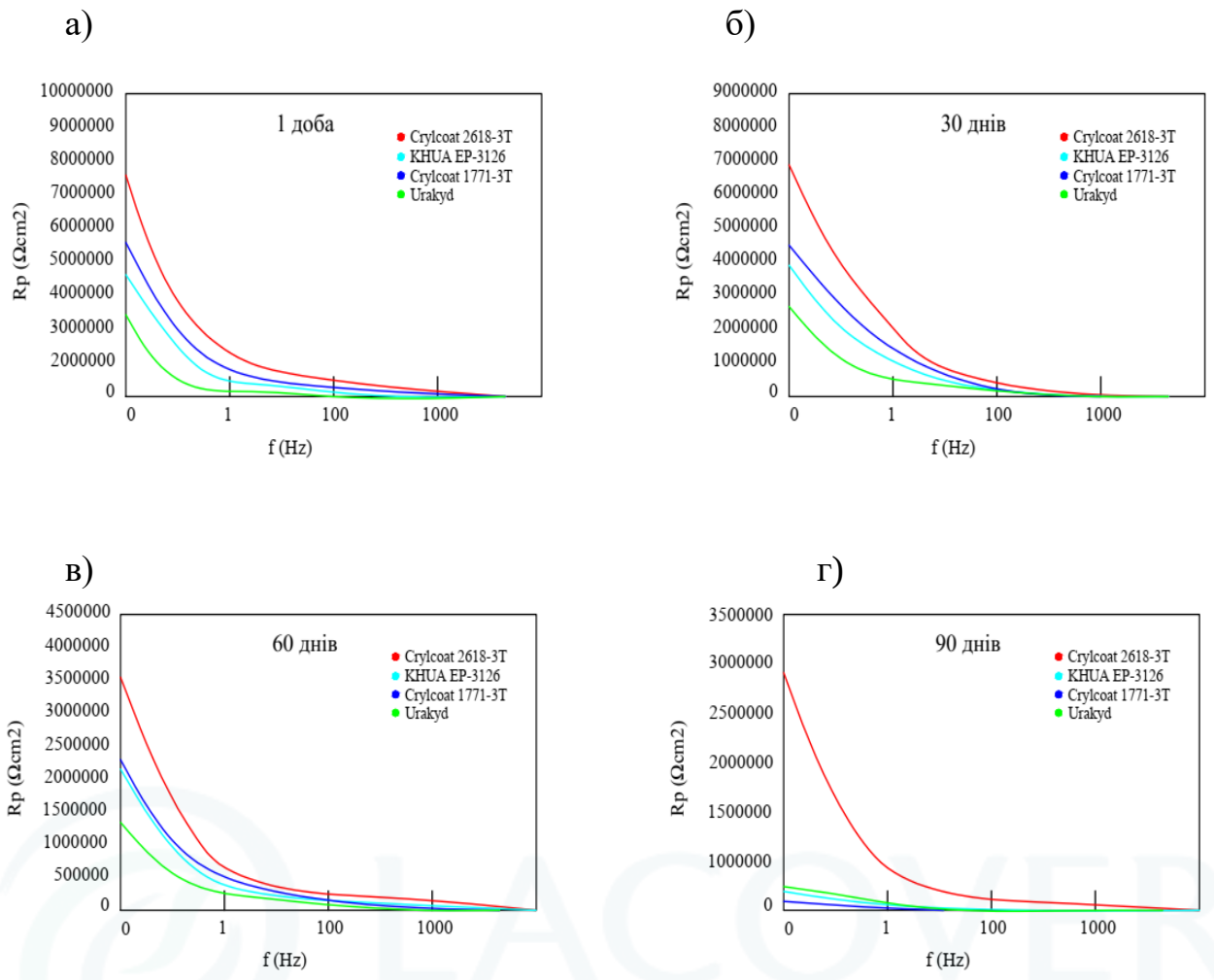
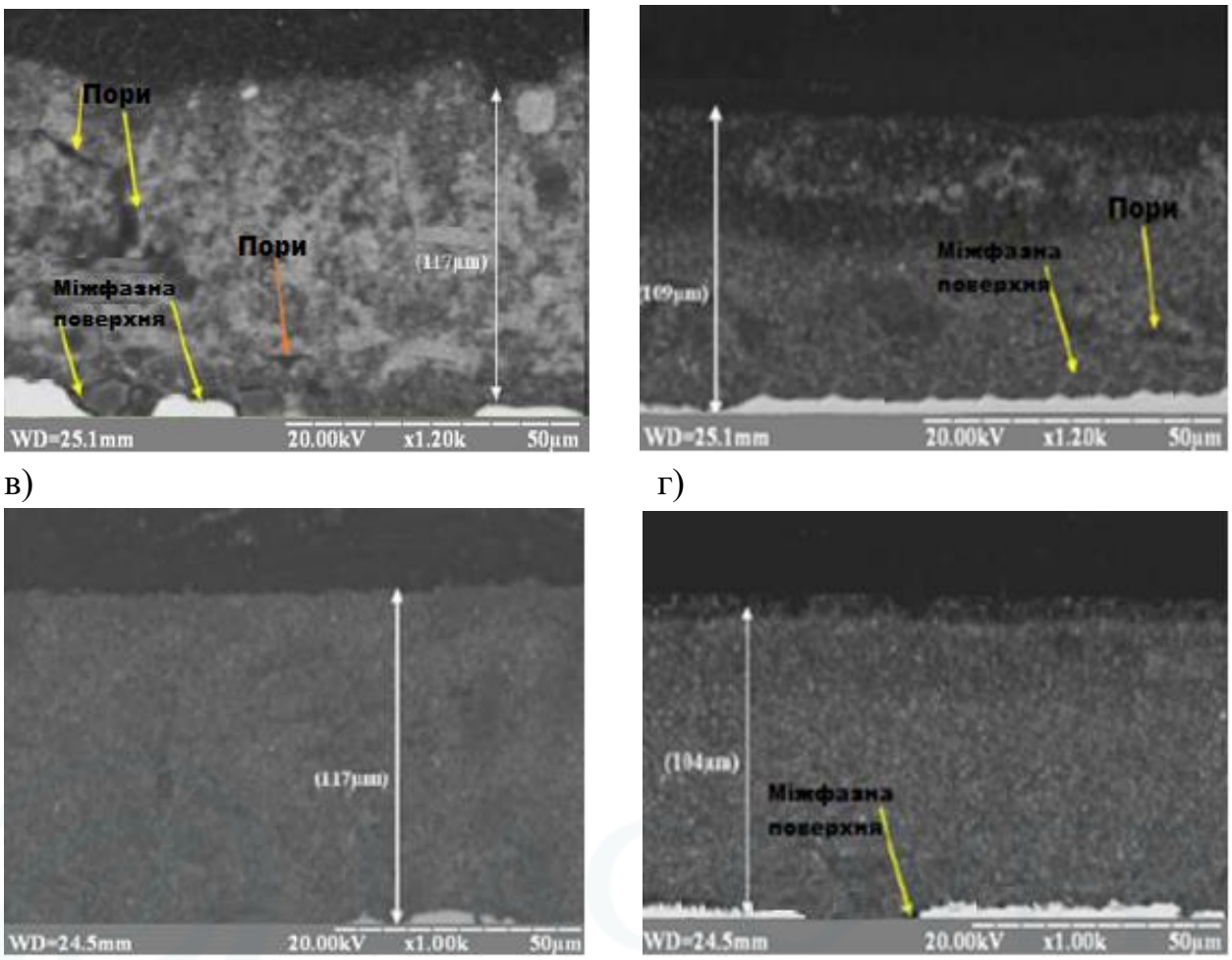


Рисунок 3.14 – Опір пор досліджуваних систем покриттів при зануренні в електроліт протягом, діб: а) 1; б) 30; в) 60; г) 90.

Таким чином за результатами досліджень встановлено, що система покриття з використанням поліефірного плівкоутворювача та затверджувача у вигляді НАА забезпечує, одні з найбільших значень імпедансного опору, а також опору пор системи покриття до проходження електроліту серед досліджуваних систем, що зумовлено більш щільною структурою покриття порівняно із контрольними системами та зниженням швидкості проникнення електроліту в системі «метал – покриття», що відповідно сприяє отриманню високої корозійної стійкості матеріалу.

Результати досліджень електрохімічної імпедансної спектроскопії підтверджуються морфологією поверхні зразків (рис. 3.15, рис. 3.16). На рис. 3.15. наведено мікрофотографії поперечного перерізу досліджуваних систем покриттів. Товщина нанесеного покриття становить близько 100 ± 10 мкм, що підтверджується мікрофотографіями поперечного перерізу.

а) б)



в) г)

Рисунок 3.15 – Мікрофотографія поперечного перерізу досліджуваних зразків в системі «метал – покриття»: а) рідка алкідна система; б) поліефірно-епоксидний плівкоутворювачі (Crylcoat 1771 – Epidian 033A); в) поліефірний плівкоутворювач (Crylcoat 2618-3) – HAA; г) порошкова епоксидна система.

За результатами досліджень виявлено, що в структурі рідкої алкідної системи спостерігаються явні тріщини і дефекти (рис. 3.15, а), що в свою чергу впливає на отримання низьких показників імпедансного опору та відповідно, знижує захисні властивості матеріалу. На противагу до рідкої системи, в структурі порошкової системи покриття на основі «поліефірно-епоксидного плівкоутворювачів» спостерігається суттєве зменшення пористості та відсутні явні тріщини, що, відповідно, сприяє підвищенню захисних властивостей матеріалу. Крім того, межа розділу «покриття – метал» в порошкових системах характеризується вищою якістю порівняно з рідким покриттям (рис. 3.15), що може бути пов'язано з високим рівнем зшивання плівкоутворювачів під час затвердіння і заповненням вільних просторів на межі поділу [271].

Найбільшою щільністю характеризується система на основі «поліефірний плівкоутворювач (Crylcoat 2618-3) – HAA», структура є однорідною та

щільною, в якій відсутні явні пори, тріщини і дефекти (рис. 3.15, в), що сприяє отриманню високих показників імпендансного опору та, відповідно, забезпечує високу корозійну стійкість покриття. В той же час, використання контрольного складу на основі епоксидно-поліефірного плівкоутворювачів призводить до збільшення пористості покриття порівняно з поліефірною системою (рис. 3.15, г), що, призводить до зниження показників імпендансного опору та, відповідно, погіршує захисні властивості матеріалу.

Мікрофотографії поверхні досліджуваних систем покриттів наведено на рис. 3.16. Як показано (рис. 3.16, а), на поверхні алкідної системи покриття спостерігається велика кількість пор із середнім розміром 1,2 мкм, що призводить до отримання низького опору пор систем покриття до проходження електроліту та, відповідно, погіршує його захисні властивості.

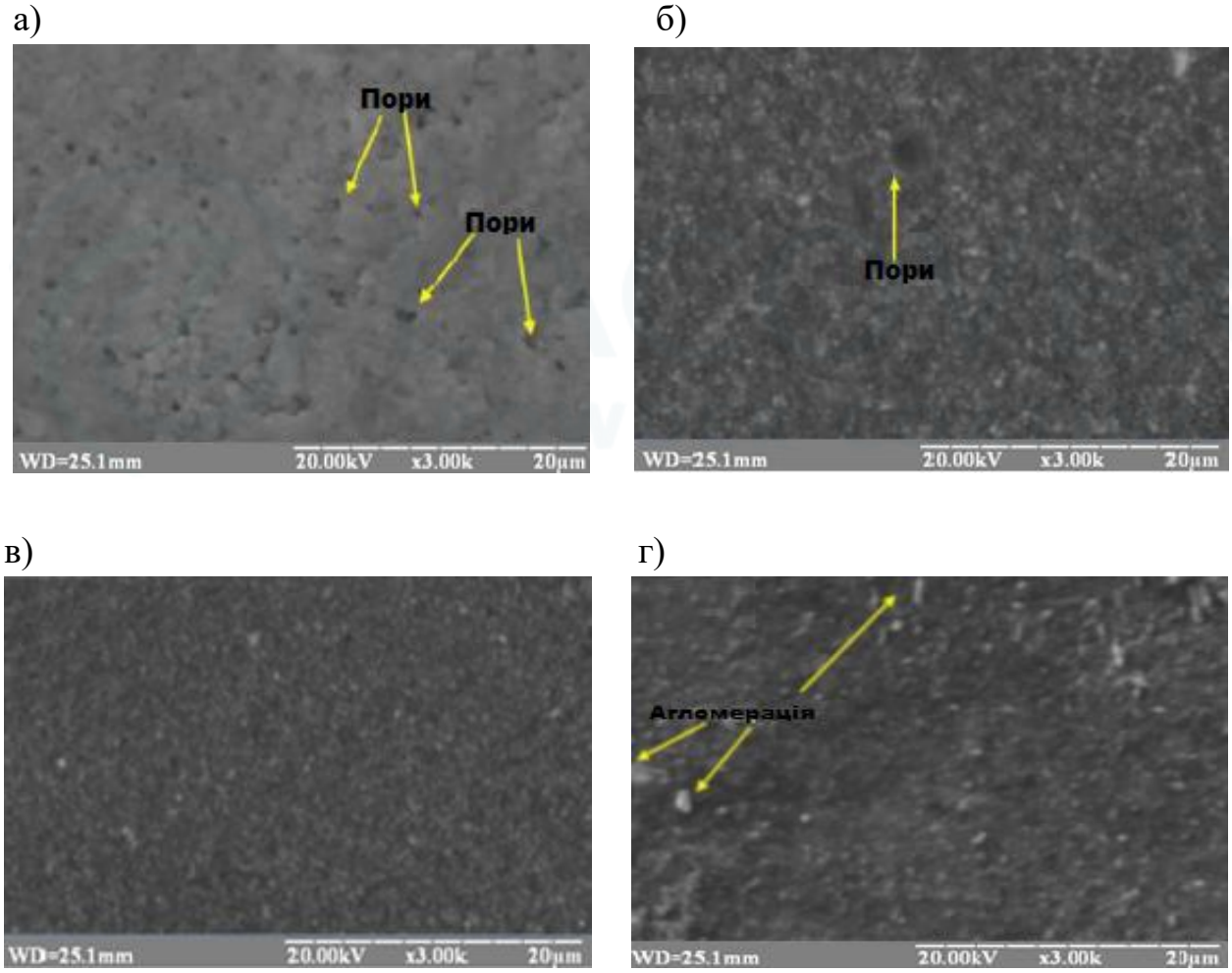


Рисунок 3.16 – Мікрофотографії поверхні та ЕРС досліджуваних систем: а) рідка алкідна система; б) поліефірно-епоксидний плівкоут-ворювачі (Crylcoat 1771 – Epidian 033A); в) поліефірний плівкоутворювач (Crylcoat 2618-3) – НАА; г) порошкова епоксидна система.

В той же час, при використанні порошкових систем, рівень пор покриття суттєво знижується. Так, система покриття на основі «поліефірно-епоксидного плівкоутворювачів» характеризується наявністю пор із середнім розміром 0,8 мм, що є нижчим показником порівняно із алкідною системою та, відповідно, сприяє підвищенню опору пор систем покриття до проходження електроліту із підвищенням захисних властивостей матеріалу. Найбільшою щільністю поверхні характеризується система «поліефірний плівкоутворювач (Crylcoat 2618-3) – НАА», поверхня покриття є щільною та не має чітких пор або дефектів порівняно із контрольною системою на основі епоксидного плівкоутворювача (рис. 3.16., в), що сприяє отриманню високого опору пор систем покриття до проходження електроліту, та відповідно, забезпечує високу корозійну стійкість матеріалу.

3.5. Особливості формування структури і властивостей порошкових покриттів з використанням наповнювачів різної хімічної природи.

При створенні порошкових лакофарбових матеріалів для ефективного антикорозійного захисту будівельних металевих виробів і конструкцій необхідно враховувати характеристики не тільки самої полімерної матриці, але і наповнювачів. Існує велика різноманітність наповнювачів залежно від їх хімічної природи, форми, дисперсності, що викликає великий інтерес в дослідженні їх впливу на формування властивостей полімерних порошкових систем. При цьому однією з найбільш перспективних груп наповнювачів, що можуть бути використані для ефективного наповнення порошкових систем є гідроксиди та силікати, які ефективно поєднують в собі переваги морфології, поверхневої активності, можливості реакційної здатності функціональних груп з термотвердіючими олігомерами, що дасть можливість підвищити антикорозійні властивості покриття. Особливо, це стосується силікатних наповнювачів Українського виробництва, так, як всі компоненти для виготовлення порошкової фарби імпортуються з-за кордону.

При проведені досліджень в якості полімерної матриці використано систему «плівкоутворювач Crylcoat 2618-3 – затверджувач НАА», яка характеризується високими фізико-механічними та експлуатаційними характеристик (згідно розділу 3.1…3.3).

Для виявлення закономірностей впливу наповнювачів різної хімічної природи, форми та дисперсності на формування властивостей покриття обрано наступні: 1 – **солі** у вигляді *сульфату барію ($BaSO_4$)* та крейди ($CaCO_3$); 2 – **оксиди** у вигляді *мікрокремнезему №1 (SiO_2), мікрокремнезему № 2 (SiO_2)*, оксиду цинку (*ZnO)*; 3 – **гідроксид** у вигляді *гідроксиду алюмінію*

($Al(OH)_3$*);* 4 – **силікати** у вигляді *метакаоліну (*$Al_2O_3*2SiO_2$*), воластоніту (*$CaO•SiO_2•nH_2O$*), тальку (*$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$*).* Загальна характеристика досліджуваних наповнювачів наведено в табл. 3.6. В якості контрольного складу було використано систему порошкового покриття, що вміщує сульфат барію, який є традиційним наповнювачем для отримання порошкового лакофарбового матеріалу.

Таблиця 3.6 – Характеристики наповнювачів

Наповнювач	**Характеристика**				
	pH число	Маслоємність, гр./100гр.	Вологість, %	Середній розмір частин, мкм	Кристалічна форма наповнювача
$BaSO_4$	7,86	16,1	0,074	1,87	кубічна
$Al(OH)_3$	6,7	19,4	0,042	16,43	сферична
SiO_2 №1	6,9	27,3	0,15	2,92	сферична
SiO_2 №2	6,8	25,1	0,12	15,2	сферична
$CaO•SiO_2•nH_2O$	8,2	38,4	0,1	14,02	волокниста
$CaCO_3$	8,6	17,2	0,21	5,47	кубічна
ZnO	8,4	31,2	0,062	2,32	кубічна
$Al_2O_3*2SiO_2$	7,1	32,1	0,01	13,2	пластинчаста
$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	8	36	0,3	18,35	Пластинчаста

Склад досліджуваних порошкових матеріалів залежно від хімічної природи наповнювач прийнято наступним: «Crylcoat 2618-3 – 57 %, НАА – 3%, наповнювач – 40 %».

За результатами досліджень виявлено, що зміна хімічної природи, форми та дисперсності частинок (середнього розміру) наповнювача, а також його маслоємності в складі порошкової фарби по різному впливають на формування фізико-механічних властивостей покриття.

Використання ***сульфату барію*** в складі порошкової системи (контрольний склад) сприяє отриманню високої міцності до зворотного удару на рівні 80 см/кг (рис. 3.17), міцності на згин, що відповідає діаметру згинального валу 8 мм (рис. 3.18), міцності на витягування на рівні 7.4 мм (рис

.3.19) та адгезії методом решітчастого надрізу, що відповідає класу Gt0 (рис. 3.20). При цьому блиск покриття становить 93 % (рис. 3.21).

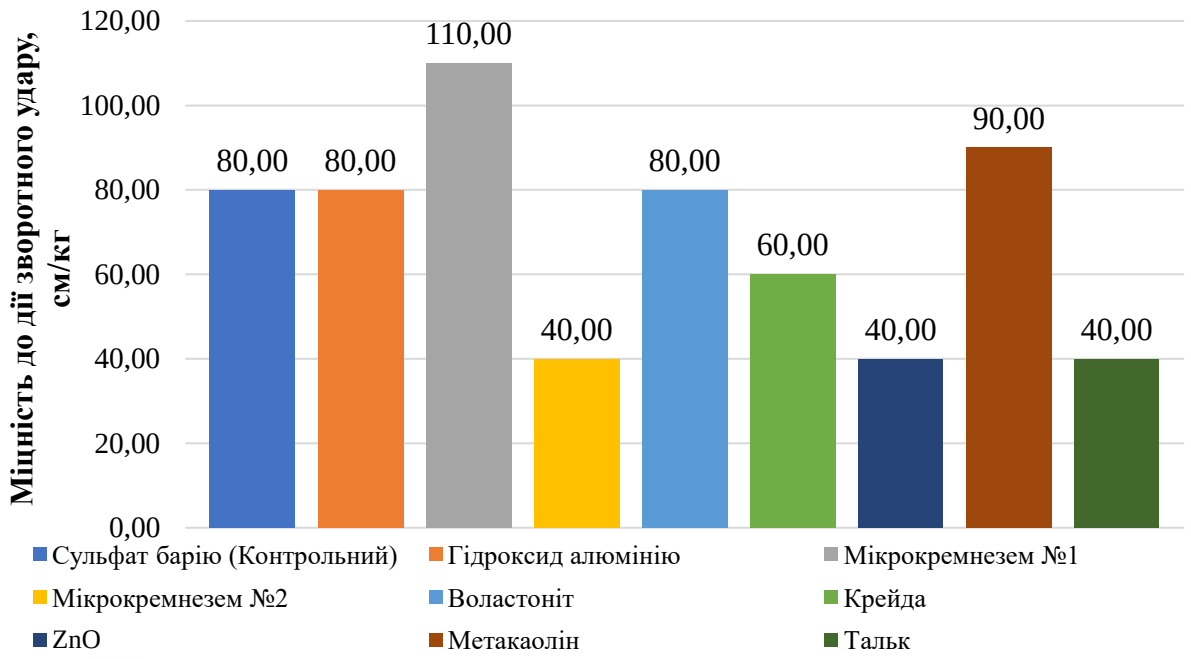


Рисунок 3.17 – Міцність покриття до дії зворотного удару в залежності від типу наповнювача.

Використання наповнювача у вигляді ***крейди*** в складі порошкової системи призводить до зниження міцності до дії зворотного удару та міцності на витягування покриття (рис.3.17, рис. 3.19) до 60 см/кг та 7 мм відповідно, порівняно з показниками контрольного складу (наповнювач у вигляді сульфату барію): міцність зворотного удару – 80 см/кг, міцність на витягування – 7,4 мм. Це може бути пов'язано зі зменшенням дисперсності частин наповнювача крейди (згідно табл. 3.6) порівняно із сульфатом барію та погіршенням рівномірності дисперсії порошкової фарби, що визначає зниження міцності до дії зворотного удару та міцності на витягування покриття. Слід зазначити, що адгезія та міцність на згин покриття не змінюється порівняно з контрольним складом, що становить Gt0 та 8 мм, відповідно (рис.3.20, рис. 3.18), а блиск покриття знижується на 20 % та становить 76 %. (рис. 3.21).

Використання оксидного наповнювача у вигляді ZnO для підвищення фізико-механічних властивостей порошкового покриття є неефективним. Так, введення ZnO до складу порошкової фарби призводить до зниження міцності до дії зворотного удару (40 см/кг) та міцності на згин, що відповідає діаметру згинального валу 12 мм (рис. 3.17, рис. 3.18). Адгезія покриття з використанням ZnO відповідає класу Gt0 (рис 3.19). Слід зазначити, що

використання ZnO в складі порошкової фарби сприяє зниженню міцності на витягування до 5.8 мм (рис. 3.19) та блиску покриття до 77 % (рис. 3.21).

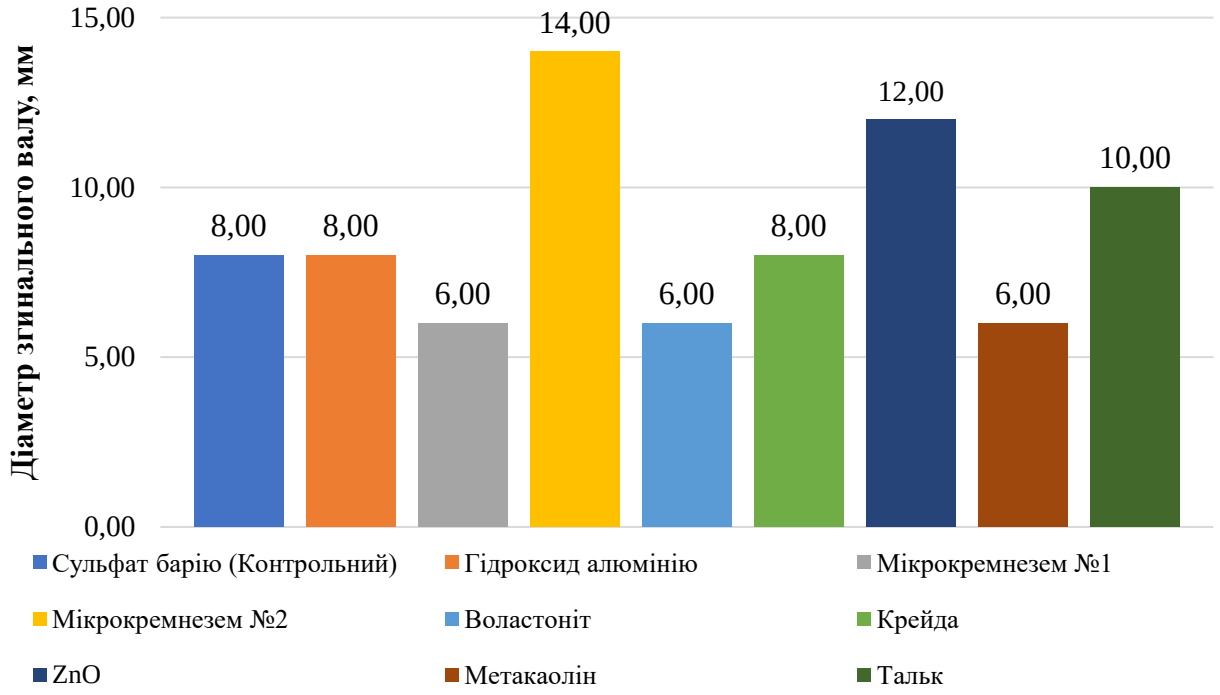


Рисунок 3.18 – Міцність покриття на згин навколо циліндричного стрижня залежності від типу наповнювача.

На противагу до ZnO, використання оксидного наповнювача у вигляді ***мікрокремнезему №1*** для підвищення механічних властивостей порошкового покриття є ефективним. Так, при введенні мікрокремнезему № 1 спостерігається підвищення міцності до дії зворотного удару (110 см/кг) та міцності на згин 6 мм (рис. 3.17, рис. 3.18) покриття порівняно з контрольним складом. При цьому міцність на витягуванні покриття зростає та становить 9,25 мм, що на 25 % є вищим порівняно з контрольним складом. Це пояснюється збільшенням коефіцієнта ущільнення системи шляхом зміни форми частинок наповнювача з кубічної (ZnO) на сферичну (мікрокремнезем), що визначає підвищення механічних властивостей покриття. Адгезія покриття з використанням мікрокремнезему відповідає класу Gt0 (рис.3.20).

Проте збільшення середнього розміру частин оксидного наповнювача (згідно табл. 2.5) з 2,92 мкм (мікрокремнезем № 1) до 15,2 мкм (мікрокремнезем № 2) призводить до зниження механічних властивостей покриття. Так, використання мікрокремнезему №2 сприяє зниженню міцності до дії зворотного удару (40 кг/см) та міцності на згин (14 мм) порівняно з контрольним складом (рис. 3.17, рис. 3.18). Це пов’язано зі зменшенням дисперсності частин мікрокремнезему № 2 та, відповідно, погіршенням рівномірності дисперсії порошкової фарби, що визначає зниження міцності до

дії зворотного удару та міцності на згин покриття. Слід відмітити, що збільшення розміру частин наповнювача призводить також до зниження міцності на витягування до 5.5 мм (рис. 3.19) та зниження блиску покриття до 69 % (рис. 3.21).

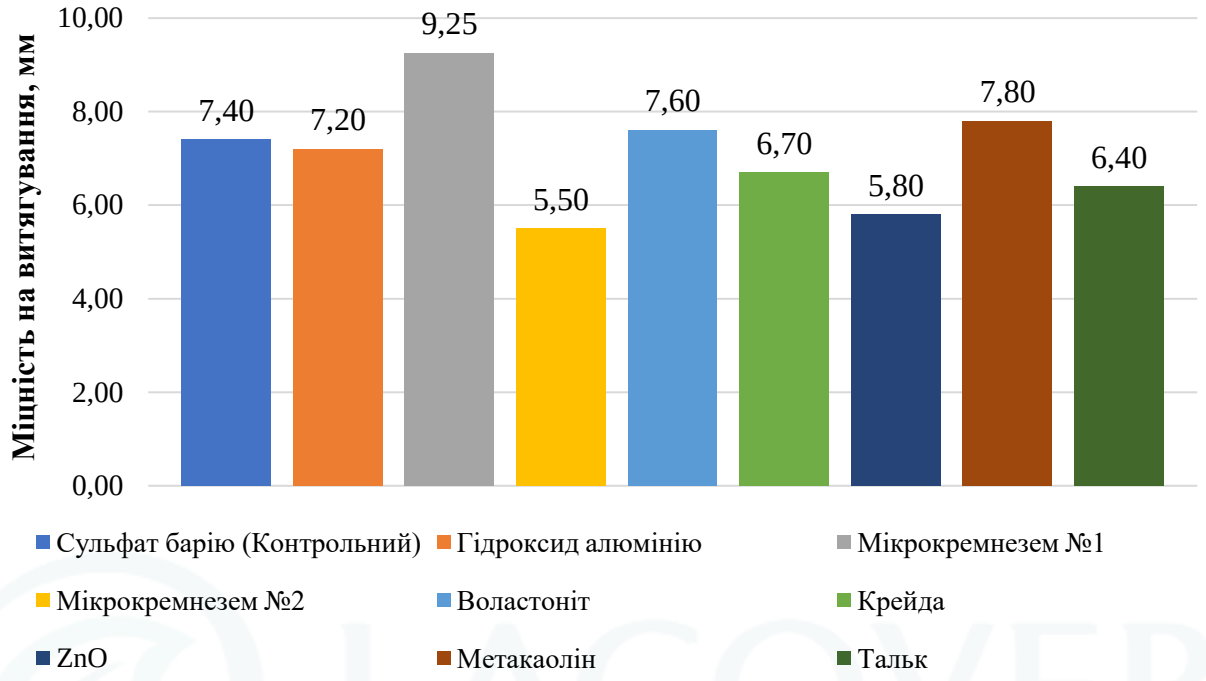


Рисунок 3.19 – Міцність на витягування покриття в залежності від типу наповнювача.

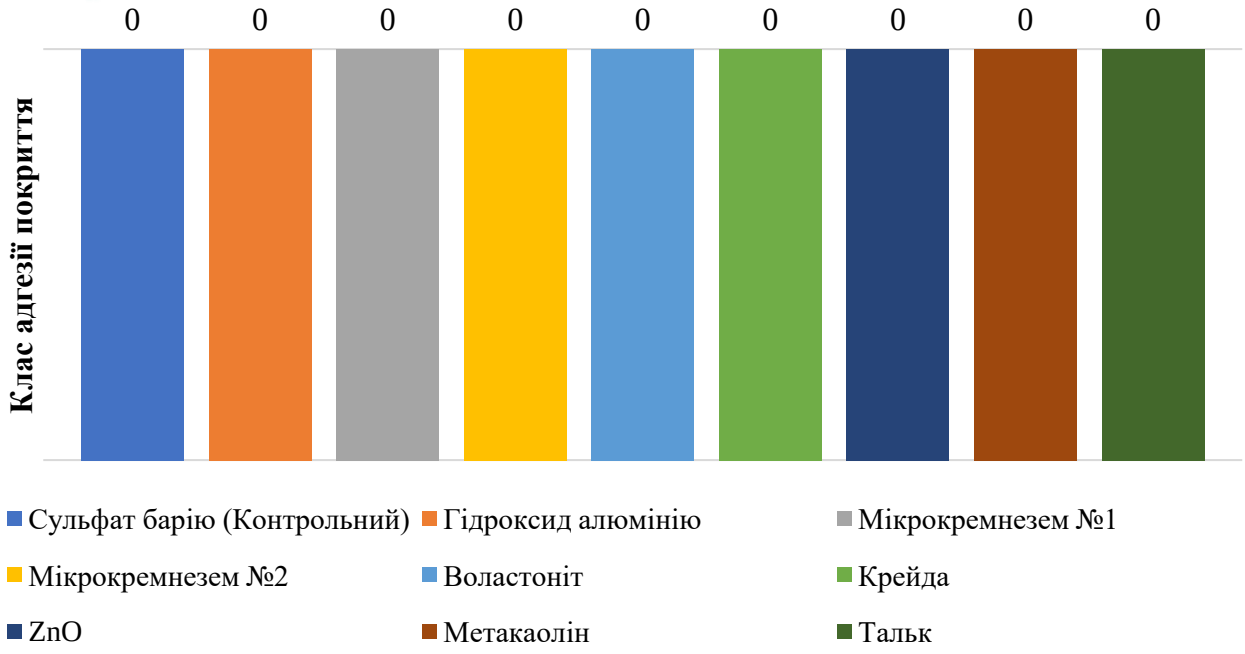


Рисунок 3.20 – Адгезія порошкового покриття в залежності від типу наповнювача.

В той же час, використання силікатних наповнювачів для підвищення механічних властивостей порошкового покриття також є ефективним. Так, використання ***метакаоліну*** сприяє підвищенню фізико-механічних властивостей покриття порівняно з контрольним складом, що проявляється у зростанні міцності до дії зворотного удару (90 см/кг) та міцності на згин, що відповідає діаметру згинального валу 6 мм (рис.3.17, рис.3.18), а також підвищує міцність на витягування до 7.8 мм (рис 3.19). Це пояснюється наявністю пластинчастої форми частинок наповнювача, що запобігає утворенню тріщин та сприяє покращенню фізико-механічних властивостей покриття. Адгезія покриття з використанням метакаоліну відповідає класу Gt0 (рис.3.20).

Введення силікатного наповнювача у вигляді ***воластоніту*** сприяє отриманню міцності до дії зворотного удару, що відповідає контрольному складу та становить 80 см/кг (рис. 3.17). Адгезія покриття з використанням воластоніта відповідає класу Gt0 (рис.3.21). При цьому спостерігається підвищення міцності на згин та витягування покриття порівняно з контрольним складом, що відповідає діаметру згинального валу 6 мм та 7,6 мм, відповідно (рис.3.18, рис. 3.18). Це пояснюється зміною кристалічної форми наповнювача з кубічною (сульфат барію) на волокнисту, що сприяє підвищенню механічних властивостей покриття і запобігає зниженню внутрішніх напружень та утворенню тріщин, діючи як армуючий агент.

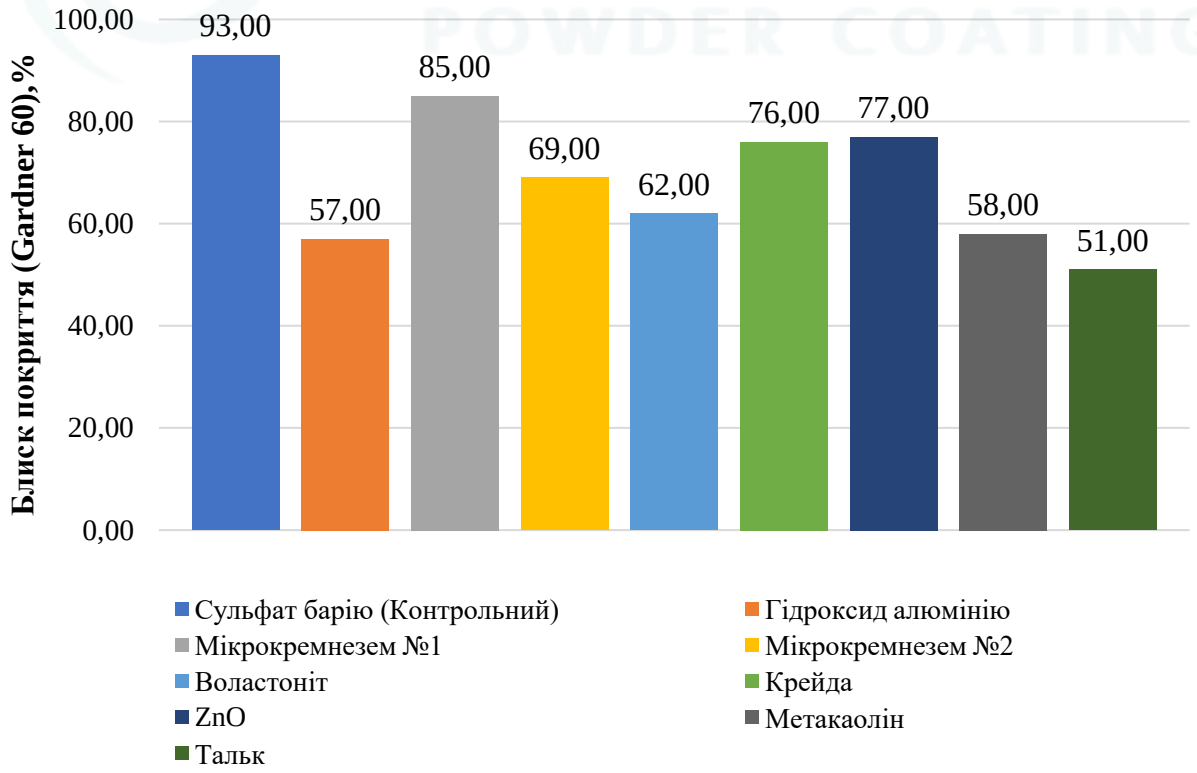


Рисунок 3.21 – Рівень блиску покриття в залежності від типу наповнювача

Використання силікатного наповнювача у вигляді ***тальку*** яких характеризується пластинчастою формою частинок, призводить до зниження міцності на згин (10 мм) та міцність до дії зворотного удару (40 мм) покриття порівняно з контрольним складом (рис. 3.18, рис. 3.17). Це може бути пов'язано зі збільшенням показника маслоємності в даному виді наповнювача (табл. 2.5) порівняно з сульфатом барію, що в свою чергу призводить до погіршення змочуваності поверхні наповнювача полімерною матрицею, та відповідно, зниженню механічних властивостей покриття. При цьому введення тальку призводить до погіршення оптичних характеристик покриття – зниження блиску з 93 % (контрольний склад) до 51 % (рис 3.21.). Це пояснюється зміною дифузійного відбиття світла шляхом зменшенням дисперсності (збільшенням середнього розміру частин) тальку порівняно із сульфатом барію (табл. 3.6), що визначає зниження блиску покриття.

Використання гідроксидного наповнювача у вигляді **($Al(OH)_3$)** сприяє отриманню фізико-механічних властивостей покриття на рівні контрольного складу. Так, міцність до дії зворотного удару та міцність на згин покриття з використання гідроксиду алюмінію аналогічна міцності покриття з використанням сульфату барію, що становить (80 кг/см) та 8 мм відповідно (рис.3.17, рис.3.18). Адгезія покриття з використанням гідроксиду алюмінію відповідає класу Gt0 (рис.3.20).

Аналіз отриманих результатів досліджень свідчить про те, що використання досліджуваних наповнювачів Українського виробництва в складі порошкової фарби сприяє отриманню покриття з регульованими фізико-механічними характеристиками. Так, ефективність використання наповнювачів для підвищення фізико-механічних властивостей покриття змінюється залежно від форми та дисперсності частин наповнювача, а також їх маслоємності. Зміна форми частинок наповнювача з кубічною до сферичною сприяє отриманню більш щільної структури системи із підвищенням механічних властивостей покриття. При використанні наповнювачів пластинчастої та голчастої структури спостерігається підвищення міцності на згин та міцності на витягування покриття. За показниками міцності до дії зворотного удару покриття найбільш ефективним є використання мікрокремнезему з середнім розміром 2,92 мкм. Зі збільшенням середнього розміру частин наповнювача знижуються механічні властивості покриття. Для підвищення міцності на згин покриття та міцності на витягування доцільним є використання наповнювачів у вигляді воластоніту та метакаоліну, які характеризується голчастою та, відповідно, пластинчастою

формою кристалів, що запобігають утворенню тріщин за рахунок зменшенню внутрішніх напружень в системі, діючи як армуючий агент.

3.5.1. Корозійна стійкість порошкового покриття з використанням різних типів наповнювачів.

Дослідження корозійної стійкості порошкового покриття з використанням різних типів наповнювачів виконано згідно до опису в розділі 3.2. Склади досліджуваних порошкових лакофарбових покриттів наведено в розділі 3.5.

Аналіз результатів досліджень свідчить про те, що розглянуті склади порошкового покриття з використанням різних типів наповнювачів характеризуються різною ефективністю впливу на корозійну стійкість отриманих покриттів.

Згідно результатів досліджень **втрати маси** зразків покриття при дії сольового туману виявлено, що найменшою втратою маси характеризуються склади порошкових покриттів в яких використано наповнювачі у вигляді силікатів (воластоніт, мікрокремнезем №1 та №2, метакаолін), які характеризуються втратою маси зразків в діапазоні від 0,14 % до 0,21 % при дії сольового туману протягом 720 годин (рис. 3.22). Для порівняння втрата маси контрольного складу зразка з використанням сульфату барію становить 0,22 %.

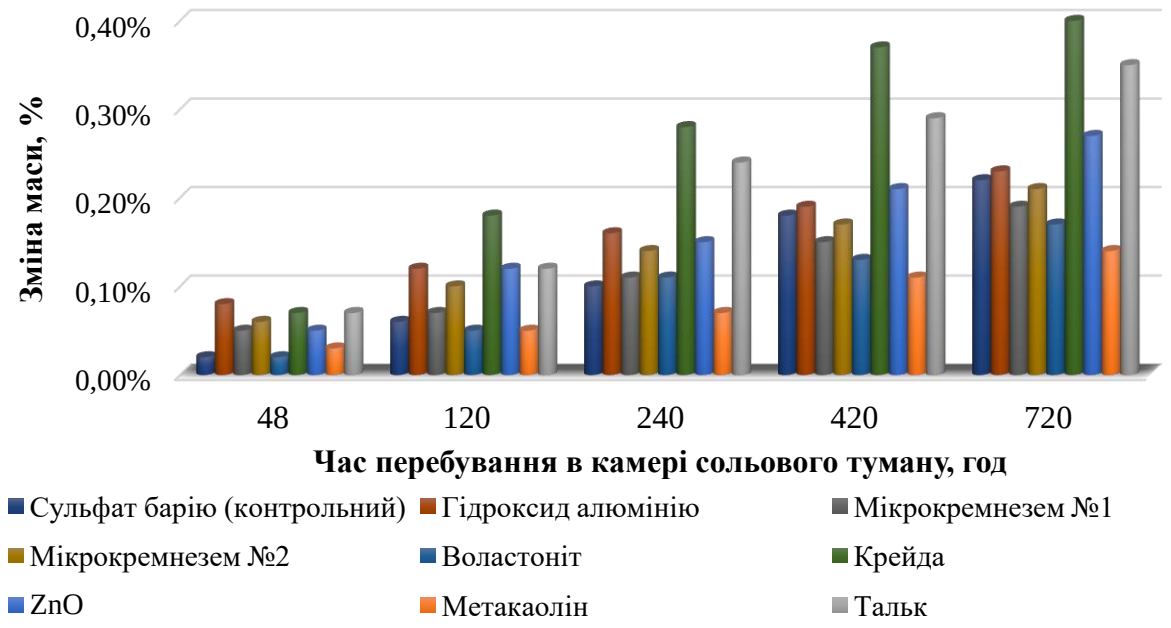


Рисунок 3.22 – Втрата маси зразків досліджуваних складів покриття з використанням різного типу наповнювачів при дії сольового туману протягом 720 годин.

Підвищення ефективності силікатних наповнювачів може бути пов'язано із високою їх поверхневою активністю, на що вказують значення маслоємності та питомої поверхні цих матеріалів (табл. 3.6), що підвищує реакційну здатність наповнювача до полімеру та сприяє утворенню міцних міжфазних взаємодій, які помітно підвищують фізико-механічні властивості матеріалу. Одну з найменших втрат маси зразка (0,14 %) при дії сольового туману протягом 720 год, демонструє склад порошкового покриття з використанням силікатного наповнювача у вигляді метакаоліну, що підтверджує ефективність вказаної системи для захисту від корозії.

Міцність до зворотного удару. Показано, що міцність до зворотного удару всіх досліджуваних складів покриття різко знижується при дії сольового туману протягом 720 годин (рис. 3.23). Найнижчі результати міцності до зворотного удару демонструють зразки покриттів з використанням наповнювача у вигляді ZnO та мікрокремнезему № 2, що свідчить про їх низьку стійкість до дії сольового туману. Вже через 120 годин дії сольового туману міцність до зворотного удару покриттів знижується на 100 %. Через 720 годин дії сольового туману спостерігається руйнування порошкового покриття.

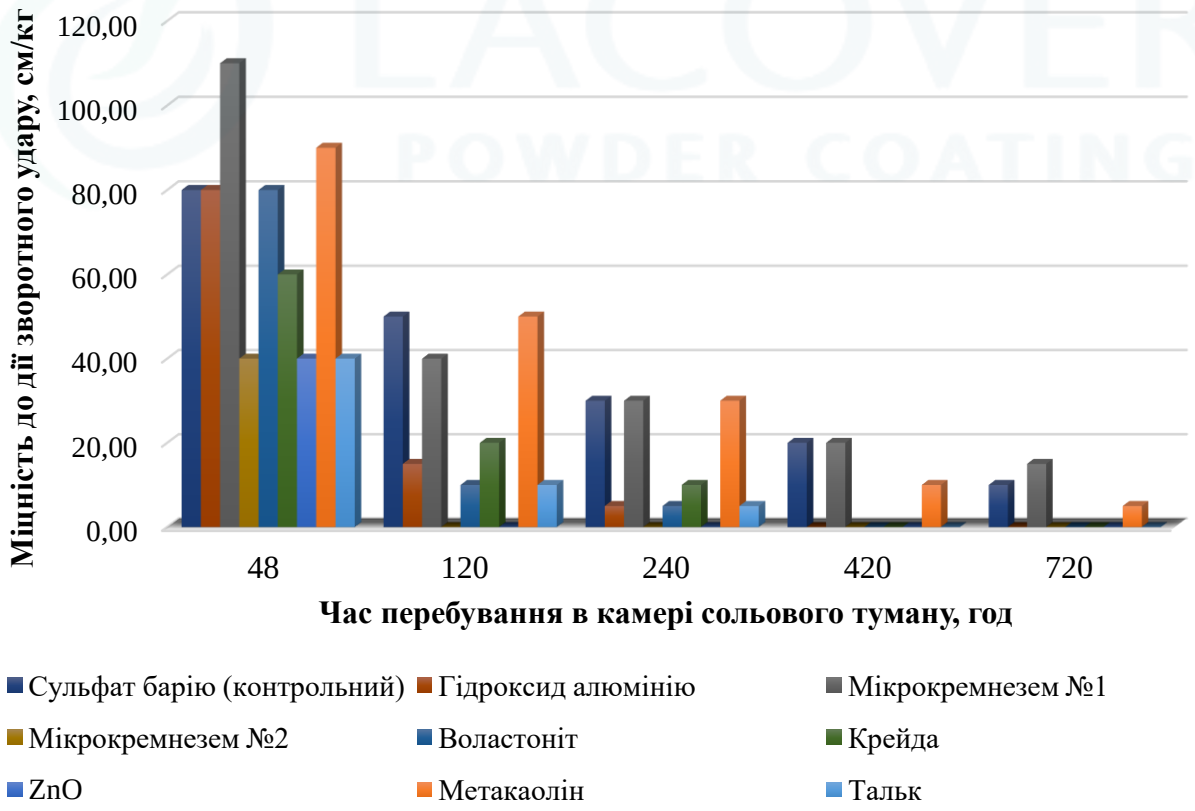


Рисунок 3.23 – Міцність до дії зворотного удару зразків досліджуваних складів покриття з використанням різного типу наповнювачів при дії сольового туману протягом 720 годин.

Найменшим зниженням ударної міцності характеризуються зразки порошкового покриття з використанням мікрокремнезему №1 та сульфату барію (контрольний склад), що може бути пов'язано із високою дисперсністю вказаних наповнювачів та формою їх частинок (табл. 3.6), що сприяє збільшенню коефіцієнта ущільнення системи та, відповідно, підвищенню міцності до дії зворотного удару.

Визначення **ширини відшарування** досліджуваних складів покриття з використанням різних типів наповнювачів та **розширення корозії металу** виконано згідно ДСТУ ISO 9227:2015. Класифікація досліджуваних складів покриття до категорій атмосферної корозійної агресивності виконано згідно ДСТУ ISO 12944-2, а також їх довговічність у відповідності до ДСТУ ISO 12944-1.

Показано, що використання ***сульфату барію*** в складі порошкової фарби (контрольний склад) протягом 720 годин витримки покриття в камері сольового туману призводить до відшарування покриття на 4,87 мм (рис. 3.24). При цьому середня ширина корозії металу становить 1,72 мм (рис. 3.25). Категорія корозійної стійкості покриття відповідає класу **С3 (високий)** при забезпечені високого класу довговічності (Н) від 15 до 25 років.

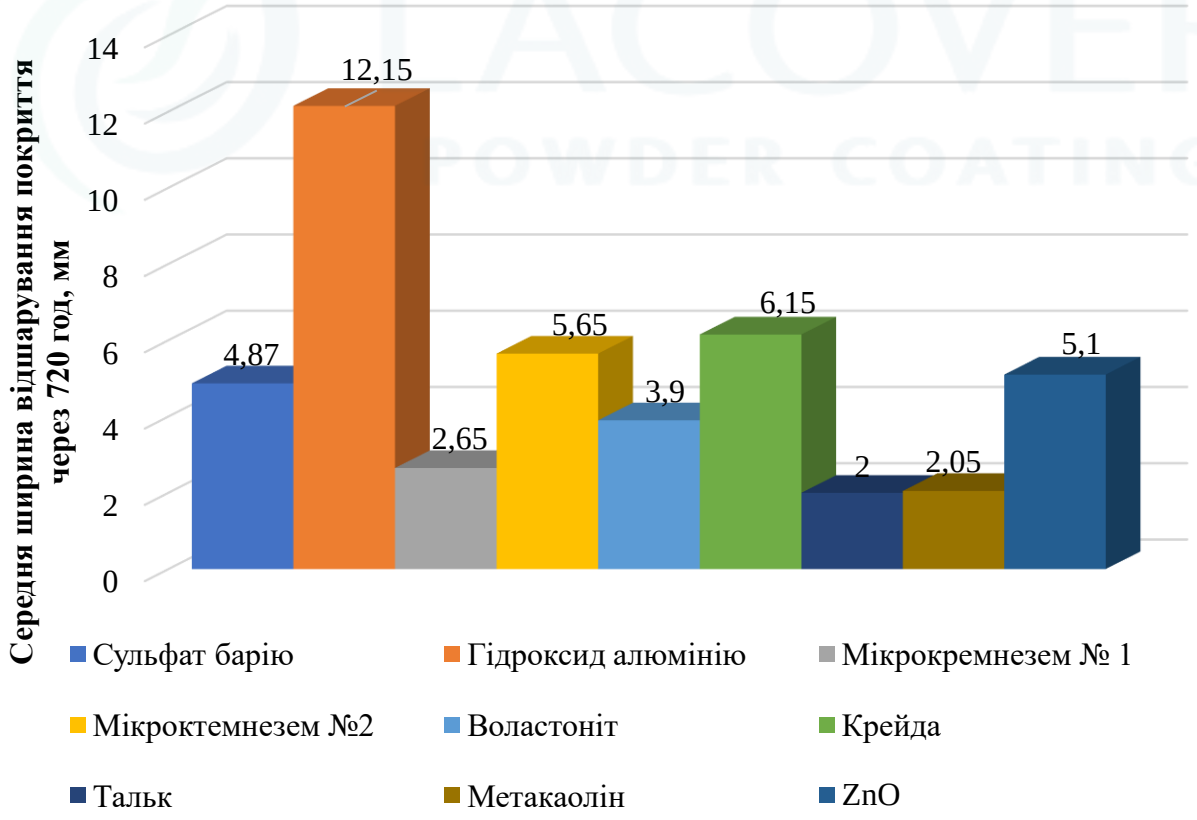


Рисунок 3.24 – Середня ширина відшарування досліджуваних складів покриття з використанням різного типу наповнювачів при дії сольового туману протягом 720 годин.

Використання наповнювача у вигляді ***крейди*** призводить до зниження корозійної стійкості порошкового покриття. Так, середня ширина відшарування покриття збільшується на 45 % і становить 6,15 мм. (рис. 3.24), а середня ширина розширення корозії металу збільшується на 59 % порівняно з контрольним складом (рис. 3.25). Категорія корозійної стійкості покриття відповідає класу **С2 (низький)** при забезпечені високого класу довговічності (Н) від 15 до 25 років.

Використання наповнювача у вигляді ***гідроксиду алюмінію*** також сприяє зниженню корозійної стійкості покриття. Так, його використання призводить до зростання середнього відшарування покриття з 4,87 до 12,15 мм, що у 2,5 рази є вищим порівняно з контрольним складом (рис. 3.24)**.** При цьому також зростає середня ширина корозії металу з 1,72 до 4,23 мм (рис. 3.25). Зниження корозійної стійкості покриття з використання гідроксиду алюмінію пов'язано із зміною щільності отриманого покриття шляхом збільшення середнього розміру частин наповнювача (зменшенням дисперсності) порівняно із сульфатом барію (табл. 3.6). Корозійна категорія відповідає класу **С2 (низький)** при забезпечені середнього класу довговічності (М) від 7 до 15 років.

В свою чергу використання силікатів для підвищення корозійної стійкості порошкового покриття є ефективним. Так, використання ***метакаоліну*** сприяє підвищенню корозійної стійкості покриття в порівнянні з контрольним складом: знижується середня ширина відшарування покриття на 50 %, що становить 2,05 мм (рис. 3.24), а також знижується середня ширина розширення корозії металу на 40 %, що становить 1,32 мм (рис. 3.25). Корозійна категорія відповідає класу **С4 (високий)** при забезпечені високого класу довговічності (Н) від 15 до 25 років

Схожий результат демонструє використання в складі порошкової фарби оксидного наповнювача у вигляді ***мікрокремнезему № 1***, що сприяє зниженню середньої ширини відшарування покриття до 2,65 мм та ширини розширення корозії металу до 1,65 мм порівняно з контрольним складом (рис. 3.24, рис. 3.25). Це може бути пояснено збільшенням коефіцієнта ущільнення системи шляхом зміни кристалічної форми наповнювача з кубічної на сферичну, підвищенням дисперсності наповнювача та зміною їх хімічної природи, що визначає підвищення корозійної стійкості покриття. Корозійна категорія відповідає класу **С3 (середній)** при забезпечені високого класу довговічності (Н) від 15 до 25 років

Слід зазначити, що використання в якості наповнювача ***мікрокремнезему № 2*** призводить до зростання середньої ширини відшарування покриття (з 4,87 до 5,65 мм) та середньої ширини розширення корозії (з 1,72 до 2,24 мм), що на

15 % та 30 %, відповідно, більше порівняно з контрольним складом (рис. 3.24, рис. 3.25). Це пояснюється зміною щільності отриманого покриття шляхом зменшенням дисперсності наповнювача (збільшення середнього розміру частин наповнювача до 15 мкм) у вигляді мікрокремнезему № 2 порівняно з сульфатом барію (табл. 3.6). Корозійна категорія відповідає класу **С2 (низький)** при забезпечені високого класу довговічності (Н) від 15 до 25 років.

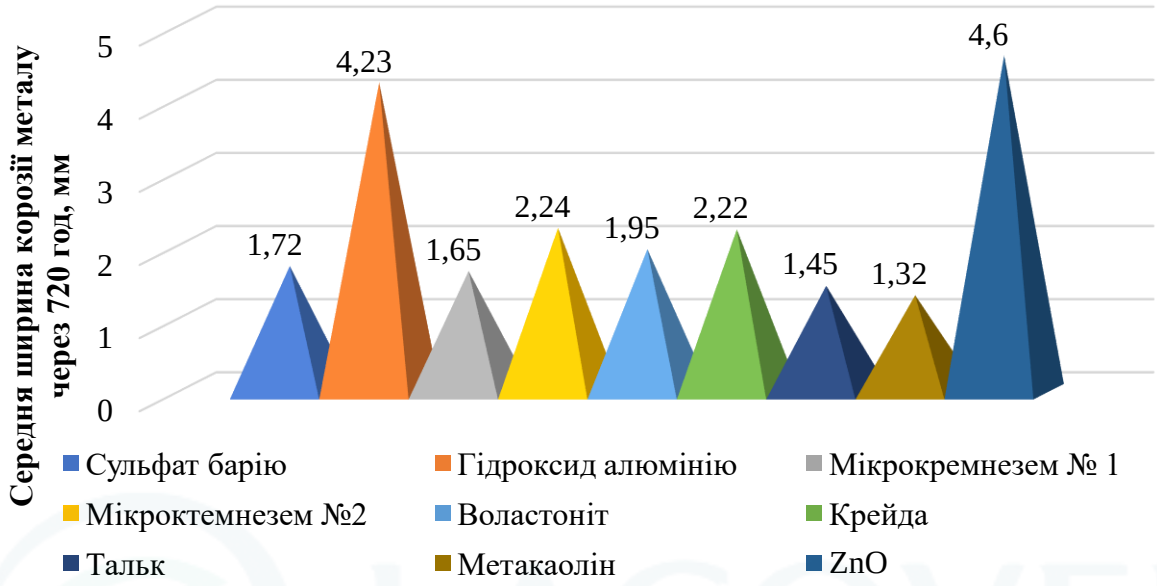


Рисунок 3.25 – Середня ширина корозії металу при дії сольового туману протягом 720 годин.

Використання силікату у вигляді ***воластоніту***, сприяє отриманню корозійної стійкості на рівні контрольного складу. Середня ширина відшарування покриття становить 4,6 мм (рис. 3.24), що на 5 % менше порівняно з контрольним складом. При цьому середня ширина корозії металу зростає на 12 % (рис. 3.25). Корозійна категорія відповідає класу **С3 (середній)** при забезпечені високого класу довговічності (Н) від 15 до 25 років

Використання силікатного наповнювача у вигляді ***тальку*** є також одним з найбільш ефективним для підвищення корозійної стійкості порошкового покриття, що характеризується зменшенням середньої ширини відшарування покриття з 4,87 до 2 мм (рис. 3.24), та зменшенням середньої ширини розширення корозії з 1,72 до 1,45 мм (рис. 3.25), що на 145 % та на 16 %, відповідно, менше порівняно з контрольним складом. Корозійна категорія відповідає класу **С4 (високий)** при забезпечені високого класу довговічності (Н) від 15 до 25 років.

В свою чергу, введення оксиду у вигляді ***ZnO***, до складу порошкової фарби призводить до зростання середньої ширини відшарування покриття з 4,87 мм (контрольний склад), до 5,1 мм (рис. 3.23), а також середньої ширини

розширення корозії металу з 1,72 мм (контрольний склад), до 4,6 мм (рис. 3.24). Корозійна категорія відповідає класу **С2 (низький)** при забезпечені високого класу довговічності (Н) від 15 до 25 років.

В ході дослідження встановлено, що ефективність використання наповнювачів для підвищення корозійної стійкості покриття змінюється залежно від їх хімічної природи, форми частин наповнювача, та їх дисперсності. Зміна хімічної природи наповнювачі з солей на силікати сприяє зростанню корозійної стійкості покриття. Зміна форми частин наповнювача з кубічної на сферичну також сприяє отриманню більш щільної структури системи із підвищенням корозійної стійкості покриття. Зменшення дисперсності частин наповнювача сприяє зниженню корозійної стійкості порошкового покриття за рахунок зміни коефіцієнта ущільнення системи.

За показниками середньої ширини відшарування покриття та середньої ширини розширення корозії металу, найбільш ефективним є використання силікатних наповнювачів у вигляді ***метакаоліну, тальку та мікрокремнезему №1***. Досліджувані склади покриття з їх використанням, відповідають класу корозійної категорії С3…С4 при забезпеченню класу довговічності (Н) від 15 до 25 років (табл. 3.7). При цьому ефективність впливу наповнювачів на корозійну стійкість порошкових покриттів змінюється у ряду: силікат алюмінію (метакаолін) > силікат магнію (тальк) > аморфний діоксид кремнію (мікрокремнезем) > силікат кальцію (воластоніт) > сірчанокисла сіль барію (сульфат барію) > карбонат кальцію (крейда), що відрізняється від відомого впливу вказаних наповнювачів в традиційних лакофарбових матеріалів.

Таблиця 3.7 – Класифікація досліджуваних порошкових систем до категорій атмосферної корозійної агресивності

№ складу	Найменування наповнювача в складі порошкової системи	Корозійна категорія згідно ДСТУ ISO 12944-2	Час дії нейтрального сольового туману, год	Довговічність згідно ДСТУ ISO 12944-1	Корозія від надрізу, мм
Солі					
1	Сульфат барію (контрольний склад)	С3	480	Висока	1,72
2	Крейда	С2	48	Низька	2,22
Оксиди					
3	ZnO	С2	48	низька	4,6

Продовження таблиці 3.7.					
Силікати					
4	Мікрокремнезем №1	С3	240	Середня	1,65
5	Мікрокремнезем №2	С2	48	Низька	2,24
6	Воластоніт	С3	240	Середня	1,95
7	Метакаолін	С4	720	Висока	1,32
8	Тальк	С4	720	Висока	1,05
Гідроксиди					
9	Гідроксид алюмінію	С2	48	Низька	4,23

3.5.2. Фізико-хімічні процеси порошкових систем з використанням наповнювачів різного типу.

Для пояснення причин отриманих показників властивостей наведених порошкових систем з використанням наповнювачів різного типу та розкриття електро-фізико-хімічних процесів систем виконано аналіз електрохімічної поведінки зразків за допомогою електрохімічної імпендансної спектроскопії (ЕІС), а також аналіз морфології поверхні за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕРС).

Результати вимірювання ЕІС досліджуваних систем порошкових покриттів з використанням наповнювачів різного типу наведено на рис. 3.26. Виявлено, що імпенданс досліджуваних систем покриттів змінюється залежно від типу наповнювача. Так, використання силікатних наповнювачів у вигляді метакаоліна та талька в складі порошкової фарби забезпечують, одні з найбільших значень імпендансу покриття серед досліджуваних систем (рис. 3.27). Це пов’язано з тим, що функціональні групи вказаних силікатних наповнювачів характеризуються високою поверхневою енергією і реакційною здатністю, що обумовлює високу здатність до адсорбції і хемосорбції, сприяє утворенню міцних міжфазних зв’язків між наповнювачем та полімерною матрицею, підвищує щільність структури порошкового покриття та, відповідно, забезпечує високу корозійну стійкість матеріалу. В свою чергу використання наповнювача у вигляді сульфату барію (контрольний склад) призводить до зменшення імпендансу покриття, що обумовлено збільшенням кількості мікропор і шляхів проникнення електроліту в структурі покриття.

Дифузія води та корозійних іонів через шляхи проникнення призводить до збільшення провідності покриття, при цьому глибина мікропор в покритті збільшується з часом занурення його в електроліт (рис. 3.27 а, б), що обумовлює зниження імпендансу покриття та, відповідно, погіршує захисні властивості матеріалу.

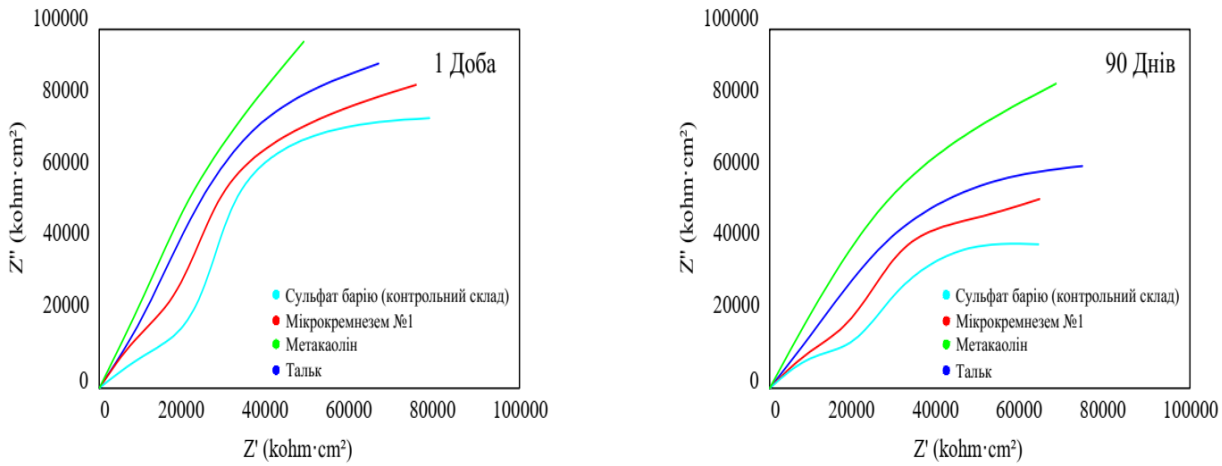


Рисунок 3.26 – Зміна імендансного опору досліджуваних систем покриттів з використанням наповнювачів різного типу при зануренні в електроліт протягом, діб а) 1; г) 90.

Отримані результати досліджень дають змогу зробити висновок про те, що використання силікатних наповнювачів у вигляді метакаоліну та тальку в складі порошкових систем, які характеризуються високою адсорбційною та каталітичною активністю, сприяють отриманню щільної, непроникної структури покриття, що в свою чергу, сприяє підвищенню імпендансного опору покриття та, відповідно, зростанню корозійної стійкості матеріалу.

За результатами досліджень електронної мікроскопії встановлено, що структура порошкового покриття з використанням наповнювача у вигляді сульфату барію характеризується наявністю великої кількості мікропор (рис. 3.27, а, б), що негативно впливає на корозійну стійкість матеріалу. На противагу до системи з сульфатом барію, в структурі порошкового покриття з використанням наповнювачів у вигляді оксидів та силікатів спостерігається суттєве зменшення пористості та відсутні дефекти, що, відповідно, сприяє підвищенню захисних властивостей матеріалу. Так, структура порошкового покриття з використанням наповнювача у вигляді мікрокремнезему № 1 характеризується більшою щільністю та менш явно вираженими дефектами порівняно із контрольним складом (рис. 3.27, в, г). Найбільшою щільністю характеризується структура покриття з використанням силікатного наповнювача у вигляді метакаоліну, в структурі не виявлено явних дефектів та

мікропор (рис. 3.27, є, ж), що, відповідно, сприяє підвищенню корозійної стійкості матеріалу.

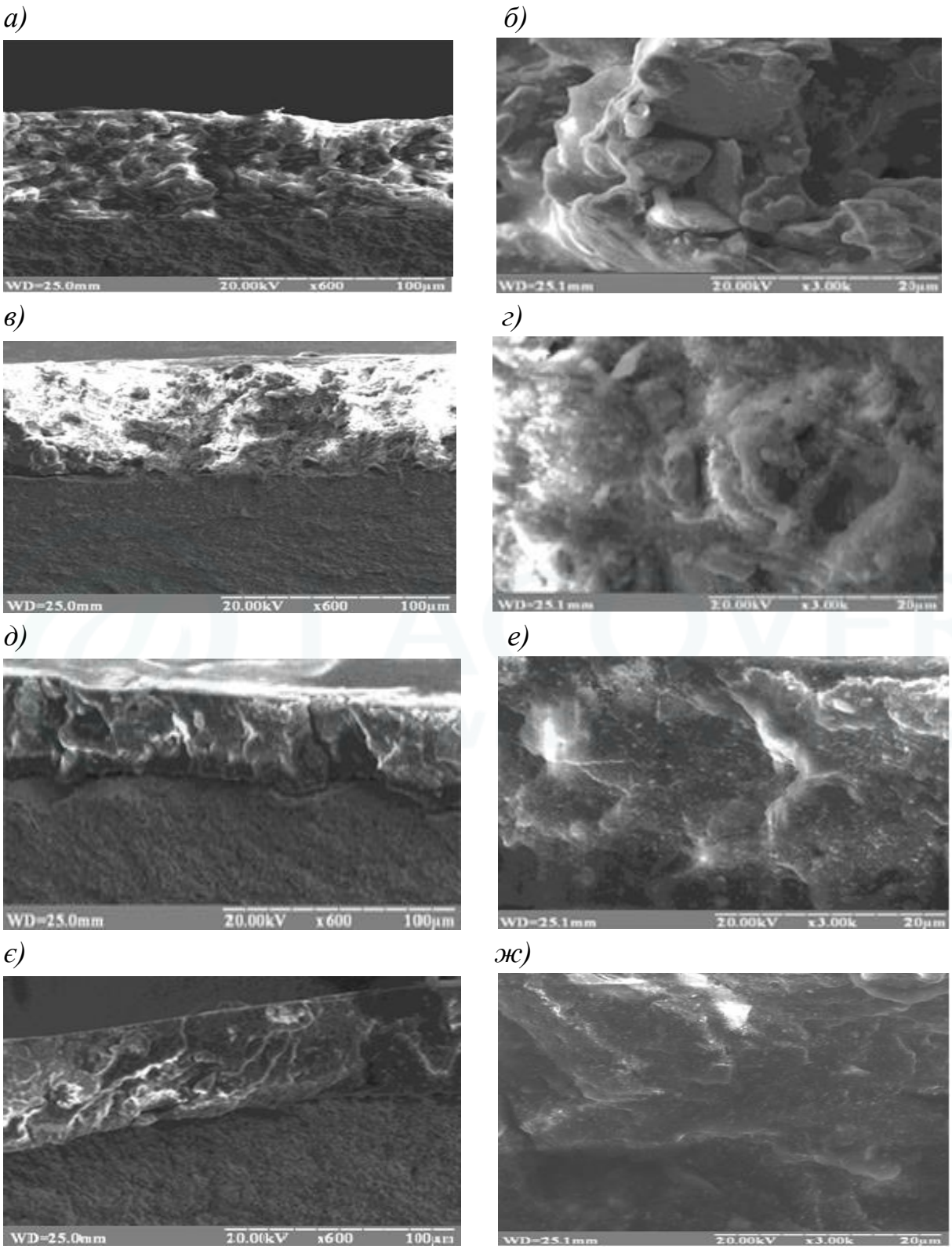


Рисунок 3.27 – Мікрофотографія поперечного перерізу досліджуваних складів покриття з використанням різних типів наповнювачів: а), б) сульфат барію; в), г) мікрокремнезем №1; д), е) тальк; є), ж) метакаолін.

Структура покриття з використанням наповнювача у вигляді тальку, також характеризується відсутністю явної пористості (рис. 3.27, д, е), що, сприяє підвищенню корозійної стійкості матеріалу. Поясненням цього ефекту є пластинчаста та волокниста форма частинок силікатних наповнювачів, що сприяють отриманню щільного структури, мають високий рівень розмірної анізотропії, та демонструють значно вищі бар'єрні властивості, а разом з тим і високу корозійну стійкість отриманих на їх основі покриттів, ніж кубічні частинки сульфату барію.

Таким чином, за результатами досліджень встановлено, що використання силікатних наповнювачів Українського виробництва у вигляді метакаоліну і тальку в складі порошкової фарби сприяє, утворенню міцних міжфазних зв'язків між наповнювачем та полімерною матрицею, що підвищує щільність структури покриття, сприяє підвищенню імпендансного опору та відповідно, забезпечує отримання високих експлуатаційних властивостей покриття. Це визначає їх високу ефективність в складі порошкової фарби з можливим їх обранням при розширенні номенклатури продуктів, в тому числі призначених для влаштування антикорозійного порошкового покриття для металевих будівельних виробах і конструкціях.

3.6. Оптимізація складів порошкового лакофарбового матеріалу.

Оптимізація складів порошкового лакофарбового матеріалу виконувалась на базі полімерної системи «плівкоутворювач Crylcoat 2618-3 – затверджувач НАА» та силікатних наповнювачів у вигляді метакаоліну і тальку, які характеризуються найвищими з обраних фізико-механічних та експлуатаційних характеристик (згідно розділу 3.1….3.5).

Для забезпечення покриваності поверхні металевих зразків в досліджуваних системах було обрано білий пігмент у вигляді діоксиду титану (TiO_2).

З використанням трифакторного трирівневого плану експерименту досліджено вплив вмісту силікатного наповнювача у вигляді метакаоліну (фактор X_3) при змінному співвідношенні плівкоутворювача (фактор X_1) і діоксиду титану (фактор X_2) на ширину відшарування покриття та корозії металу при дії сольового туману протягом 720 годин. Рівні варіювання змінних факторів наведено в таблиці 3.8, план проведення експерименту та результати досліджень ширини відшарування покриття та корозії металу з використання наповнювача у вигляді метакаоліну та тальку наведено в таблиці 3.9 та таблиці 3.10, відповідно.

Таблиця 3.8 – Інтервали варіювання та значення параметрів.

Фактори, вигляд		Рівні варіювання			Інтервал варіювання
натуральний	Кодований	Верхній (1)	Середній (0)	Нижній (-1)	
Crylcoat 2618-3 – НАА, %	X_1	608-32	570-30	532-28	95/5
Метакаолін / Тальк, %	X_2	40	20	0	20
TiO_2, %	X_3	20	-	10	10

Таблиця 3.9 – Матриця планування експерименту та результати визначення корозійної стійкості порошкових лакофарбових систем з використанням наповнювача у вигляді метакаоліну після дії сольового туману протягом 720 годин.

№	Фактори, вигляд						Ширина відшарування покриття, мм	Ширина розширення корозії, мм
	Кодований			Натуральний				
	X_1	X_2	X_3	Crylcoat 2618-3 – НАА	Мета каолін	TiO_2		
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
1	1	1	1	608-32	40	20	2,2	1,9
2	1	1	-1	608-32	40	10	1,7	1,4
3	1	0	1	608-32	20	20	1,5	1
4	1	0	-1	608-32	20	10	1,8	1,6
5	1	-1	1	608-32	0	20	5,8	4
6	1	-1	-1	608-32	0	10	7,8	5,8
7	0	1	1	570-30	40	20	3,4	2,05
8	0	1	-1	570-30	40	10	2,5	1,5
9	0	0	1	570-30	20	20	1,7	1,15
10	0	0	-1	570-30	20	10	2,2	1,5
11	0	-1	1	570-30	0	20	6,7	4,5
12	0	-1	-1	570-30	0	10	9,3	6,2
13	-1	1	1	532-28	40	20	3,7	2,6
14	-1	1	-1	532-28	40	10	3,0	2,1
15	-1	0	1	532-28	20	20	2,5	1,7
16	-1	0	-1	532-28	20	10	3,3	2,3
17	-1	-1	1	532-28	0	20	8,8	6,2
18	-1	-1	-1	532-28	0	10	11,3	8,4

Таблиця 3.10 – Матриця планування експерименту та результати визначення корозійної стійкості порошкових лакофарбових систем з використанням наповнювача у вигляді тальку після дії сольового туману протягом 720 годин.

№	Фактори, вигляд						Ширина відшарування покриття, мм	Ширина розширення корозії, мм
	Кодований			Натуральний				
	X_1	X_2	X_3	Crylcoat 2618-3 – НАА	Тальк	TiO_2		
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**10**	**11**
1	1	1	1	608-32	40	20	2,5	2
2	1	1	-1	608-32	40	10	1,6	1,5
3	1	0	1	608-32	20	20	1,4	1,2
4	1	0	-1	608-32	20	10	2	1,9
5	1	-1	1	608-32	0	20	6,0	4,4
6	1	-1	-1	608-32	0	10	7,6	4,3
7	0	1	1	570-30	40	20	4,4	3,2
8	0	1	-1	570-30	40	10	2,3	1,6
9	0	0	1	570-30	20	20	2	1,5
10	0	0	-1	570-30	20	10	2,7	2
11	0	-1	1	570-30	0	20	6,8	4,7
12	0	-1	-1	570-30	0	10	9,5	6,1
13	-1	1	1	532-28	40	20	5,3	3,7
14	-1	1	-1	532-28	40	10	3,5	2,6
15	-1	0	1	532-28	20	20	3	1,8
16	-1	0	-1	532-28	20	10	4,3	3,2
17	-1	-1	1	532-28	0	20	8,6	6
18	-1	-1	-1	532-28	0	10	11,5	8,8

Результати досліджень свідчать про те, що введення до порошкової поліефірної системи наповнювача у вигляді метакаоліну дозволяє підвищити корозійну стійкість та зменшити ширину відшарування покриття та ширину корозії металу. Ефективність використання наповнювача залежить від його вмісту, вмісту плівкоутворювача в складі системи (рис 3.28…рис.3.31) та титану. Виявлено, що введення 20…40 % метакаоліну підвищує антикорозійні характеристики покриття в системах з вмістом плівкоутворювача в межах 53,2…60,8 %. Введення 20 % метакаоліну в склад систем призводить до зменшення відшарування покриття з 6,7 до 1,7 мм., а також зменшення ширини корозії металу з 4,5 мм до 1,15 мм в системах з 20 % діоксиду титану.

В системі з 10 % діоксиду титану ширина відшарування зменшується з 9,3 до 2,2 мм., а ширина корозії металу з 6,2 мм до 1,5 мм. При збільшені кількості плівкоутворювача до 60,8 % ширина відшарування покриття та корозії металу зменшується у всіх системах з вмістом діоксиду титану 10…20 % та метакаоліну від 20 до 40 %. Необхідно відмітити, що система з вмістом 20 % метакаоліну, 20 % діоксиду титану та 60,8 % плівкоутворювача демонструє найменші показники відшарування покриття – 1,5 мм., та корозії металу – 1,0 мм, тоді як система без метакаоліну демонструє відшарування покриття - 7,8 мм, а корозія металу становить 5,8 мм. При цьому виявлено, що введення метакаоліну менше 20 % призводить до збільшення ширини відшарування покриття та ширини корозії металу.

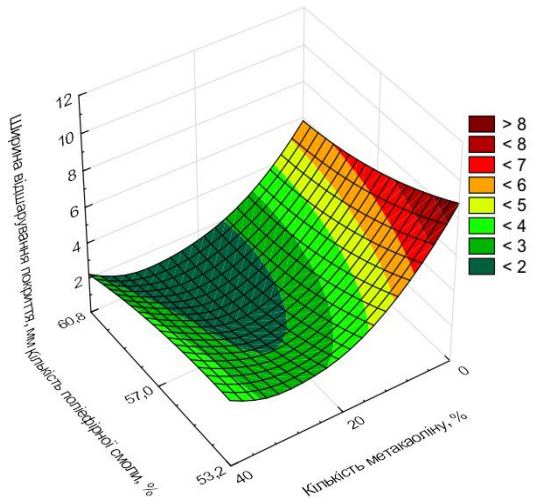
Результати досліджень відшарування покриття та ширини корозії металу свідчать про те, що при введені наповнювача у вигляді метакаоліну в кількості 20% демонструють найвищі показники корозійної стійкості покриття у всіх діапазонах вмісту плівкоутворювача в складі систем.

Введення наповнювача у вигляді тальку в кількості 20-40 % до складу поліефірної порошкової системи призводить до зменшення ширини відшарування покриття з 6,8 мм до 2 мм при вмісті плівкоутворювача 57,0 % та діоксиду титану 20 %. При цьому ширина корозії металу зменшується з 4,7 мм до 1,5 мм. Введення тальку в складі поліефірної системи в кількості менше та більше 20 % призводить до прямо пропорційного погіршення корозійної стійкості системи. Так, ширина відшарування покриття для системи без тальку з вмістом плівкоутворювача у кількості 57 % та діоксиду титану 10 % становить 9,5 мм, а ширина корозії металу 6,1 мм.. При цьому зі збільшенням кількості тальку в системі до 40 % ширина відшарування покриття зменшується до 2,3 мм., а корозія металу до 1,6 мм. В свою чергу, при введенні тальку у кількості 20 % ширина відшарування покриття становить 2,7 мм, а ширина корозії металу 2 мм (при вмісті діоксиду титану у кількості 10 %).

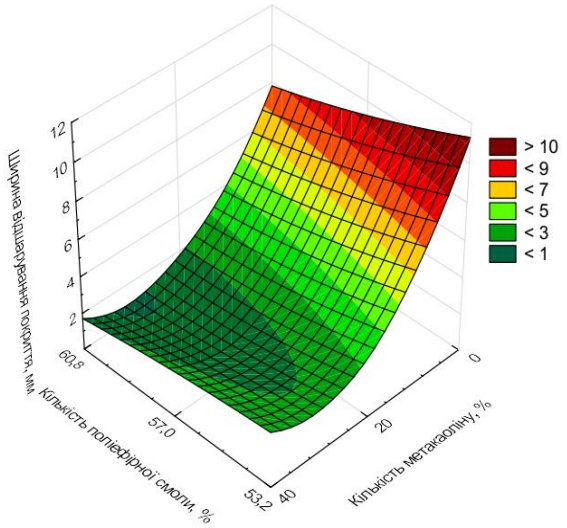
Аналіз результатів досліджень свідчить про те, що ефективність використання наповнювачів метакаоліну та тальку в складі порошкової фарби підвищується пропорційно збільшенню їх вмісту в системі. Використання вказаних наповнювачів в складі порошкової фарби сприяє зменшенню ширини відшарування покриття до 1,2 мм. та ширини корозії металу до 2,0 мм після 720 годин випробування в камері сольового туману. Оптимальна область порошкової фарби з метакаоліном та тальком, обмежена вмістом добавки в діапазоні 20 % та вмістом поліефірної смоли 57…60 %. Використання вказаного діапазону наповнювачів в складі порошкової фарби сприяє зменшенню ширини відшарування покриття та ширину корозії металу, а також класифікує покриття до категорії атмосферної корозійної агресивності С4

згідно з ISO 12944-2:2017 при забезпеченні високої (H) довговічності від15 до 25 років у відповідності до ДСТУ ISO 12944-1.

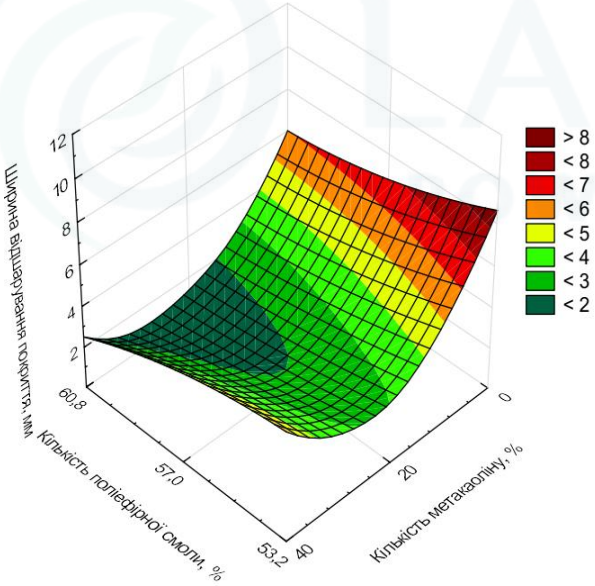
а)



б)



в)



г)

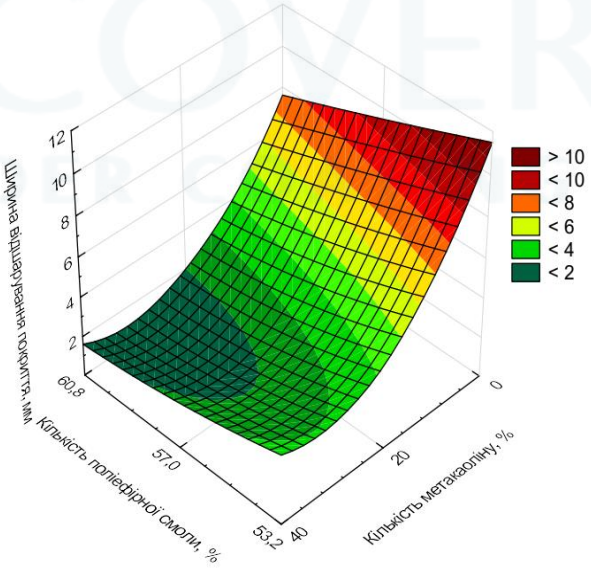


Рисунок 3.28 – Ізопараметричні діаграми зміни ширини відшарування порошкових систем протягом 720 годин дії сольового туману: а) метакаолін 20 %, діоксид титану 20 %; б) метакаолін 10 %, діоксид титану 10 %; в) тальк 20 %, діоксид титану - 20 %; г) тальк 10 %, діоксид титану - 10 %.

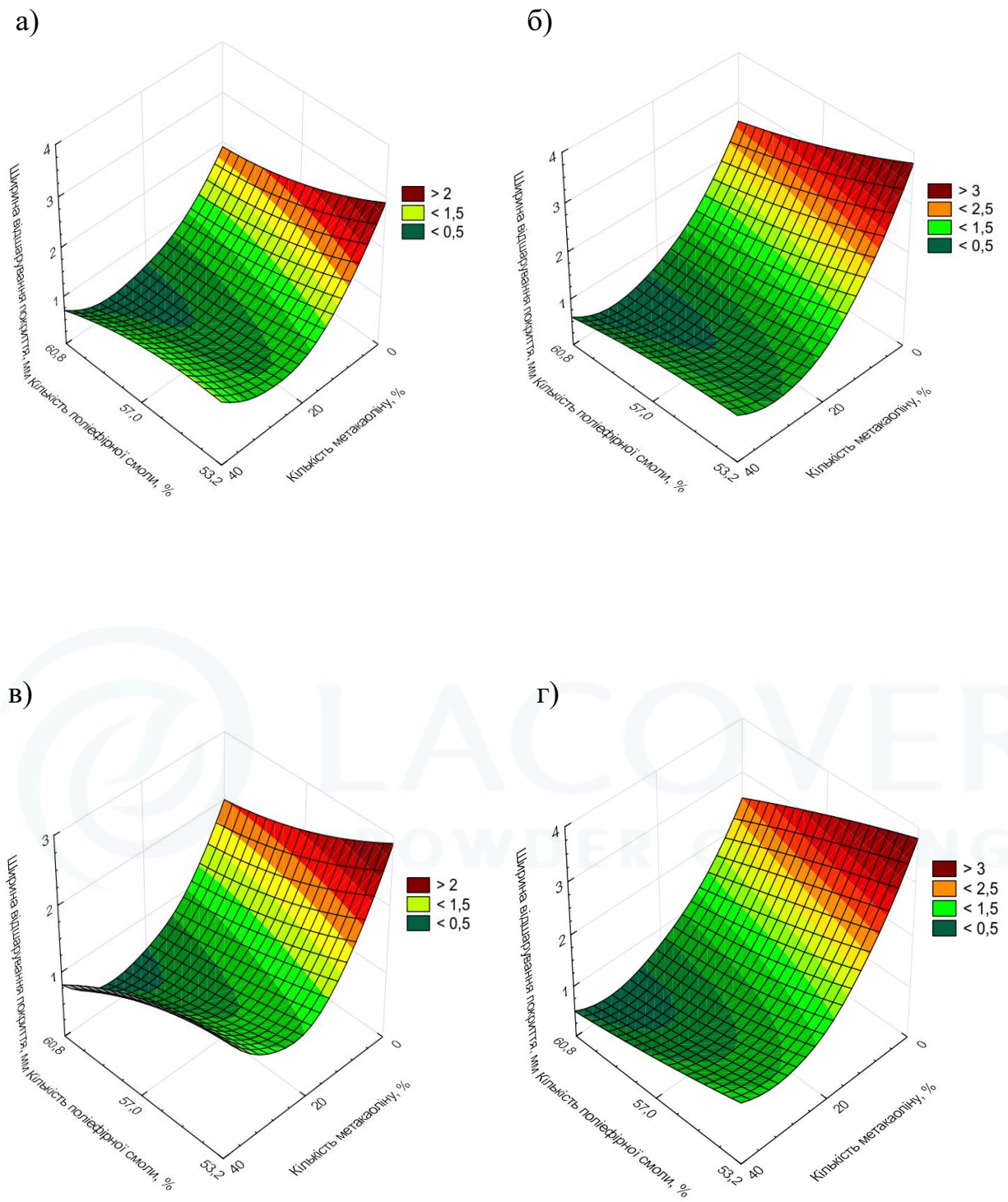
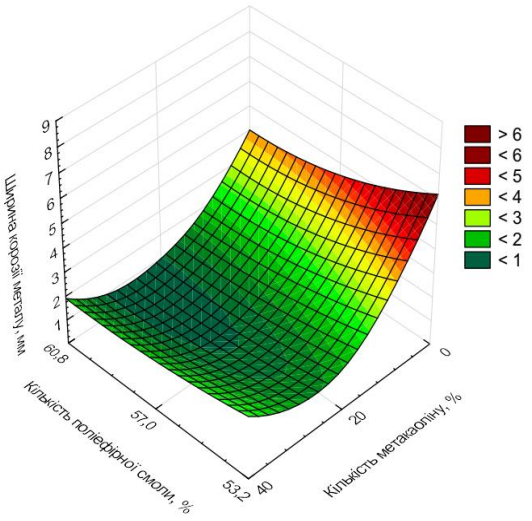
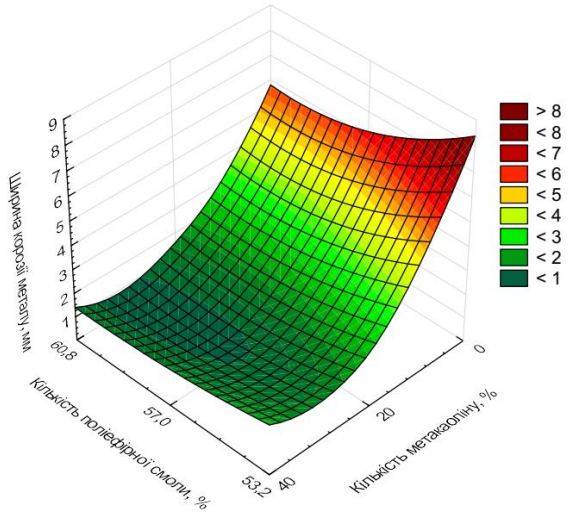


Рисунок 3.29 – Ізопараметричні діаграми зміни ширини відшарування порошкових систем протягом 240 годин дії сольового туману: а) метакаолін 20 %, діоксид титану 20 %; б) метакаолін 10 %, діоксид титану 10 %; в) тальк 20 %, діоксид титану - 20 %; г) тальк 10 %, діоксид титану - 10 %.

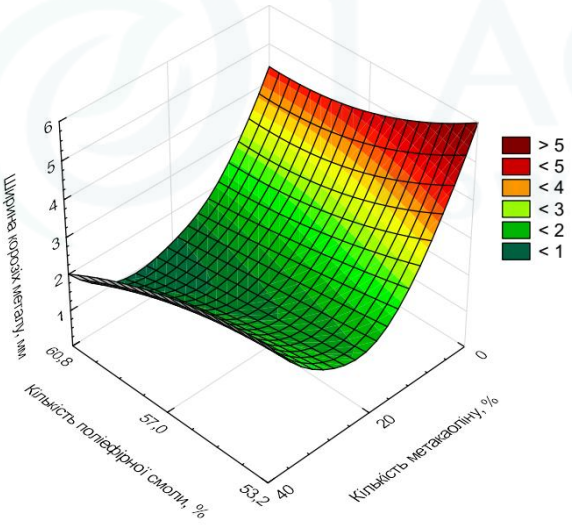
а)



б)



в)



г)

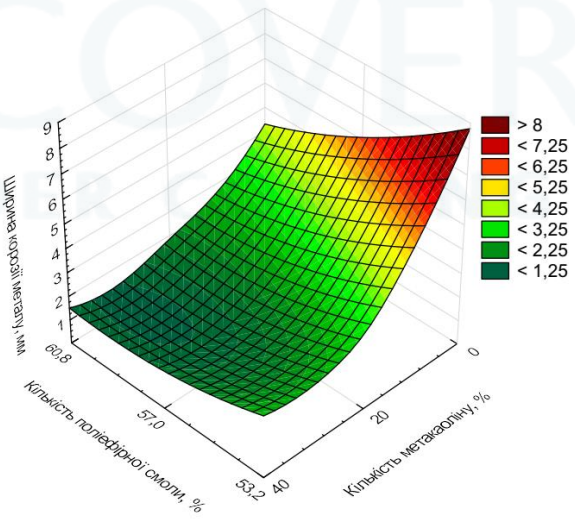
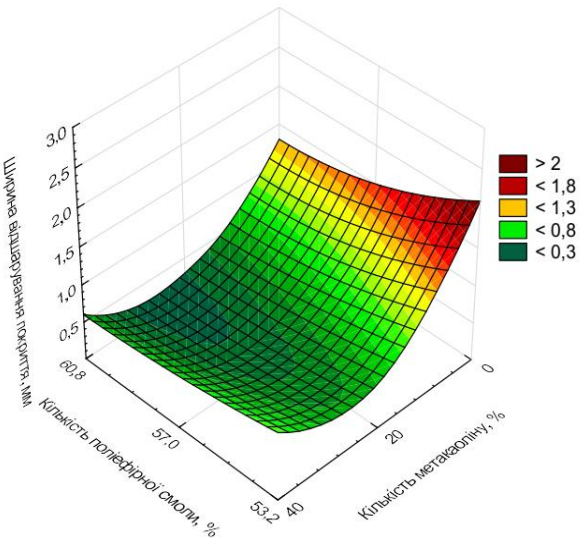
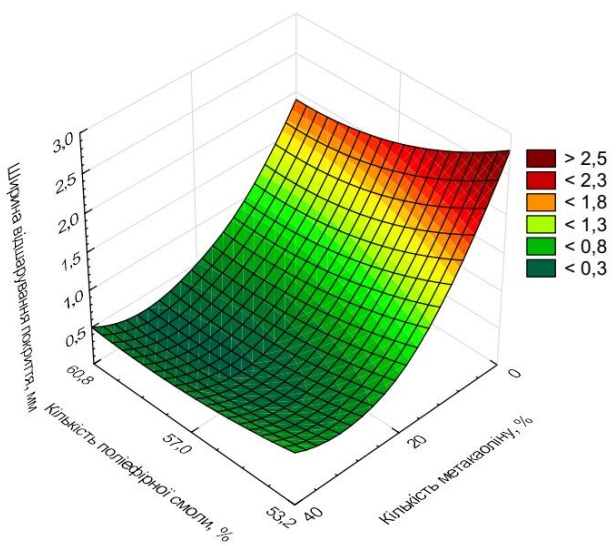


Рисунок 3.30 – Ізопараметричні діаграми зміни ширини корозії металу протягом 720 годин дії сольового туману: а) метакаолін 20 %, діоксид титану 20 %; б) метакаолін 10 %, діоксид титану 10 %; в) тальк 20 %, діоксид титану - 20 %; г) тальк 10 %, діоксид титану - 10 %.

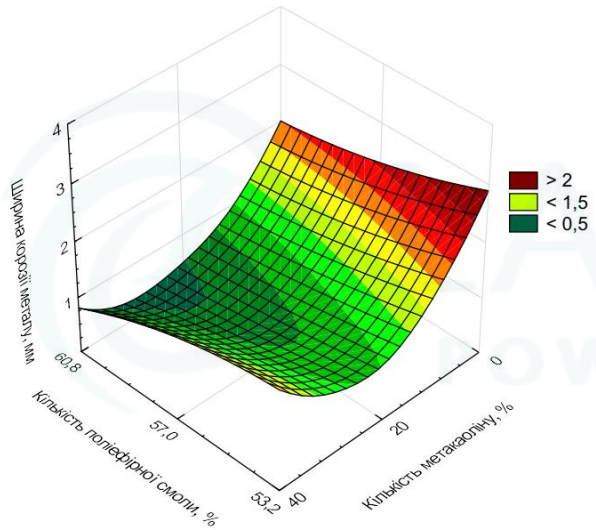
а)



б)



в)



г)

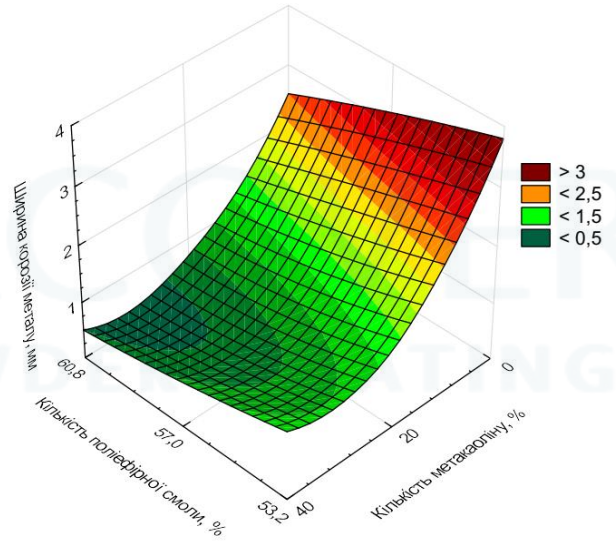


Рисунок 3.31 – Ізопараметричні діаграми зміни ширини корозії металу протягом 240 годин дії сольового туману: а) метакаолін 20 %, титан 20 %; б) метакаолін 10 %, діоксид титану 10 %; в) тальк 20 %, діоксид титану - 20 %; г) тальк 10 %, діоксид титану - 10 %.

ГЛАВА 4
УТИЛІЗАЦІЯ ВІДХОДІВ ФЕРЕТИЗАЦІЙНОЇ ОЧИСТКИ В СКЛАДІ ТЕРМОРЕАКТИВНИХ ПОРОШКОВИХ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Гальванічне виробництво – одне з найбільш великих джерел утворення токсичних і шкідливих відходів, в т.ч при підготовці металевої поверхні перед нанесенням порошкових лакофарбових матеріалів [272]. Джерелами забруднення навколишнього середовища в гальванічному виробництві є не тільки промивні стічні води, але і відпрацьовані висококонцентровані розчини. Скиди відпрацьованих розчинів за обсягом становлять 10 ÷ 15 % від загальної кількості стічних вод, а за загальним вмістом скиди забруднень досягають 70 %. В результаті із недостатньо-очищеними гальванічними стічними водами в водні об'єкти щороку потрапляють тисячі тон високотоксичних сполук, які містять іони важких металів. Таким чином, в результаті операцій із нанесенням гальванічних покриттів із стічними водами безповоротно втрачається значна кількість цінних хімічних речовин, що мають негативний вплив на екологію довкілля.

Відходи гальванічних виробництв залежно від джерел утворення розділяють на наступні види: відпрацьовані концентровані технологічні розчини (відпрацьовані електроліти, розчини зняття покриттів, кислі і лужні травильні розчини та ін.); промивні води; гальванічні шлами.

Зазначені високотоксичні відходи характеризуються складним хімічним складом, оскільки містять різноутворюючі сполуки важких металів, кислот, лугів, органічних речовин. В таблиці 4.1 представлені склади найбільш поширених розчинів травлення сталевих виробів.

Таблиця 4.1 – Розчини травлення сталевих виробів.

Метал основи	Склад розчину		Екологічна небезпека розчинів компонентів
	Компоненти	Кількість, г/дм^3	
Сталь, чугун	H_2SO_4	150 -250	$10{,}7 \cdot 10^6$
	Інгібітор КІ	3 - 5	
	Синтанол ДС-10	3 - 5	
Сталеві деталі	H_2SO_4	100 - 200	$1{,}4 \cdot 10^6$
	Kl	0,8 - 1,0	
	Інгібітор КІ -	8 - 10	

Продовження таблиці 4.1.			
Сталей марки 20Х13, 40Х13 і інш.	H_2SO_4	350 - 450	$7 \cdot 10^3$
	HCl	70 - 90	
	HNO_3	70 - 90	

Вміст забруднювачів у гальванічних відходах змінюється залежно від характеру виробництва та особливостей технологічних операцій нанесення покриття (табл. 4.2).

Таблиця 4.2 – Вміст забрюднювачів у гальванічних відходах.

Найменування та склад відходу	Вміст, %
Відпрацьований розчин на основі гідроксиду натрію при очистці виливків із чорного металу: - H_2O - NaOH - $Fe^{заг.}$	 72 21 7
Відпрацьовані лужні стічні води: - H_2O - NaOH - $Zn(NO_3)_2$	 78 20 2
Осади нейтралізації лужних стічних вод з коагуляцією сульфатом алюмінію в суміші: - NaOH - $Zn(SO_4)$ - $Cu(SO_4)$	 81 4 4
Відходи розплавів гідроксиду натрію гартівних ванн при термічній обробці металевих поверхонь: - NaOH - механічні домішки	 82 18
Відпрацьований розчин травлення алюмінію на основі гідроксиду натрію: - H_2O - NaOH - Al^{3+}	 15 29 56
Відпрацьовані відходи при механічній очистці ємностей зберігання сірчаної кислоти: - $Fe_2(SO_4)_3$ - H_2SO_4	 80 20

Продовження таблиці 4.2.	
Відпрацьований сірчанокислотний розчин травлення сталевих виробів: - $FeSO_4$ - H_2SO_4 - H_2O	 52 8 40

Таким чином, хімічний склад гальванічних шламів відрізняється великою різноманітністю, що істотно впливає на вибір методу їх обробки. Якщо шлам містить сполуки важких металів, тоді процеси зневоднення таких осадів інтенсифікується і зменшується витрата реагентів на коагуляцію. До того ж, форма їхнього перебування у складі гальванічних відходів і близькість їх хімічних властивостей вимагають розуміння спеціальних хімічних методів виділення та утилізації. Тому рециркуляція металів з гальванічних відходів не є економічно вигідною. Єдиним, перспективним заходом утилізації гальванічних відходів, є їх застосування як добавок у різних будівельних матеріалах, що застосований у багатьох розвинених країнах. З одного боку, за даними вітчизняних і зарубіжних досліджень, домішки гальванічних відходів у будівельних матеріалах покращують експлуатаційно-технічні якості останніх, – з іншого, не вимагають економічних витрат на заходи, спрямовані на запобігання їх негативного впливу на навколишнє середовище [273]. Сучасні вимоги, щодо застосування технологій утилізації гальванічних відходів направлені на створення екологічно безпечних, ресурсозберігаючих, маловідходних виробництв, де відходи одних виробництв повністю чи частково будуть сировиною для інших, тобто каскадної схеми виробництва.

Головним завданням залишається впровадження маловідходних екологічно безпечних технологій та розробка процесів утилізації гальванічних відходів, що знижують антропогенне навантаження на біосферу і забезпечують раціональне використання природних ресурсів.

4.1. Технологія феретизаційної очистки гальванічних відходів

Аналізуючи стан розвитку способів утилізації гальванічних відходів [274], найбільш універсальною і прогресивною є застосування феритизаційної технології, яка включає безліч аспектів, які одночасно протікають при хімічних процесах, а також фазових перетворень продукту.

Одним із завдань застосування методу феритизації є забезпечення ефективності вилучення важких металів з робочих розчинів та їх переведення

у хімічно стійку кристалічну структуру матеріалу. Слід зазначити, що традиційний процес феритизації є досить енергоємним, оскільки він відбувається, як правило, при температурі вище 75 ºС [275]. Тому, традиційний термічний спосіб активації процесу є доволі енергоємним та ресурсозатратним.

Альтернативою термічному способу може слугувати процес активації реакційної суміші електромагнітними імпульсними розрядами [276, 277]. Застосування електромагнітних імпульсних розрядів дозволяє значно інтенсифікувати процес очистки, скоротити енерговитрати, підвищити продуктивність процесу. Крім того, особливістю запропонованої нової технології є можливість проведення процесу активації при кімнатній температурі (16 ± 2 ºС) при тривалому терміні експлуатації обладнання, яке генерує електромагнітні імпульсні розряди [278].

Також, одним із недоліків феритизації термічним способом є використання великої кількості солей заліза. Ефективним вирішенням цієї проблеми в феритизаційному процесі може слугувати заміна реагента сульфату заліза на відпрацьований сірчанокислотний розчин травлення сталі. Це дозволить вирішити питання коштовної утилізації токсичних травильних розчинів, а також відмовитися від застосування дороговартісного чистого реагенту сульфату заліза в процесі очистки.

Вивчення літературно-патентних джерел [279, 280], із врахуванням умов утворення гальванічних відходів залежно від характеру виробництва та особливостей технологічних операцій підготовки металу перед нанесенням покриття, дозволили відібрати три найбільш перспективних методики очистки відходів: отримання осаду електроерозійним диспергуванням, отримання осаду магнетиту феритизацією з відпрацьованих травильних розчинів, отримання осаду нікельцинкового фериту методом феритизації з відпрацьованих технологічних розчинів. Дані методики було використано для проведення досліджень з визначенням найбільш ефективної технології утилізації гальванічних відходів, з подальшою можливістю застосування отриманого продукту, як сировини в складі порошкових лакофарбових матеріалів. Опис відібраних методик очистки наведено нижче.

Слід зазначити, що під час підготовки металу для забезпечення необхідної форми та розміру виробу/деталі перед нанесення покриття утворюється велика кількість відходів у вигляді металевої стружки, які також негативно впливають на екологію довкілля. Тому в робоі було розглянуто можливість утилізації вказаних відходів в складі порошкових лакофарбових матеріалів шляхом застосування технології електроерозійного диспергування.

Отримання осаду полівалентного оксиду електроерозійним диспергуванням. Мікрочастинки магнітних оксидів феруму виготовляються шляхом електроерозійного диспергування заліза безпосередньо у воді, яка постійно прокачується через реактор (рис. 4.1 а). Установка складається з імпульсного генератора (1), що дозволяє змінювати частоту і напругу розряду в широких межах (100-500 Гц і 100-500 В), реактора (2) і седиментаційного резервуару (3), обидва з'єднані з насосом (4). Метод ЕЕД вимагає низької питомої енергоємності - для виготовлення 1 кг порошку потрібно всього 1,5 - 3 кВт. Використовуючи дану лабораторну установку можна виготовити приблизно 1-2 кг/год порошку.

Металева стружка випаровувалась у плазмі, утвореної під дією електричних імпульсних розрядів між електродами та металевими стружками (рис. 4.1 б) з подальшою конденсацією мікрокрапель. Конденсовані металеві крапельки окислюються киснем, який утворюється в плазмі через розкладання води. Вироблений порошок за рахунок потоку циркулюючої води переноситься в седиментаційні резервуари, де відбувається осадження. Вологий осад після видалення з резервуарів для седиментації піддається сублімації та подальшій сушці.

Рисунок 4.1, а – Лабораторна установка для електроерозійного диспергування (ЕЕД): 1 - генератор, 2 - реактор, 3 – седиментаційний бак, 4- насос

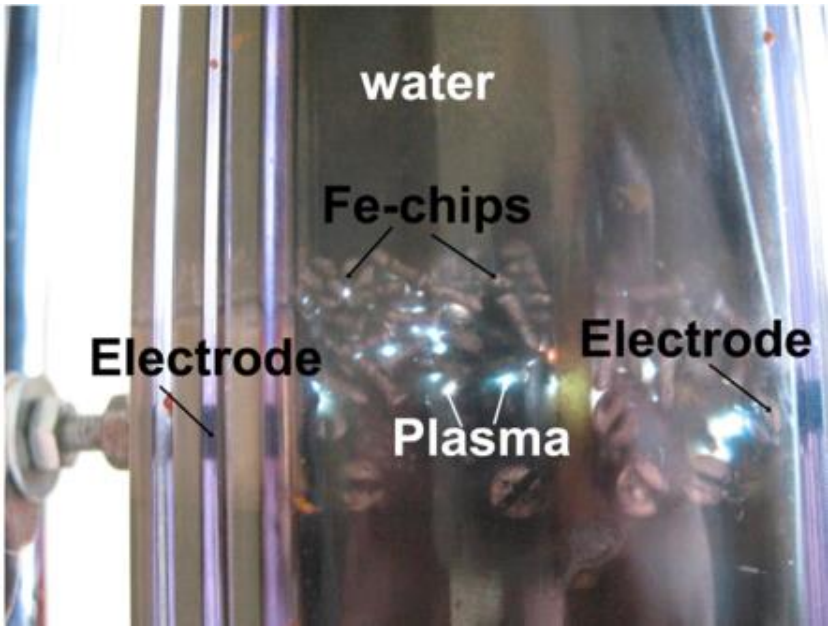


Рисунок 4.1, б – Реактор ЕЕД для синтезу порошку оксиду заліза із залізної стружки Ст.3 (ДСТУ 2651-94 / ГОСТ 380-94, A568M/ ASTM та 1.0116/ DIN EN 10025)

Для одержання порошку полівалентних оксидів заліза були використані залізна стружка та електроди з вуглецевих сталей Ст3 (ДСТУ 2651-94 / ГОСТ 380-94), а також A568M/ ASTM or та 1.0116/ DIN EN 10025).

Результати рентгеноструктурного аналізу порошку, одержаного методом ЕЕД показали, що основною фазою порошків є магнетит (Fe_3O_4). Інша виявлена фаза - металічне залізо (Fe), але його частка менша. Ще одна виявлена фаза - вюстіт (FeO).

Отримання осаду магнетиту феритизацією з відпрацьованих травильних розчинів сталевих покриттів. Робочі розчини з ємності відпрацьованого сірчанокислотного розчину травлення сталі дозували в ємність для перемішування компонентів розчинів. Основні характеристики відпрацьованого сірчанокислотного травильного розчину та відпрацьованого розчину на основі гідроксиду натрію отриманих в процесах знежирення та очищення електродного дроту перед зварюванням конструкцій представлено у табл. 4.3 та табл. 4.4, відповідно. Для досягнення потрібного значення концентрації іонів заліза здійснювався процес дозування водопровідної води до заданих концентрацій, встановлених при плануванні експерименту. Потім в отриманий розчин при постійному механічному перемішуванні додавали відпрацьований лужний розчин на основі гідроксиду натрію для коригування потрібного значення pH, що визначався за допомогою pH – електрода під'єднаного до pH – метра (рис. 4.2). Після перемішування сформовану суспензію спрямовували в ємність, яка знаходиться в корпусі ферит-реактора.

Після того як, в ємність перекачали необхідний об'єм суспензії V = 100 см^3, на нього діяли електромагнітними імпульсними розрядами з одночасною безперервною аерацією 30 хв. Процес феритизації здійснювався при кімнатній температурі 18 ± 2°С. Подача імпульсної напруги здійснювалась через електромагнітні котушки з стальним сердечником, які прикріплені до корпусу електромагнітної імпульсної установки та під'єднані до джерела напруги та електронного блок-корпусу (рис. 4.3). Електронний блок корпус з'єднувався з комп'ютером. Процес контролю режимними характеристиками роботи електромагнітного імпульсного обладнання здійснювалось за допомогою розробленої комп'ютерної програми. Після закінчення процесу активації і окислення, розчин спрямовували на процес зневоднення суспензії.

Для створення ЗМП було розроблено керований генератор прямокутних імпульсів на основі плати мікроконтролера ATmega328p. Вихідна напруга імпульсів на 8 цифрових виходах плати контролера становила 5 В, максимальний струм 20 мА.

Зміна амплітуди магнітної індукції в робочій зоні установки проводилося блоком живлення UTP3305C через інтерфейс RS – 232 в значеннях 0,1 Тл. Сталими були інші параметри експерименту генерації ЗМП: частота імпульсів 1 Гц, період між імпульсами 100 мс, тривалість імпульсу 1000 мс.

Після закінчення процесу окислення, за допомогою насоса дозатора частину об'єму активованої суспензії спрямовують у відстійник, а іншу на аналіз визначення основних фізико-хімічних властивостей осаду. Свіжо-сформований осад, який утворився в осадковій частині відстійника виводився через патрубок і спрямовувався у шламозбірник. Відразу після осадження, отриманий продукт висушували при 90ºС в електросушильній шафі протягом доби.

Таблиця 4.3 – Характеристики сірчанокислотного травильного розчину

Вміст речовин в розчині, г/дм^3			Властивості		
$FeSO_4$	$Fe^{заг.}$	H_2SO_4	pH	Завислі речовини, г/дм^3	Колір
126,5	46,6	21,0	1,41	0,35	коричневий

Таблиця 4.4 – Характеристики відпрацьованого розчину гідроксиду натрію

Вміст NaOH в розчині, г/дм^3	Властивості	
	Завислі речовини, г/дм^3	Колір
21,4	1,1	безбарвний

а) б)

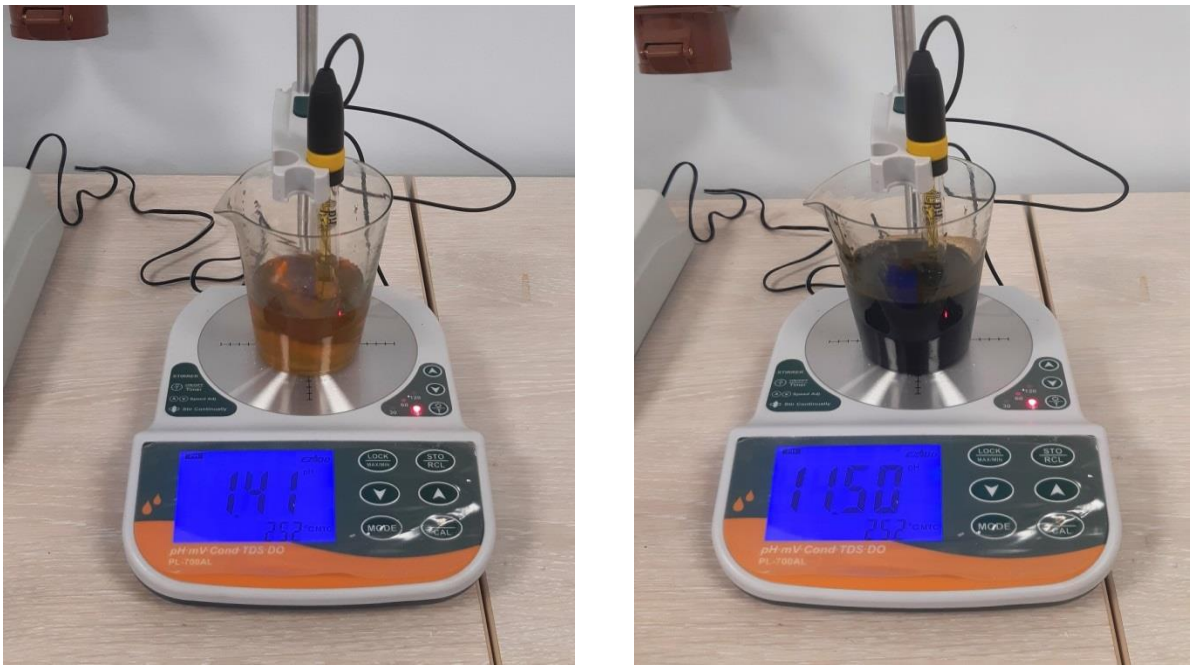


Рисунок 4.2 – Процес корегування величини pH для проведення процесу феритизації: а) вихідне значення pH сірчанокислого розчину; б) значення pH реакційної суміші після додавання відпрацьованого лужного розчину

а) б)

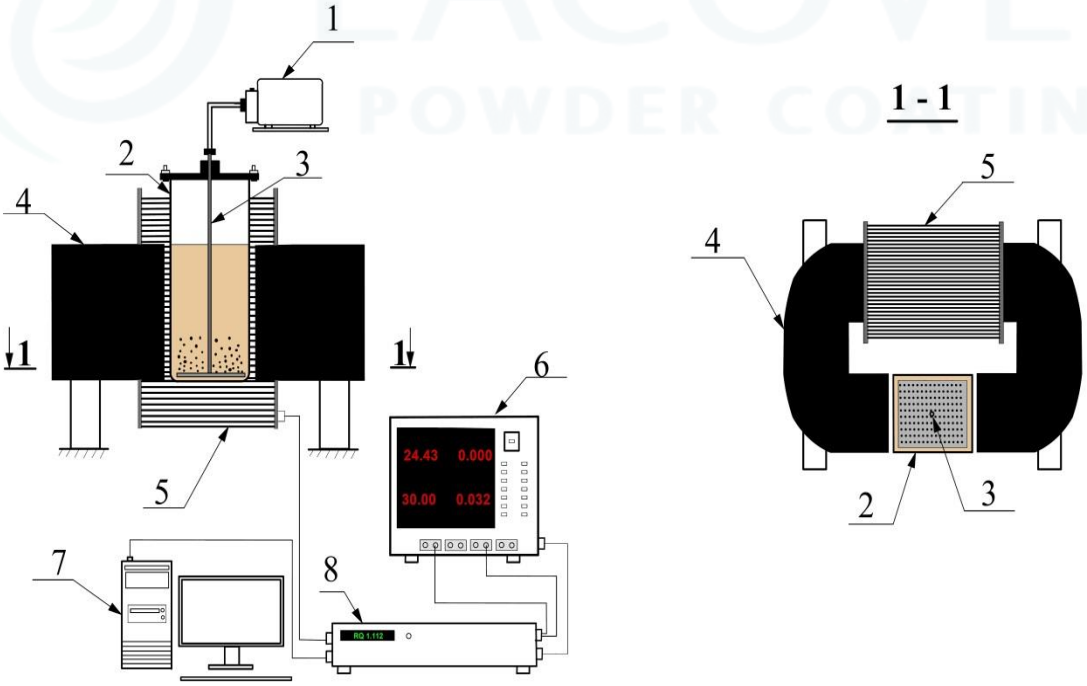


Рисунок 4.3 – Лабораторна установка з переробки травильних розчинів феритизацією: *а* – загальний вигляд; *б* – розріз 1 – 1; 1 – компресор; 2 – ємність з реакційною сумішшю; 3 – аератор; 4 – стальний сердечник; 5 – електромагнітна котушка; 6 – джерело живлення; 7 – комп’ютер; 8 – електронний блок корпус

Фазовий аналіз порошку висушених феритних осадів здійснювався методом рентгенівської дифракції в покроковому режимі з Cu-Kα випромінюванням на дифрактометрі Ultima IV (Японія). Зйомка проводилась в інтервалі кутів 2θ 6…65 ° з кроком сканування 0,05° та часом експозиції в точці 2 с.

Процес феритизації отриманої реакційної суміші проводився згідно оптимальних технологічних параметрах, які були встановлені в роботах [281, 282]: вихідна концентрація іонів заліза в розчині сягала значень 10 г/дм^3; величина pH = 11,5; тривалість процесу τ = 30 хв. Часткове окислення Fe^{2+} в Fe^{3+} здійснювалось аерацією реакційної суміші киснем повітря зі швидкістю 0,15 м^3/год.

Результати ренгенофазового аналізу зразків порошків показали наявність 100 % вмісту фази магнетиту Fe_xO_4.

Отримання осаду нікельцинкового фериту методом феритизації з відпрацьованих технологічних розчинів. В лабораторних експериментах використовували відпрацьований технологічний розчин ванн нікелювання і цинкування. Склад вихідного електроліту нікелювання і цинкування представлено в табл. 4.5, та табл. 4.6, відповідно. Для здійснення процесу феритизації додавали відпрацьований травильний розчин, який містить сульфат заліза (II) основні характеристики якого наведено в табл.5.3., а також відпрацьовані розчини на основі гідроксиду натрію (табл.5.4.), з масовою часткою NaOH 21 % для встановлення необхідного значення pH. Процес феритизації здійснювався в періодичному режимі з використанням вищевказаної установки (рис. 4.3). Для досягнення необхідних для здійснення процесу феритизації умов вихідні розчини розбавлялися з водопроводною водою. Технологія феритизаційного синтезу нікельцинкового фериту активацією реакційної суміші ідентична методиці отримання магнетит. Технологічні параметри в експериментах змінювались у таких межах:

– сумарна концентрація іонів важких металів C_Σ= 10 г/дм^3;

– співвідношення концентрацій іонів $Fe^{2+,3+}$ до C_Σ = (Ni^{2+} + Zn^{2+}) сягає значенню 4;

– концентрація іонів важких металів на 1 дм^3 ($Fe^{2+,3+}$ = 8 г/дм^3, Ni^{2+} = 1 г/дм^3 Zn^{2+} = 1 г/дм^3);

– величини pH 11,5; тривалість процесу очистки τ= 30 хв.

Об’єм, густину і вологість отриманих осадів після центрифугування визначали за стандартними методиками за допомогою аналітичних терезів «AXIS» серії AD100 3 класу точності, технічних терезів «CAS» серії SW-2 середнього класу точності, центрифуги ОПн-8 (УХЛ 4.2), ротора РУ-180 Л та електросушильної шафи СНОЛ 67/350.

Структурний аналіз отриманих осадів проводили методом порошкової рентгенівської дифракції в покроковому режимі з Cu - Kα випромінюванням на дифрактометрі Ultima IV. Для вивчення мікроструктури зразків осадів використовували растровий електронний мікроскоп-мікроаналізатор РЕММА-101А.

Таблиця 4.5 – Склад електроліту цинкування

Компоненти електроліту	Концентрація компонентів електроліту, г/дм^3
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	200-250
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	20-30
$Na_2S0_4 \cdot 10H_2O$	50-100
Екологічна небезпека електроліта	$5{,}7 \cdot 10^6$

Таблиця 4.6 – Склад електроліту нікелювання

Компоненти електроліту	Концентрація компонентів електроліту, г/дм^3
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	180-220
NaCl	1,5-2,5
H_3BO_3	25-40
$Na_2S0_4 \cdot 10H_2O$	40-60
$K_2S_2O_8$	1-3
$KF \cdot 2H_2O$	1,5-2,5
Екологічна небезпека електроліта	$4{,}6 \cdot 10^6$

Для встановлення потенційної стійкості отриманих феритизованих осадів шляхом вилуговування іонів важких металів було проведено дослідження на вміст залишкових концентрацій зазначених компонентів у елюаті з pH = 6,6. Дослідження проводилися з метою подальшого екологічного безпечного використання феритних осадів в складі порошкових лакофарбових матеріалів при їх виробництві.

Структурні дослідження методом рентгенівської дифрактометрії свідчать про високу кристалічність отриманих осадів феритизації [283].

4.2. Вплив феретизаційних відходів на формування властивостей порошкових покриттів.

Для виявлення можливості утилізації отриманого осаду феритизації в складі порошкових лакофарбових матеріалів проведено дослідження їх впливу

на формування фізико-механічних та експлуатаційних властивостей порошкових покриттів.

В якості плівкоутворюючого компоненту використано карбоксиловмісну поліефірну смолу виробництва компанії “Alnex” Crylcoat 2618-3, характеристика якої наведено в табл.3.1 (розділ 3). Для карбоксиловмісної поліефірної смоли є також обов’язковим використання структуроутворюючого затверджувача. В даній роботі використано затверджувач у вигляді НАА.

В якості контрольного складу було використано систему порошкового покриття, що вміщує сульфат барію, який є традиційним наповнювачем для отримання порошкового лакофарбового матеріалу. Характеристика наповнювача наведено в табл. 3.6 (розділ 3).

Для забезпечення покривності поверхні металевих зразків в досліджуваних порошкових системах було обрано білий пігмент у вигляді діоксиду % (TiO_2).

В результаті технології очистки гальванічних відходів було отримано три види зразків осаду: зразок №1 – осад полівалентого оксиду заліза отриманий електроерозійним диспергуванням, зразок № 2 – осад магнетиту отриманий феритизацією з відпрацьованих травильних розчинів, зразок № 3 – осад нікельцинкового фериту отриманий феритизацією з відпрацьованих технологічних розчинів**.** Дані зразки осадів використано в якості часткової заміни наповнювача в складі порошкових систем.

Склади досліджуваних порошкових систем з використанням отриманих осадів феритизаціїї наведено в табл. 4.7.

Таблиця 4.7 – Склади порошкових систем

№ п/п	Вміст сировинних матеріалів, %						
	Crylcoat 2618-3	НАА	TiO_2	Сульфат барію	Зразок №1	Зразок №2	Зразок №3
1	57	3	10	30	-	-	-
2				25	5	-	-
3				20	10	-	-
4				15	15	-	-
5				25	-	5	-
6				20	-	10	-
7				15	-	15	-
8				25	-	-	5
9				20	-	-	10

За результатами досліджень виявлено, що введення осадів феритизації до складу порошкових лакофарбових систем, в загальному, сприяє підвищенню механічних та експлуатаційних властивостей матеріалу. Так, покриття з використанням наповнювача у вигляді сульфату барію (контрольний склад) характеризується наступними властивостями: міцність до дії зворотного удару – 20 см/кг (рис. 4.4), міцність на згин навколо циліндричного стрижня становить 8 мм (рис. 4.5), міцність на витягування – 5,0 мм (рис. 4.6), В той же час, введення осаду полівалентного оксиду заліза у кількості 10 % за мас. до порошкової системи (склад № 3) сприяє підвищенню міцності до дії зворотного удару покриття – 40 см/кг, що на 50 % вище порівняно з контрольним складом, при цьому спостерігається зростання міцності на згин навколо циліндричного стрижня на 25 % та міцності на витягування на 28 %. Зі збільшенням вмісту осаду полівалентного оксиду заліза у кількості 15 % за мас. в складі порошкової системи (склад №4), механічні властивості покриття зростають. Це може бути пов'язано зі збільшенням коефіцієнта ущільнення системи шляхом зміни форми частинок наповнювача з кубічної (сульфат барію) на сферичну (осад полівалентного оксиду заліза), а також підвищенням сорбції полімерної фази на поверхні частинок наповнювача, що визначає підвищення механічних властивостей покриття.

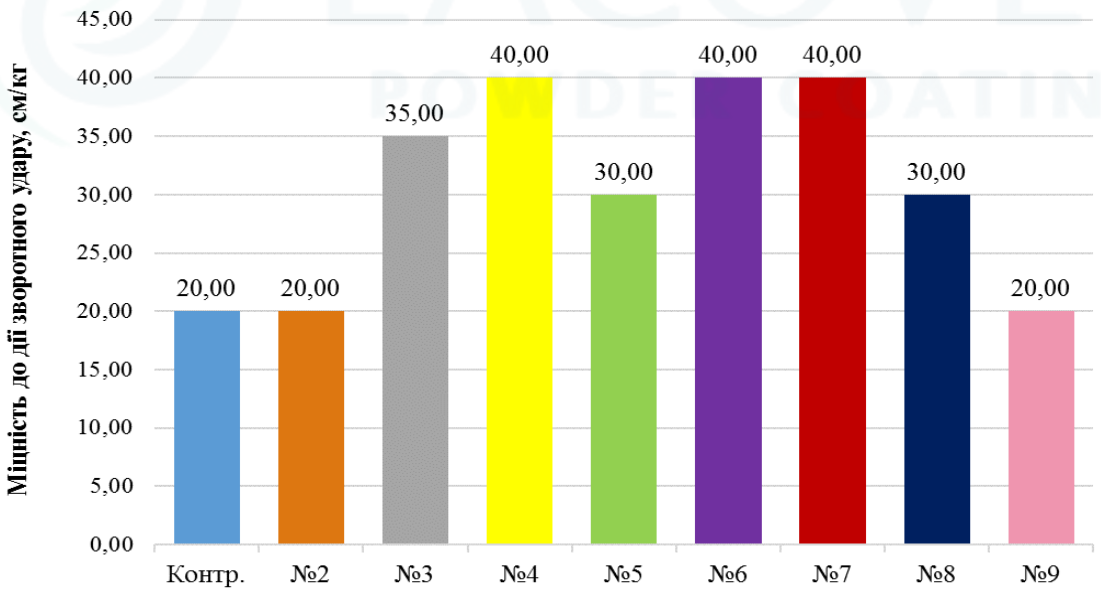


Рисунок 4.4 – Міцність покриття до дії зворотнього удару на основі досліджуваних систем (згідно табл. 4.7).

Аналогічна тенденція зберігається і при введенні осаду магнетиту до складу досліджуваних систем. Так, введення осаду магнетиту у кількості 5 % за мас. (склад №5) сприяє підвищенню міцності до дії зворотнього удару (35

см/кг) та міцності на витягування (6,1 мм) що на 57 % та 21 %, відповідно, більше порівняно з контрольним складом. При цьому міцність на згин покриття зберігається на рівні контрольного складу. Збільшення вмісту осаду феритизації у кількості 10...15 % за мас. в складі досліджуваних систем (склад №6, №7) сприяє підвищенню міцності до дії зворотнього удару покриття – 40 см/кг, міцності на згин покриття – 5 мм, міцності на витягування – 5,9…7,4 мм.

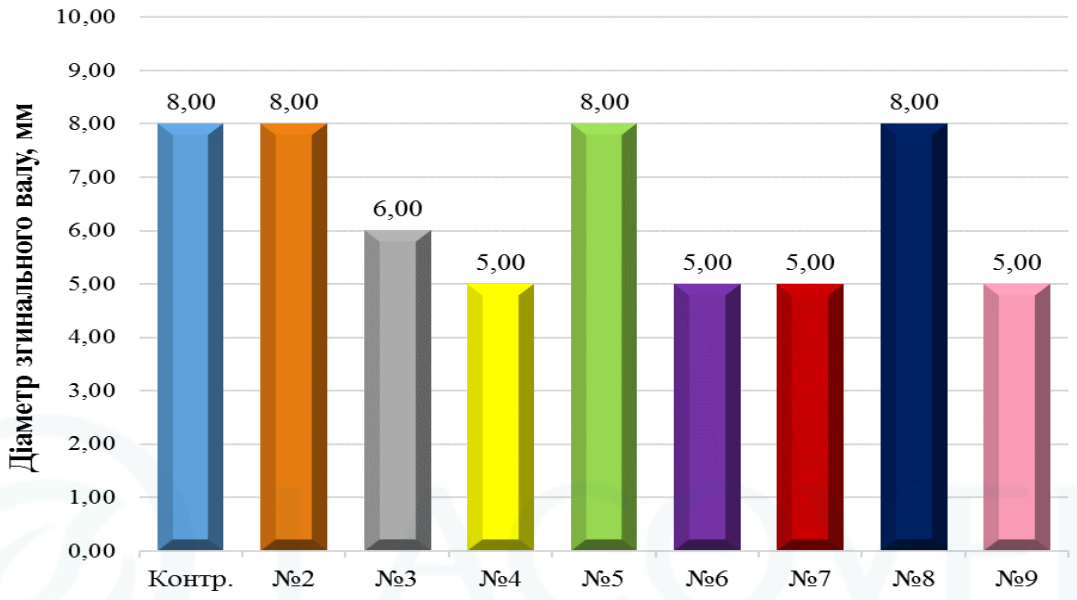


Рисунок 4.5 – Міцність покриття на згин навколо циліндричного стрижня на основі досліджуваних систем (згідно табл. 4.7).

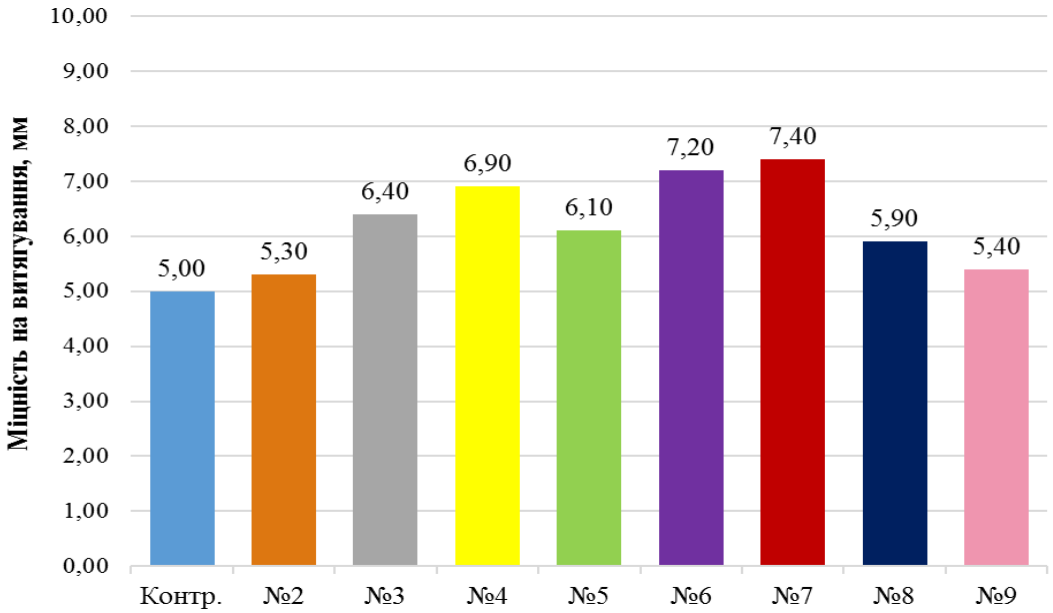


Рисунок 4.6 – Міцність покриття на витягування на основі досліджуваних систем (згідно табл. 4.7).

Введення осаду нікель-цинкового фериту забезпечує найменше зростання механічних властивостей покриття серед використаних зразків відходів. Так, введення осаду нікель-цинкового фериту у кількості 5 % за мас. (склад №8) сприяє підвищенню міцності до дії зворотного удару (30 см/кг) та міцності на витягування (5,9 мм) що на 33 % та 16 %, відповідно, більше порівняно з контрольним складом. Однак, зі збільшенням вмісту осаду нікель-цинкового фериту до 10 % за мас. в складі досліджуваної системи (склад № 9) міцність покриття до дії зворотнього удару знижується до 20 см/кг та зберігається на рівні контрольного складу. При цьому міцність на витягування покриття становить 5,4 мм.

Таким чином в результаті досліджень виявлено, що введення феритних осадів до складу досліджуваних систем забезпечує отримання високих механічних характеристик покриттів, що, в свою чергу, дає підставу розглядати досліджувані феритні осади як сировинний матеріал для отримання порошкових лакофарбових матеріалів, а також сприяє можливій утилізації гальванічних відходів, які утворюються під час підготовки металу перед фарбування.

Наступним етапом роботи було визначення корозійної стійкості покриттів на основі досліджуваних систем із використанням феритних осадів.

Дослідження корозійної стійкості систем порошкових покриттів проведено у відповідності до ДСТУ ISO 9227:2015 «Випробування на корозію в штучних атмосферах. Випробування соляним туманом (конденсація водного розчину хлориду натрію на поверхні зразків при температурі 35 ºС)».

За результатами досліджень показано (рис. 4.7., рис. 4.8), що використання сульфату барію в складі порошкової фарби (контрольний склад) протягом 720 годин витримки покриття в камері сольового туману призводить до відшарування покриття на 8,7 мм (рис. 4.7). При цьому середня ширина корозії металу становить 6,6 мм (рис. 4.8).

Введення осаду полівалентого оксиду заліза у кількості 5 % призводить до зниження корозійної стійкості порошкового покриття. Так, середня ширина відшарування покриття збільшується на 16 % і становить 10,3 мм. (рис. 4.7), а середня ширина розширення корозії металу збільшується на 8 % порівняно з контрольним складом (рис. 4.8). В той же час, зі збільшенням вмісту осаду полівалентого оксиду заліза у кількості 10 % в складі (№ 3) досліджуваної системи сприяє підвищенню корозійної стійкості покриття – знижується відшарування покриття на 7 % і становить 8,2 мм (рис. 4.7), а також знижується ширина корозії металу на 14 % (5,7 мм) порівняно з контрольним складом (рис. 4.8). Найбільш ефективним є введення полівалентого оксиду заліза у кількості 15 % - середня ширина відшарування покриття знижується на 10 % і становить

7,9 мм. (рис. 4.7), а середня ширина розширення корозії металу знижується на 23 % порівняно з контрольним складом (рис. 4.8).

В загальному, введення осаду магнетиту до складу досліджуваних систем забезпечує отримання значень відшарування покриття та розширення корозії металу при дії сольового туману протягом 720 годин, які є суттєво нижчими показниками порівняно із контрольною системою (рис. 4.7., рис. 4.8). Так, введення осаду магнетиту у кількості 10 % до складу (№ 6) досліджуваної системи сприяє зниженню відшарування покриття на 9 % і становить 7,9 мм (рис. 5.4), а також зниженню ширина корозії металу на 40 % (4,0 мм) порівняно з контрольним складом. Введення осаду магнетиту у кількості 15 % забезпечує найбільшу корозійну стійкість покриття серед досліджуваних систем – середня ширина відшарування покриття знижується на 60 % і становить 3,6 мм. (рис. 4.7), а середня ширина розширення корозії металу знижується на 78 % порівняно з контрольним складом (рис. 4.8).

Слід зазначити, що введення осаду нікель-цинкового фериту до складу досліджуваних систем призводить до зниження корозійної стійкості покриття, з відповідним підвищенням відшарування покриття (17,5…18,2 мм) та розширенням ширини корозії металу (14,3…14,6 мм), що на 145…150 % та 128…132 % є більшим порівняно з контрольної системою.

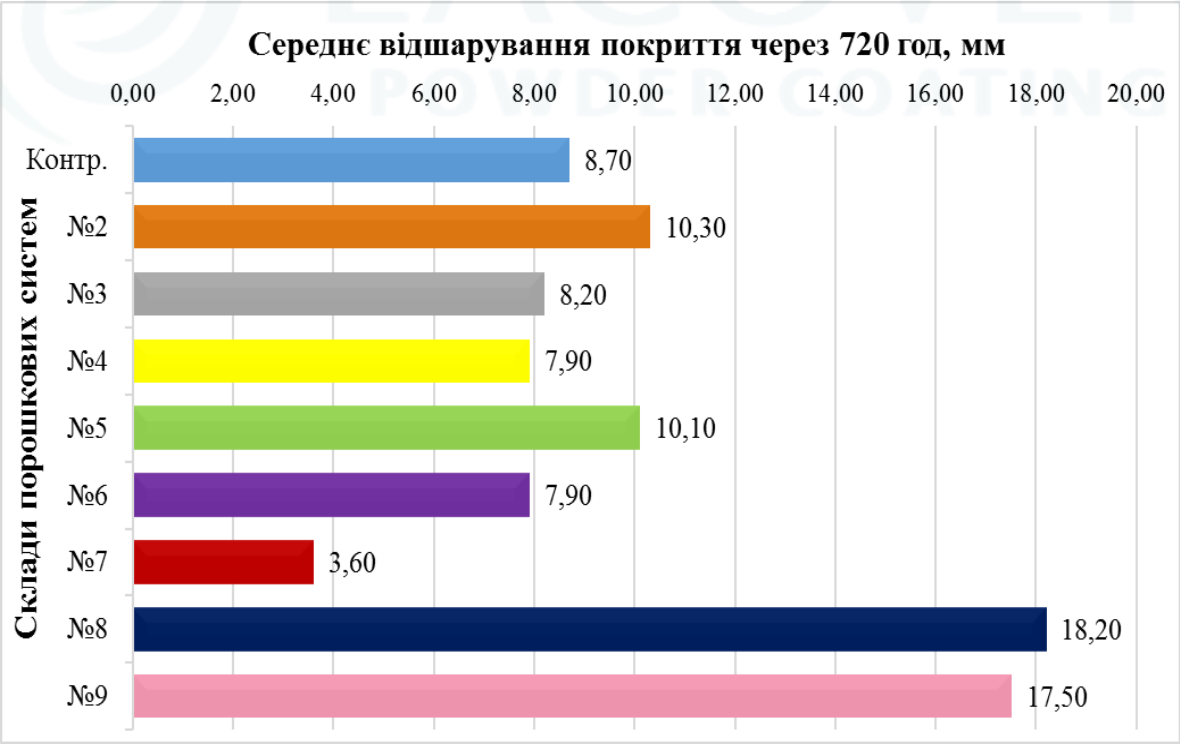


Рисунок 4.7 – Середня ширина відшарування покриття на основі досліджуваних систем (згідно табл. 5.7).

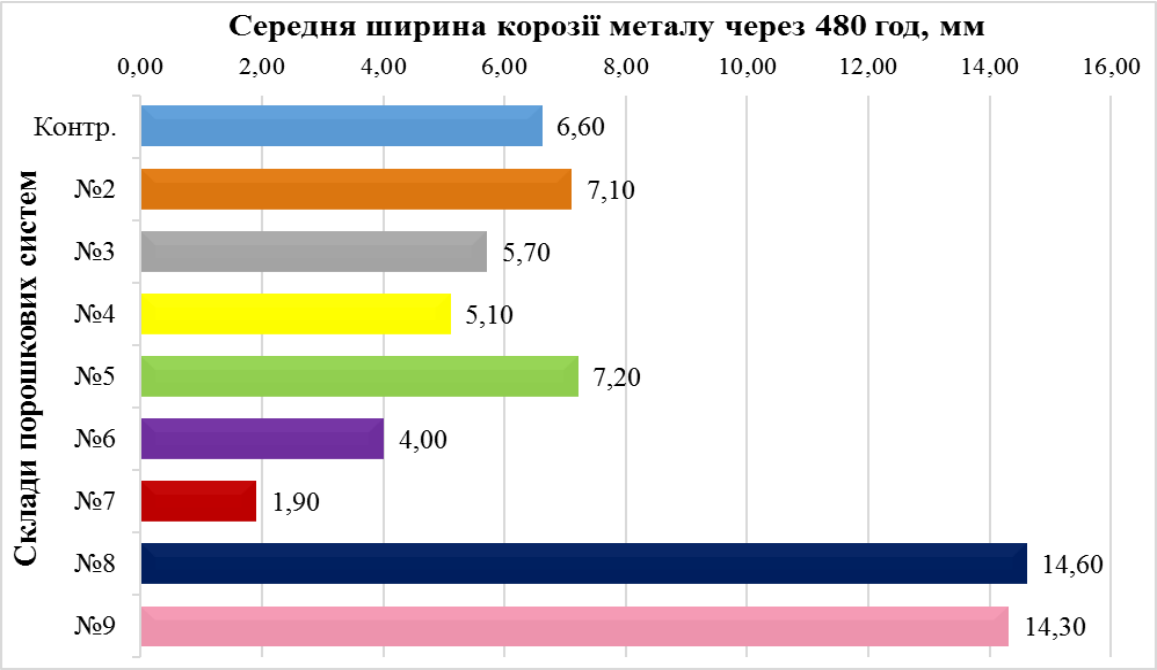


Рисунок 4.8 – Середня ширина корозії металу на основі досліджуваних систем (згідно табл. 4.7).

Таким чином, в ході дослідження встановлено, що ефективність застосування феритних осадів для підвищення корозійної стійкості покриття змінюється залежно від їх технології отримання. Введення осаду полівалентого оксиду заліза отриманий електроерозійним диспергуванням у кількості 10…15 % до складу досліджуваних порошкових систем сприяє підвищенню корозійної стійкості на 14…23 %, порівняно з контрольним складом. Найбільш ефективним для забезпечення високої корозійної стійкості є введення осаду магнетиту, який отримано шляхом феритизації з відпрацьованих травильних розчинів, що сприяє зниженню розширенню корозії металу в діапазоні 40…78 % порівняно з контрольним складом. Оптимальний вміст досліджуваних осадів для підвищення корозійної стійкості покриття знаходиться в межах 10…15 %. В той же час, введення осаду нікельцинкового фериту отриманого феритизацією з відпрацьованих технологічних розчинів є неефективним, що призводить до суттєвого погіршення корозійної стійкості покриття.

4.3. Екрануючі властивості порошкових лакофарбових матеріалів.

Аналізуючи літературно-патентні джерела [284…286] можна зробити висновок про те, що порошки феритів протягом останнього десятиліття викликали до себе велику зацікавленість вчених з усього світу завдяки своїм корисним електромагнітним характеристикам для величезної кількості

технологічних застосувань, таких як: системи зберігання інформації, радіочастотні та радар-поглинаючі матеріали.

Разом з тим, із широким використанням пристроїв бездротового зв'язку в останні роки електромагнітні перешкоди або хвильове забруднення стали серйозною проблемою для навколишнього середовища, а також для досягнень у галузі технологій [287, 288]. Отже, матеріали, що поглинають електромагнітні хвилі, необхідні для захисту від небажаних хвиль. Крім того, мікрохвильові поглиначі також є досить необхідними у військовому секторі для уникнення витоку інформації.

Захист від електромагнітних випромінювань здійснюють як правило за допомогою спеціальних покриттів, принцип роботи яких полягає у відбитті та/або поглинанні енергії падаючих на них електромагнітних хвиль. Тому одним із можливих застосувань порошкових лакофарбових систем модифікованих отриманими феритними осадами є їх використання в якості захисного покриття електронних пристроїв та обладнання, в тому числі військового призначення, від перешкод електромагнітних хвиль (ефективність екранування електромагнітних перешкод) та матеріалів, що поглинають мікрохвильове випромінювання.

Актуальною науково-практичною задачею є визначення впливу феритних осадів залежно від їх хімічного складу та технології отримання на формування електромагнітних властивостей порошкових покриттів.

В якості контрольного складу було використано систему порошкового покриття, що вміщує сульфат барію. В якості феритних осадів використано: осад полівалентого оксиду заліза отриманого електроерозійним диспергуванням (зразок №1), осад магнетиту отриманого феритизацією з відпрацьованих травильних розчинів (зразок № 2), осад нікельцинкового фериту отриманого феритизацією з відпрацьованих технологічних розчинів (зразок № 3). Склади досліджуваних порошкових систем з використанням отриманих осадів феритизаціїї наведено в табл. 4.8.

Таблиця 4.8 – Склади досліджуваних порошкових систем

Наймену-вання	Вміст сировинних матеріалів, %						
	Crylcoat 2618-3	НАА	TiO_2	Сульфат барію	Зразок №1	Зразок №2	Зразок №3
Контр.	57	3	10	30	-	-	-
1				20	10	-	-
2				20	-	15	-
3				20	-	-	10

Дослідження екрануючих властивостей систем порошкових покриттів проведено на зразках металевих пластин розміром 30х15 см при середній товщині покриття = 180 мкм. Ефективність захисту порошкових покриттів від електромагнітного випромінювання досліджена за рівнем затухання надвисокочастотного випромінювання (НВЧ-випромінювання) за зразком на частоті F=8,4 ГГц в порівнянні з рівнем потужності відбитої електромагнітної хвилі перед контрольним зразком.

Дослідження втрат НВЧ-випромінювання у пластинках проведено за допомогою порожнього мідного циліндричного резонатору з заміною однієї з торцевих кришок на пластину. В різних місцях пластини виконано 5 вимірів з подальшим усередненням результатів випробувань. Неоднорідність параметрів пластин склала ~ 2-3%.

Результати досліджень екрануючих властивостей порошкових систем наведено в табл.5.8., де F – резонансна частота, Q_0 – добротність резонатору, Q_c – добротність пов'язана зі зразком, I_L – втрати на вершині резонансної кривої, Rs_X/Rs_контр.– відношення поверхневого опору досліджуваної системи до поверхневого опору контрольного складу. Порівняльні втрати НВЧ-випромінювання досліджуваних систем модифікованих феритними осадами, що нормовані до втрат контрольного складу відображено в останньому рядку табл. 4.9 у вигляді параметра Rs_X/Rs_контр.

Таблиця 4.9 – Екрануючі властивості порошкових систем

Характеристика	Найменування складів досліджуваних порошкових систем			
	Контрольний	Зразок №1	Зразок №2	Зразок №3
F, ГГц	8,37	8,36	8,36	8,37
Qo Q_c	1575 1799	1165 1283	523 565	1193 1317
I_L, дБ	-31,5	-32,4	-39,9	-33,2
Rs_X/Rs_контр.	1	1,4	3,38	1,46

За результатами досліджень виявлено, що введення осадів феритизації до складу порошкових лакофарбових систем сприяє підвищенню екрануючих властивостей матеріалу (рис. 4.9). Так, введення осаду полівалентного оксиду заліза у кількості 10 % за мас. до порошкової системи (зразок № 1) сприяє підвищенню поверхневого опору досліджуваної системи до поверхневого опору контрольного складу, що становить 1,4. При використанні осаду

нікельцинкового фериту отриманий феритизацією з відпрацьованих технологічних розчинів (зразок № 3), також зростає поверхневий опір досліджуваної системи порівняно з контрольним складом, що становить 1,46 Найбільш ефективним є використання осаду магнетиту (зразок №2), що сприяє підвищенню поверхневого опору досліджуваної порівняно з поверхневим опором контрольного складу на рівні 3,38.

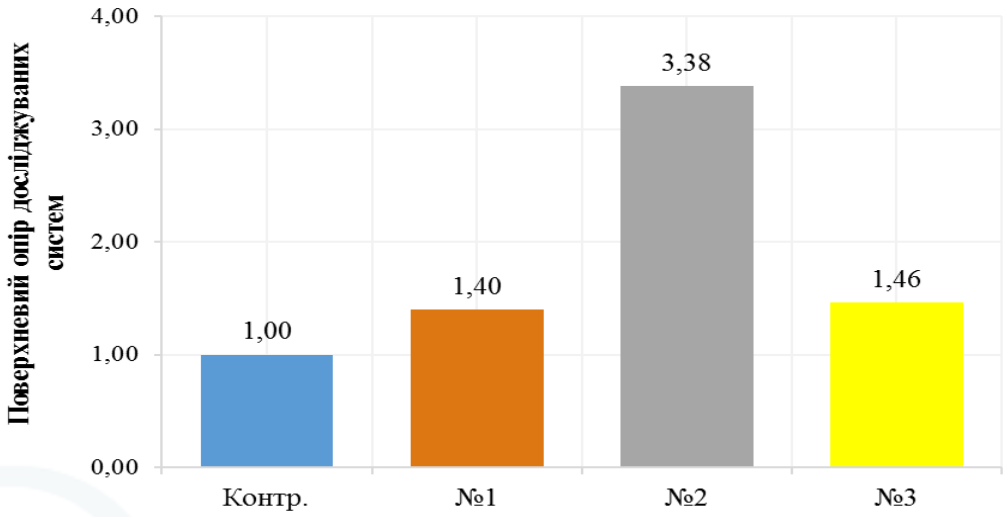


Рисунок 4.9 – Поверхневий опір досліджуваних систем порівняно з поверхневим опором контрольного складу (згідно табл. 4.8).

На основі аналізу результатів досліджень екранування електромагнітних полів порошковими лакофарбовими матеріалами модифікованими осадами феритизації показано, що найбільш ефективним способом зниження впливу поверхневого опору досліджуваної системи до поверхневого опору контрольного складу є введення осаду магнетиту, який отримано феритизацією з відпрацьованих травильних розчинів сталевих покриттів.

ГЛАВА 5
РОЗРОБКА ПОРОШКОВИХ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЗАХИСТУ ЗАЛІЗОБЕТОННИХ КОНСТРУКЦІЙ

На сьогодні питання корозійної стійкості бетонних та залізобетонних конструкцій є актуальними в усьому світі, оскільки ступінь корозійного захисту таких конструкцій визначає терміни їх експлуатаційної придатності та рівень стійкого розвитку будівельних процесів загалом. Значною мірою утворення корозійний пошкоджень залізобетонних конструкцій зумовлено впливом навколишнього середовища (вода, повітряне середовище, ґрунтові води та присутні в них агресивні речовини). Одними з найбільш агресивних факторів, що негативно впливають на вихідні властивості бетону, є дія хлоридів та сульфатів, ультрафіолетового опромінення, поперемінного заморожування та відтавання. Вказані негативні впливи особливо характерні при експлуатації мостових залізобетонних конструкцій, в т.ч. морських споруд де поряд з цим конструкції схильні до впливу води, що викликає швидку корозію арматури; хімічної дії солей на сталеву арматуру, карбонізації бетону вуглекислим газом повітря, дії живих організмів, механічному впливу тощо [289].

Основними шляхами підвищення довговічності бетонних та залізобетонних конструкцій при впливі різних агресивних середовищ є створення щільного бетону, а також їх захист спеціальними покриттями [290].

Одним з найбільш перспективних способів захисту при дії агресивного середовища на залізобетон є застосування термопластичних порошкових лакофарбових матеріалів, ефективність яких підтверджується багаторічними дослідженнями [291]. При цьому формування довговічних покриттів, значною мірою визначається складом і фізико-механічними властивостями лакофарбових матеріалів.

Відкритим питання залишається отримання довговічних покриттів на основі термопластичних порошкових фарб для залізобетонних виробів і конструкцій з регульованими фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками із врахуванням специфіки індивідуального впливу і механізму структуроутворюючої дії кожного компоненту на властивості порошкових систем.

5.1. Участь плівкоутворювача у формуванні властивостей порошкових систем.

З метою виявлення закономірностей впливу плівкоутворювача на формування структури і властивостей порошкового покриття було проведено

дослідження фізико-механічних характеристик, а також антикорозійного захисту порошкових систем в залежності від виду плівкоутворювача, його основних властивостей (індекс розплаву, густина, молекулярна маса, вязкість, температура плавлення).

В якості плівкоутворювачів було обрано термопластичні полімери різного виду у вигляді полівінілдентфоридних (ПВДФ), поліетиленових, поліпропіленових, нейлонових смол які є найбільш поширеними представниками зв'язувальних речовин для можливості отримання термопластичного порошкового покриття. В якості контрольних складів використано рідку систему лакофарбового покриття на основі суміші епоксидно-алкідної смоли (ASG -0-701), яка традиційно використовується для антикорозійного захисту залізобетонних конструкцій. Загальна характеристика досліджуваних плівкоутворювачів наведено в табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Характеристика плівкоутворюючих речовин.

Тип смоли	Показники				
	Густина	Молекуляр-на маса, а.о.м	В'язкість по Брукфільду 230ºС, мПа-с	Індекс розплаву 230°С гр/10 хв	Температура плавлення, °С
Полідентфоридні плівкоутворювачі					
2850 PC	1,77	40 000	8000	15	165
2840 P	1,75	30 000	5000	25	161
Поліетиленові плівкоутворювачі					
LDPE LD 259	0,915	50 000	6200	12	104
HDPE-LH5544	0,955	100 000	4000	44	128
Поліпропіленові плівкоутворювачі					
PF 601- PN	0,905	35 000	6400	8	162
Нейлонові плівкоутворювачі					
EL 8061 MD	1,08	20 000	3000	6	158
Контрольний склад					
ASG -0-701	Епоксидно-акриловий склад				

В загальному, використано наступні термопластичні системи: поліденфторидні; поліолефінові на основі поліетилену та поліпропілену; поліамідну на основі нейлону. Нанесення вказаних систем на поверхню залізобетонних зразків виконувалось за допомогою методу газополум'яного напилення (рис 5.1), при якому використовується струмінь полум'я для нанесення полімерного порошку. Згідно вказаного методу пістолет розпилювач створює смолоскип полум'я, до якого подається порошкова фарба.

Далі порошок пролітаючи крізь полум'я перетворюється на рідку фазу і потрапляючи на поверхню зразку залізобетонну розтікається, формуючи покриття. Температурний вплив триває лише кілька секунд, тим самим не завдає шкоди поверхні зразка і не призводить до термічної деформації.

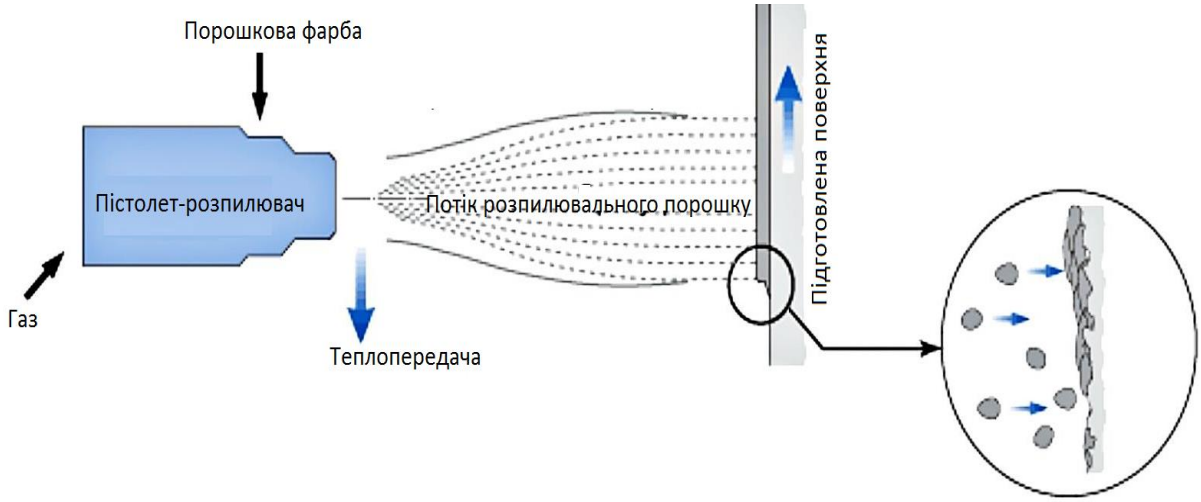


Рисунок 5.1 – Газополум’яне напилення.

Склад досліджуваних порошкових систем залежно від типу плівкоутворювача прийнято наступним: «плівкоутворювач – 60 %, наповнювач (сульфат барію) – 40 %».

За результатами досліджень встановлено, що фізико-механічні характеристики досліджуваних термопластичних систем покриття є вищими порівняно із традиційним рідким лакофарбовим покриття, а також суттєво змінюються залежно від виду плівкоутворювача та його основних характеристик. Так, покриття на основі рідкої епоксидно-акрилової системи (контрольний склад) характеризується наступними властивостями: адгезія методом відриву становить 6 МПа (рис. 5.2), міцність до дії удару – 21 см/кг (рис. 5.3), твердість покриття за од. Шора – 34 (рис. 5.4), стійкість до стирання за показником втрати маси покриття становить 79 грам (рис. 5.5). В той же час, покриття на основі порошкової нейлонової системи (EL 8061 MD) характеризується адгезією методом відриву 8 МПа, що на 33 % вище порівняно із епоксидно-акриловою системою, при цьому спостерігається зростання міцності до дії удару на 67 %, та твердості покриття на 76 %. Стійкість до стирання за показником втрати маси покриття становить 34 гр., що на 134 % є також вищим. Це може бути пов’язано з тим, що в процесі плівкоутворення порошкових систем під дією високих температур, з розплаву в результаті фізичної сорбції макромолекул на активних центрах поверхні підкладки формуються міцні міжфазні з’єднання на межі границі плівка –

субстрат, що, в свою чергу сприяє отриманню високих фізико-механічних властивостей покриття.

В загальному, фізико-механічні характеристики покриттів на поліолефінових плівкоутворювачах є вищими порівняно із традиційною рідкою системою. Однак, в порівнянні з нейлоновою системою доцільність їх використання змінюється залежно від основних характеристик плівкоутворювача. Так, застосування системи на основі поліетилену низької щільності LDPE LD 259 сприяє отриманню адгезії покриття (8 МПа) на рівні порошкової нейлонової системи. При цьому міцність до дії удару покриття підвищується на 9 %. Проте твердість покриття на основі LDPE LD 259 є нижчою на 17 %, а стійкість до стирання за показником втрати маси покриття становить 49 гр., що на 44 % є також нижчим порівняно із нейлоновою системою. Даний ефект можна пояснити тим, що плівкоутворювач у вигляді поліетилену низької щільності характеризується вищими показниками індексу розплаву та в'язкості порівняно з нейлоном, що в свою чергу призводить до покращення розтікання плівки системи по поверхні субстрату під час процесу затвердіння покриття, підвищенні взаємодії функціональних груп полімеру з активними центрами субстрату, та, відповідно, зростанні адгезії та міцності до дії удару покриття. Однак зменшення в'язкості та, відповідно зростання індексу розплаву плівкоутворювача негативно впливає на жорсткість покриття, що в свою чергу призводить до погіршення його твердості та стійкості до стирання.

Використання поліетилену високої щільності HDPE-LH5544 (табл. 2.1) сприяє підвищенню адгезії покриття до 10 МПа (рис.5.1.) та забезпечує високу міцність до дії удару (45 см/кг), що є вищим порівняно з контрольним складом (адгезія – 6 МПа, міцність до дії удару – 21 см/кг), та системою на основі поліетилену низької щільності (адгезія – 8 МПа, міцність до дії удару – 38 см/кг). При цьому твердість покриття за од. Шора становить 51 (рис. 5.4), що на 50 % вище порівняно із контрольною системою на основі традиційного рідкого покриття, проте є нижчим на 6 % порівняно із системою на основі поліетилену низької щільності.

В той же час, використання поліолефінового плівкоутворювача у вигляді поліпропілену сприяє отриманню адгезії покриття на рівні 7 МПа, що є вищим порівняно з контрольним складом на 16 %, проте є найнижчим показником серед досліджуваних систем на основі поліолефіну. При цьому твердість та стійкість до стирання покриття є суттєво вищою та досягає рівня системи на основі нейлону – твердість покриття за од. Шора становить 59 МПа, стійкість до стирання за показником втрати маси покриття становить 29 гр. Це підтверджує вплив характеристик (в'язкості та індексу розплаву)

плівкоутворювача на формування фізико-механічних властивостей покриття – зменшення індексу розплаву поліелефінового плівкоутворювача підвищує твердість та стійкість до стиранності, однак знижує адгезію та міцність до дії удару покриття.

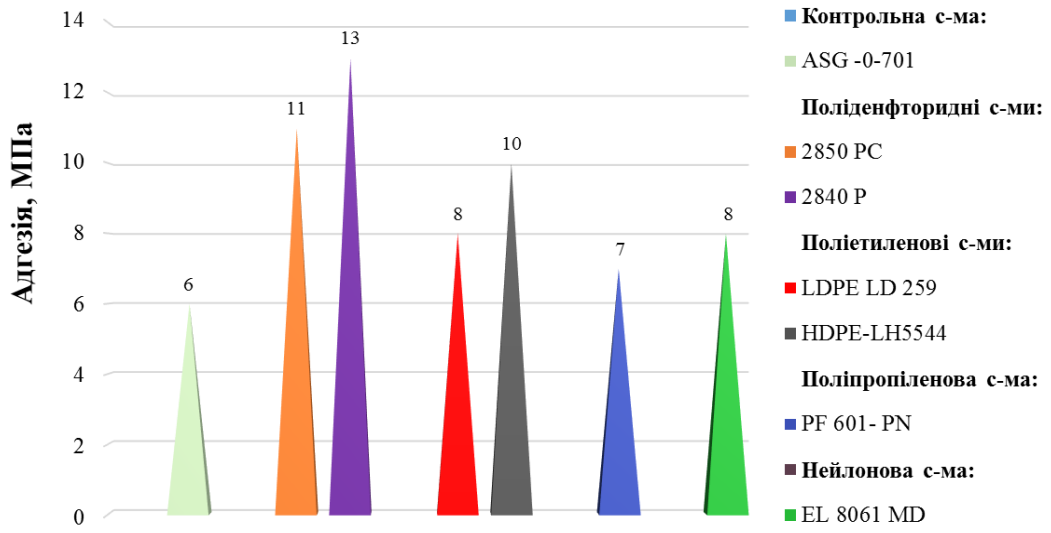


Рисунок 5.2 – Адгезія покриттів методом відриву

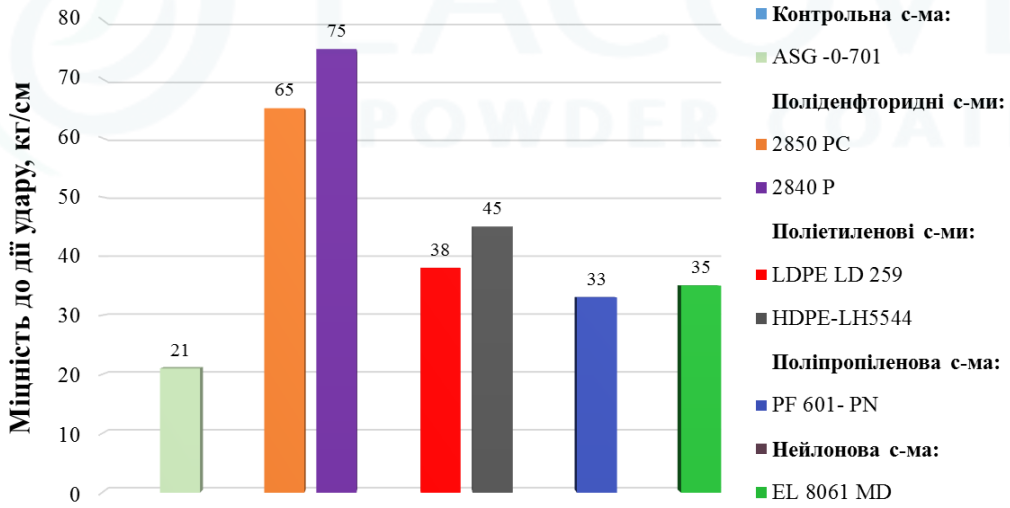


Рисунок 5.3 – Міцність до дії удару покриттів

Аналогічна тенденція зберігається і при використанні системи на основі поліденфторидних плівкоутворювачів. Так, використання поліденфторида 2850 PC (індекс розплаву – 15 гр/10 хв, в'язкість - 8000 мПа-с) сприяє підвищенню адгезії покриття (11 МПа) та міцності до дії зворотнього удару (65 см/кг) що на 83 % та 209 %, відповідно, більше порівняно з традиційною рідкою системою (контрольний склад). При цьому твердість покриття (58 од.)

зберігається на рівні системи на основі нейлону (60 од.), а також є суттєво вищою порівняно із традиційною рідкою системою (34 од).

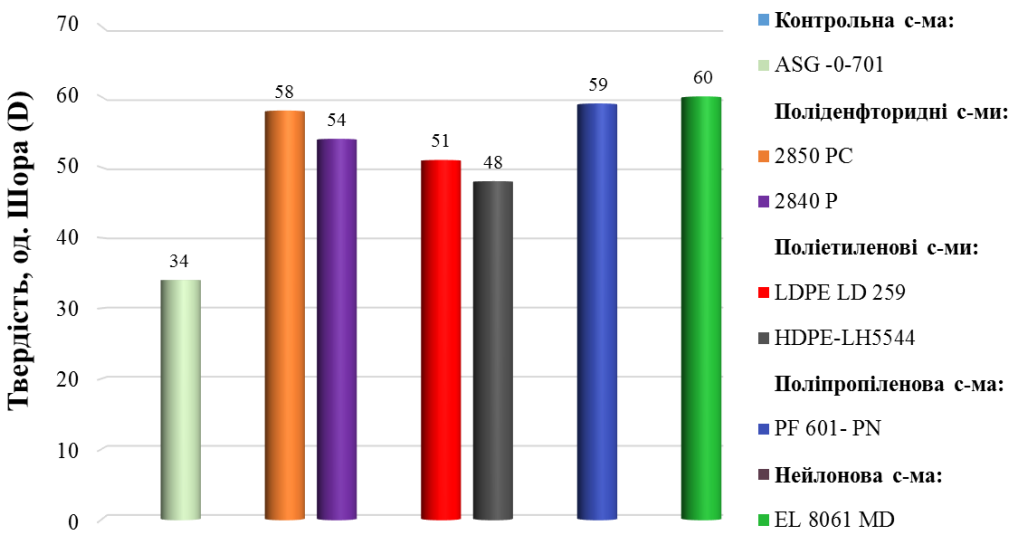


Рисунок 5.4 – Твердість покриттів

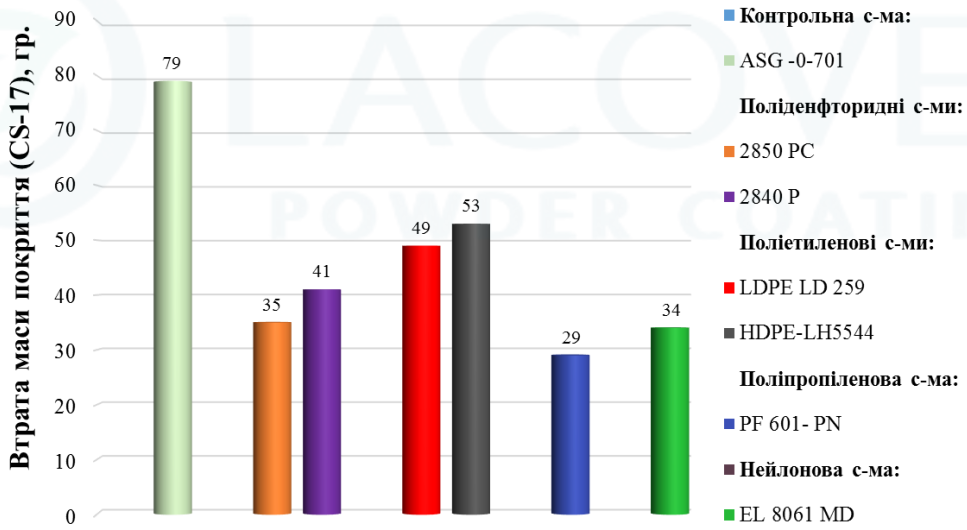


Рисунок 5.4 – Стиранність покриттів

Збільшення індексу розплаву та зменшення показника в'язкості полідентфоридного плівкоутворювача сприяє підвищенню адгезії та міцності до дії удару покриття (рис. 5.2…рис. 5.4). Так, система на основі смоли 2840 P (індекс розплаву – 25 гр/10 хв, в'язкість - 5000 мПа-с) характеризується вищими показниками міцності до дії зворотного удару – 75 см/кг та адгезії – 13 МПа, що на 15 % та 18 %, відповідно, є вищим порівняно з аналогом 2850 PC. Проте спостерігається зниження твердості системи (на 7 %) та стійкості до стирання (на 17 %) покриття.

Таким чином в результаті досліджень виявлено, що використання порошкових систем, різної хімічної природи забезпечує вищі фізико-механічні характеристики покриттів порівняно з традиційною системою на основі рідкої епоксидно-акрилової смоли, що, в свою чергу дає підставу розглядати такі системи як альтернативу захисту залізобетонних конструкцій від механічних впливів. При цьому показано, що зміна плівкоутворювача в складі порошкових систем, по різному впливають на формування властивостей порошкового покриття залежно від його виду та характеристик (індексу розплаву, в'язкості). Для забезпечення оптимальних фізико-механічних характеристик покриття найбільш ефективним є використання полідентфоридного плівкоутворювача із показниками індексу розплаву – 25 гр/10 хв та динамічної вязкості по Брукфільду – 5000 мПа-с. В свою чергу, зменшення індексу розплаву та підвищення показника в'язкості смоли, негативно впливає на формування адгезії та міцності до дії удару, проте сприяє підвищенню твердості та стійкості до стирання покриття.

5.2. Корозійна стійкість систем термопластичного порошкового покриття.

Дослідження корозійної стійкості систем порошкових покриттів на основі різних типів плівкоутворювачів проведено у відповідності до ДСТУ ISO 9227:2015 «Випробування на корозію в штучних атмосферах. Випробування соляним туманом (конденсація водного розчину хлориду натрію на поверхні зразків при температурі 35 ºС)».

В даній роботі запропоновано класифікацію досліджуваних систем до категорій атмосферної корозійної агресивності згідно ДСТУ ISO 12944-2:2019, а також їх довговічність у відповідності до ДСТУ ISO 12944-1:2019.

За результатами досліджень встановлено (рис. 5.5., рис. 5.6), що використання контрольного складу на основі рідкої епоксидно-акрилової смоли призводить до отримання найбільшого показника відшарування покриття серед досліджуваних систем, що становить 13,2 мм, а також розширення корозії металу до 10,2 мм при дії сольового туману протягом 720 годин. При цьому досліджуваний зразок характеризується ступенем ржавіння Ri5 згідно ДСТУ ISO 4628-3:2015, що відповідає площі ржавіння 40…48 %. Аналіз отриманих результатів досліджень свідчить про те, що антикорозійне покриття на основі епоксидно-акрилової смоли відповідає класу категорії корозійної стійкості С1 (дуже низький) у відповідності до ДСТУ ISO 12944-2:2019, а також низькому класу довговічності (L) до 7 років згідно ДСТУ ISO 12944-1:2019 (табл.5.2).

Використання поліолефінових порошкових систем сприяє суттєвому зменшенню відшарування покриття, ступеня ржавіння та ширини корозії металу порівняно з контрольною системою. Ефективність їх дії залежить від молекулярної маси плівкоутворювача. Так, використання систем на основі поліетилену низької щільності у вигляді LDPE LD 259 (молекулярна маса – 50 000 а.о.м) забезпечує отримання показника ширини відшарування покриття на рівні 6,72 мм та розширення корозії металу до 4,7 мм при дії сольового туману протягом 720 годин, що є нижчими показниками порівняно з контрольним складом. Ступінь ржавіння досліджуваної системи відповідає класу Ri3, що відповідає площі ржавіння 1 %. Категорія корозійної стійкості відповідає класу C2 (низька) при забезпечені високого класу довговічності (M) від 7 до 15 років. Прикладами типового середовища (згідно ДСТУ ISO 12944-2:2019) де можуть експлуатуватись отримані покриття є атмосфера з низьким рівнем забруднення: переважно сільські райони.

Використання поліетилену високої щільності у вигляді HDPE-LH5544, що характеризується вищою молекулярною масою (100 000 а.о.м) порівняно з вищевказаним поліетиленом, призводить до зменшення відшарування покриття до 4,61 мм та розширення ширини корозії металу до 2,21 мм. Даний ефект можна пояснити тим, що поліетилен високої щільності має подовжений лінійний молекулярний ланцюг з невеликою кількістю бічних розгалужень, який впливає на властивості полімеру, включаючи щільність, твердість, гнучкість і прозорість. При цьому відгалуження ланцюга провокує появу точок в молекулярній мережі, де може відбуватися окислення полімеру при дії хімічних речовин. Тому подовжений лінійний молекулярний ланцюг HDPE-LH5544 з невеликою кількістю бічних розгалужень характеризується високою молекулярною масою та більшою щільністю упаковки порівняно з поліетиленом низької щільності, що в свою чергу сприяє підвищенню взаємодії функціональних груп полімеру з активними центрами субстрату, зростанню щільності системи, та, відповідно, підвищенню корозійної стійкості покриття на основі HDPE-LH5544. Ступінь ржавіння досліджуваної системи відповідає класу Ri1, що відповідає площі ржавіння 0,05 %. Категорія корозійної стійкості відповідає класу C3 (середній) при забезпечені високого класу довговічності (H) від 15 до 25 років. Прикладами типового середовища (згідно ДСТУ ISO 12944-2:2019) де можуть експлуатуватись отримані покриття є міська та промислова атмосфера, помірне забруднення діоксидом сірки, прибережні райони з низькою солоністю.

Слід зазначити, що використання поліолефіну на основі поліпропілену також сприяє підвищенню корозії покриття порівняно з контрольним складом – знижується відшарування покриття до 7,9 мм та розширення ширини корозії

металу до 5,5 мм, що на 67,0 % та 85,4 %, менше порівняно з системою на основі рідкої епоксидно-акрилової смоли. Проте на відміну від інших розглянутих представників поліолефінів застосування поліпропілену призводить до підвищення відшарування покриття та розширення ширини корозії металу. Це пов'язано зі зменшенням молекулярної маси плівкоутворювача, що в свою чергу призводить до зниження корозійної стійкості покриття. Ступінь ржавіння досліджуваної системи відповідає класу Ri3, що відповідає площі ржавіння 1 %. Категорія корозійної стійкості відповідає класу С2 (низька) при забезпечені високого класу довговічності (М) від 7 до 15 років.

Аналогічна закономірність спостерігається і при використанні систем на основі поліденфторидного плівкоутворювача – зменшення молекулярної маси плівкоутворювача призводить до зниження корозійної стійкості покриття (рис. 5.5., рис. 5.6). Так, використання систем на основі поліденфторидного плівкоутворювача у вигляді 2850 PC (40 000 а.о.м) забезпечує отримання показника ширини відшарування покриття на рівні 4,3 мм та розширення корозії металу до 1,59 мм при дії сольового туману протягом 720 годин. Ступінь ржавіння досліджуваної системи відповідає класу Ri1, що відповідає площі ржавіння 0,05 %. Категорія корозійної стійкості відповідає класу С4 (висока) при забезпечені високого класу довговічності (Н) від 15 до 25 років. Прикладами типового середовища (згідно ДСТУ ISO 12944-2:2019) де можуть експлуатуватись отримані покриття є промислові райони та прибережні райони з помірною солоністю.

В той же час, використання поліденфторидного плівкоутворювача у вигляді 2840 P із меншою молекулярною масою (30 000 а.о.м) призводить до підвищення відшарування покриття (5,24 мм) та розширення ширини корозії металу (2,31 мм), що на 21,8 % та 45,2 %, відповідно, більше порівняно з системою на основі 2850 PC. Категорія корозійної стійкості відповідає класу С3 (середній) при забезпечені при забезпечені високого класу довговічності (Н) від 15 до 25 років.

Використання системи на основі нейлонового плівкоутворювача у вигляді EL 8061 MD також сприяє зниженню відшарування покриття (4,9 мм) та розширення ширини корозії металу (1,98 мм), що на 160 % та 370 %, менше порівняно з контрольною системою. Ступінь ржавіння досліджуваної системи відповідає класу Ri1, що відповідає площі ржавіння 0,05 %. Категорія корозійної стійкості відповідає класу С4 (високій) при забезпечені високого класу довговічності (Н) від 15 до 25 років.

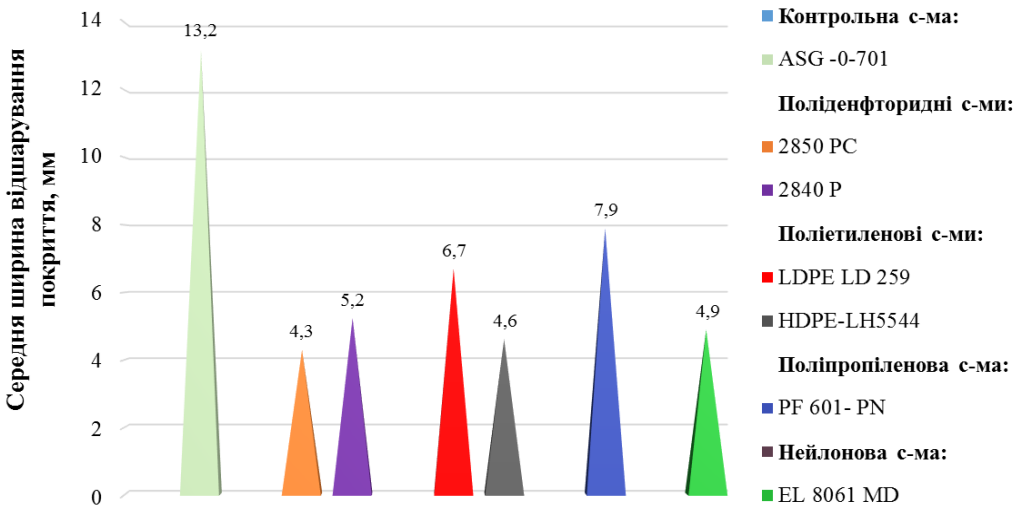


Рисунок 5.5 – Середня ширина відшарування покриття на основі досліджуваних систем (згідно табл. 5.1.) при дії сольового туману протягом 720 год.

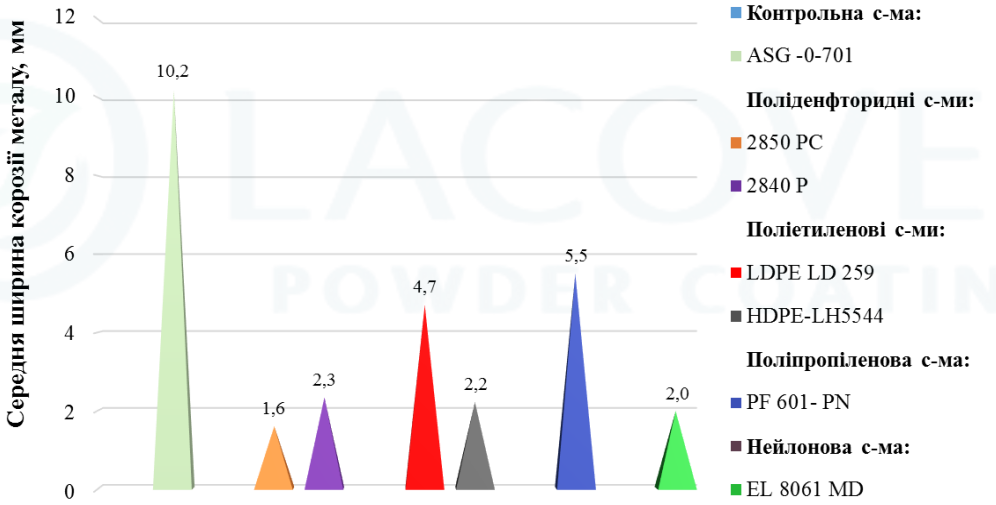


Рисунок 5.6 – Середня ширина корозії металу на основі досліджуваних систем (згідно табл. 5.1.) при дії сольового туману протягом 720 год.

Аналіз результатів досліджень свідчать про те, що згідно класифікації категорій корозійної стійкості (табл. 5.2) використання термопластичних порошкових систем забезпечують отримання вищої корозійної стійкості покриття порівняно з традиційною системою на основі рідкої акрилової смоли що, в свою чергу дає підставу розглядати такі системи як альтернативу антикорозійному захисту залізобетонних конструкцій. Так, традиційне рідке антикорозійне покриття на основі алкідної смоли відповідає класу категорії корозійної стійкості С1 та низькому класу довговічності (L) до 7 років, в той

час як досліджувані порошкові антикорозійні покриття відповідають класу категорії корозійної стійкості С3….С4 та класу довговічності (Н) від 15 до 25 років. Серед порошкових покриттів найвищі результати корозійної стійкості демонструють системи на основі полідентфоридного плівкоутворювача у вигляді 2850 РС, а також поліетилену високої щільності у вигляді HDPE-LH5544.

Таблиця 5.2 – Класифікація досліджуваних систем до категорій атмосферної корозійної агресивності

Найменування	Корозійна категорія у відповідності до ДСТУ ISO 12944-2	ДСТУ ISO 9227 (нейтральний сольовий туман)	Довговічність у відповідності до ДСТУ ISO 12944-1	Корозія від надрізу після сольового тесту, мм	Ступінь іржавіння ДСТУ ISO 4628-3
Полідентфоридні плівкоутворювачі					
2850 РС	С4	720	Висока	1,6	Ri0
2840 Р	С3	480	Висока	2,3	Ri0
Поліетиленові плівкоутворювачі					
LDPE LD 259	С2	240	Висока	4,7	Ri1
HDPE-LH5544	С3	480	Висока	2,2	Ri0
Поліпропіленові плівкоутворювачі					
PF 601- PN	С2	240	Висока	5,5	Ri1
Нейлонові плівкоутворювачі					
EL 8061 MD	С3	480	Висока	2,0	Ri0
Контрольний склад					
ASG -0-701	С1	48	Низька	10,2	Ri5

5.3. Вплив наповнювачів на формування фізико-механічних властивостей термопластичних систем.

При проведені досліджень в якості плівкоутворювача використано поліденфторид у вигляді 2850 РС, покриття на базі якого характеризується найкращими з обраних фізико-механічних та експлуатаційних характеристик (згідно розділу 5.1).

Для виявлення закономірностей впливу наповнювачів різної хімічної природи на формування властивостей покриття обрано наступні: 1 – солі у вигляді сульфату барію ($BaSO_4$); 2 – оксид у вигляді діоксиду кремнію (SiO_2);

3 – гідроксид у вигляді гідроксиду алюмінію ($Al(OH)_3$); 4 – силікати у вигляді метакаоліну (Al_2O_3•$2SiO_2$•$2H_2O$); 5 – слюда у вигляді мусковіту (K_2O*$3Al_2O_3$*$6SiO_2$*$2H_2O$). Загальна характеристика досліджуваних наповнювачів наведено в табл. 5.3. В якості контрольного складу було використано систему порошкового покриття, що вміщує сульфат барію, який є традиційним наповнювачем для отримання порошкового лакофарбового матеріалу.

Таблиця 5.3 – Характеристики наповнювачів

Наповнювач	**Характеристика**				
	pH число	Масло-ємність, гр./100гр.	Вологість, %	Середній розмір частин, мкм	Кристалічна форма наповнювача
$BaSO_4$	7,86	16,1	0,074	1,87	кубічна
$Al(OH)_3$	6,7	19,4	0,042	16,4	сферична
SiO_2	6,9	23,3	0,15	2,92	сферична
Al_2O_3*$2SiO_2$	7,1	32,1	0,01	9,2	пластинчаста
K_2O*$3Al_2O_3$*$6SiO_2$	8	52,7	0,3	19,1	пластинчаста

Склад досліджуваних порошкових матеріалів залежно від хімічної природи наповнювач прийнято наступним: «2850 РС – 60 %, наповнювач – 40 %».

За результатами досліджень виявлено, що зміна хімічної природи, форми та дисперсності частинок наповнювача, а також його маслоємності в складі термопластичної порошкової системи по різному впливають на формування властивостей покриття.

Використання сульфату барію в складі порошкової фарби (контрольний склад) сприяє отриманню адгезії на рівні 11 МПа (рис. 5.7), міцності до дії зворотного удару, що становить 65 см/кг (рис. 5.8), та твердості покриття, що відповідає 58 од. за Шором (рис. 5.9). При цьому стійкість до стирання за втратою маси покриття становить 35 гр. (рис. 5.10).

Використання наповнювача у вигляді діоксиду кремнію сприяє підвищенню механічних властивостей порошкового покриття. Так, при введенні SiO_2 спостерігається підвищення міцності до дії зворотного удару (90 см/кг) та адгезії методом відриву до 13 МПа (рис. 5.7, рис. 5.8) покриття порівняно з контрольним складом. При цьому стійкість до стирання покриття

зростає на 5 % порівняно з контрольним складом. Це пояснюється збільшенням коефіцієнта ущільнення системи шляхом зміни форми частинок наповнювача з кубічної ($BaSO_4$) на сферичну (SiO_2), що визначає підвищення механічних властивостей покриття.

В той же час, введення гідроксидного наповнювача у вигляді ($Al(OH)_3$) яких також характеризується сферичною формою частинок, призводить до часткового зниження адгезії 10 МПа та міцності до дії удару (60 мм) покриття порівняно з контрольним складом (рис. 5.7, рис. 5.8). Це може бути пов'язано зі зменшенням дисперсності частин гідроксидного наповнювача та, відповідно, погіршенням рівномірності дисперсії в системі, що визначає погіршення властивостей покриття. Слід відмітити, що збільшення розміру частин наповнювача призводить також до зниження твердості (рис. 5.9) та погіршення стійкості до стирання покриття (рис. 5.10).

Використання силікатного наповнювача у вигляді метакаоліну яких характеризується пластинчастою формою частинок, сприяє підвищенню фізико-механічних властивостей покриття порівняно з контрольним складом, що проявляється у зростанні адгезії методом відриву (12 МПа) міцності до дії удару (75 см/кг), а також сприяє суттєвому підвищенню твердості покриття до рівня 63 од. та стійкості до стирання за втратою маси покриття, що становить 27 гр. (рис 5.10). Це пояснюється наявністю пластинчастої форми частинок наповнювача, які здатні легко розділятися вздовж полімерної матриці, та з великими труднощами – впоперек, що зумовлено будовою їх кристалів, що складаються із подвійних силіцій-оксигенових шарів, зв'язаних атомами алюмінію. Всередині пакетів зв'язки ковалентні, а між пакетами діють слабкі сили Ван-дер-Вальса. Тому діючи як армуючі елементи, пластинчасті наповнювачі запобігають утворенню тріщин, та відповідно, покращують фізико-механічні властивості покриттів.

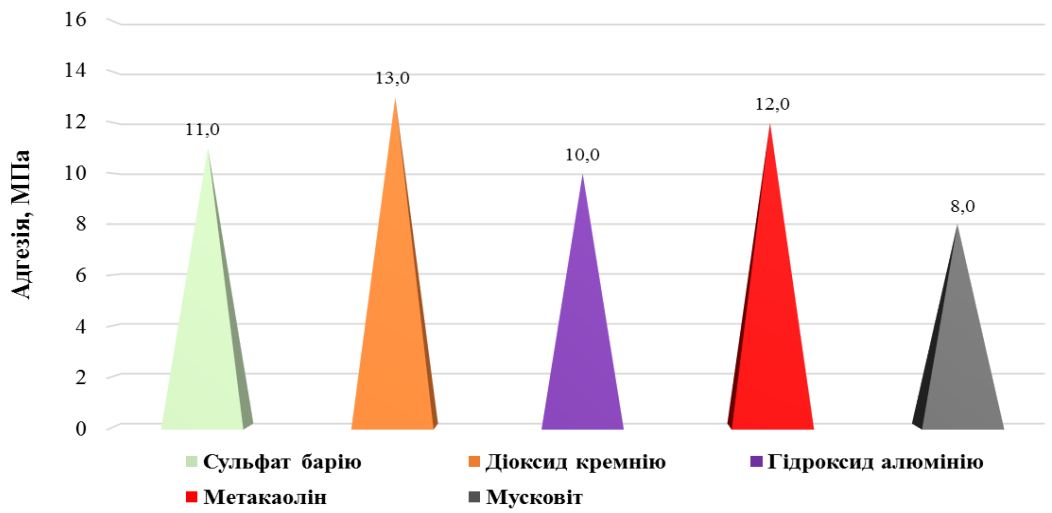


Рисунок 5.7 – Адгезія покриттів методом відриву

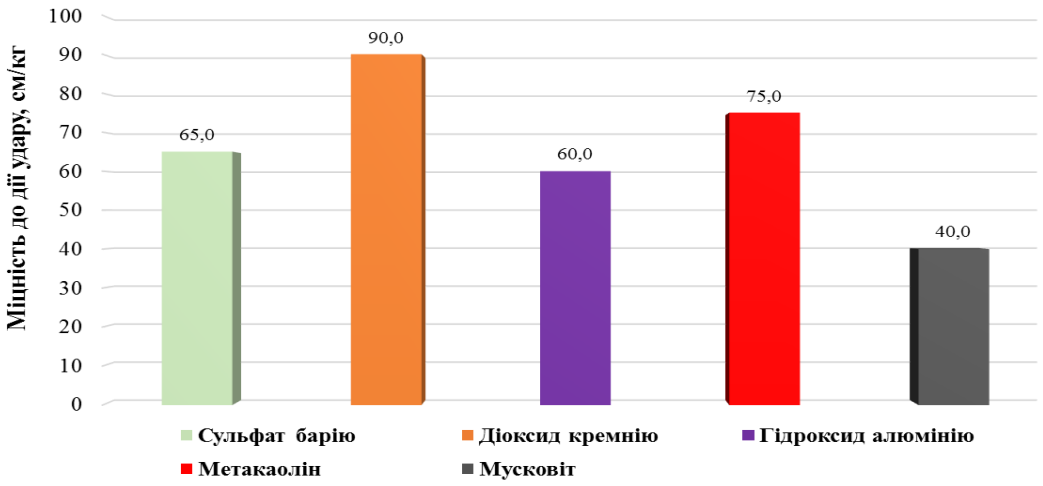


Рисунок 5.8 – Міцність до дії удару покриттів

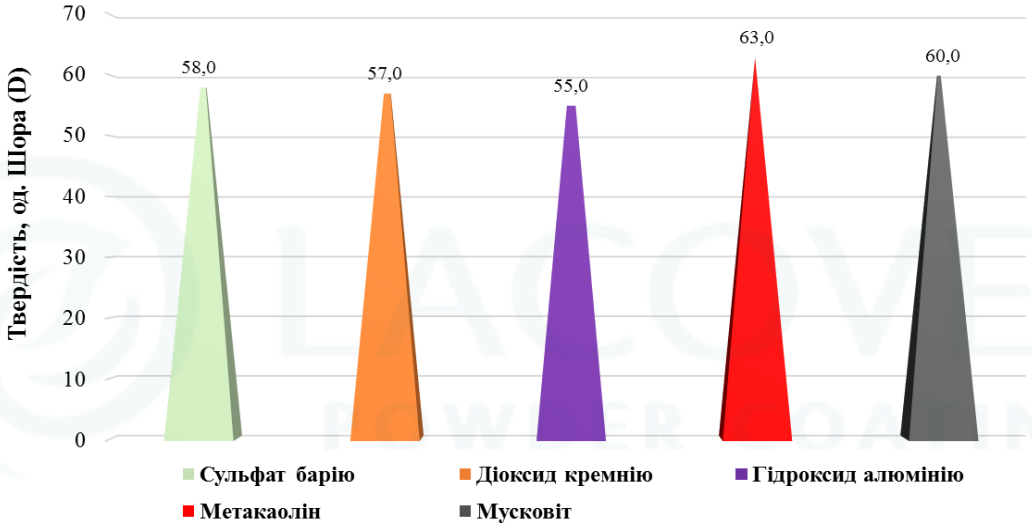


Рисунок 5.9 – Твердість покриттів

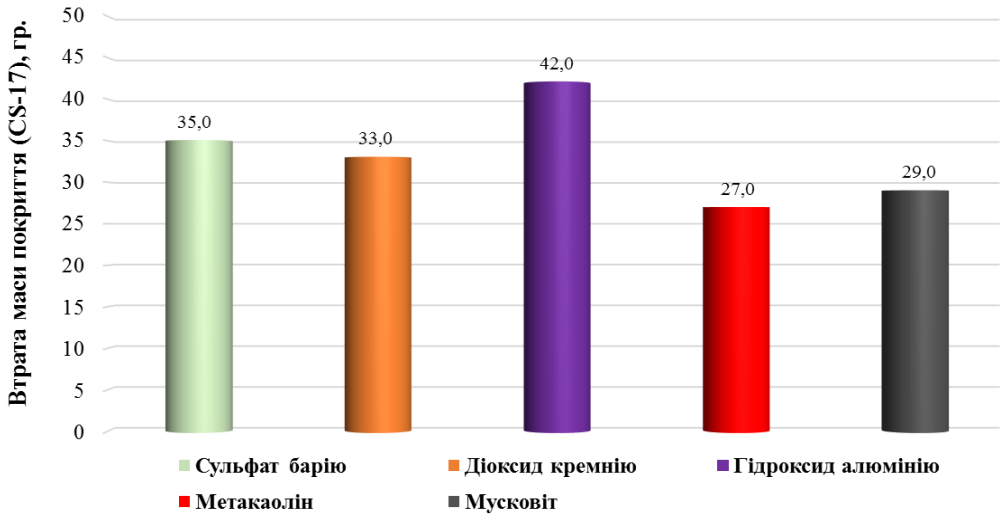


Рисунок 5.10 – Стиранність покриттів

Введення силікатного наповнювача у вигляді мусковіту призводить до зниження адгезії (8 МПа) та міцності до дії удару (40 мм) покриття порівняно з контрольним складом (рис. 5.7, рис. 5.8). Це може бути пов'язано зі збільшенням показника маслоємності в даному виді наповнювача (табл. 5.3) порівняно з сульфатом барію, що в свою чергу призводить до погіршення змочуваності поверхні наповнювача полімерною матрицею, та відповідно, зниженню механічних властивостей покриття. В той же час, введення мусковіту сприяє підвищенню твердості з 58 од. (контрольний склад) до 60 од (рис. 5.9) та стійкості до стирання покриття за втратою маси з 35 гр. до 29 гр (рис. 5.10). Це пояснюється зміною структури наповнювача з кубічної на пластинчасту.

Таким чином, за результатами досліджень встановлено, що ефективність використання наповнювачів для отримання високих фізико-механічних властивостей покриття змінюється залежно від форми та дисперсності частин наповнювача, а також їх маслоємності. Зміна форми наповнювача з кубічної на сферичну сприяє отриманню більш щільної структури системи із підвищенням механічних властивостей покриття. При використанні наповнювачів пластинчастої структури спостерігається підвищення твердості та стійкості до стирання покриття, що запобігають утворенню тріщин за рахунок зменшення внутрішніх напружень в системі, діючи як армуючий агент. В той же час, використання наповнювача з підвищеним показником маслоємності призводить до часткового зниження адгезії та міцності до дії удару покриття. Для отримання високих фізико-механічних властивостей покриття найбільш ефективним є використання наповнювача у вигляді метакаоліну.

5.4. Вплив наповнювачів на корозійну стійкість порошкового покриття.

Дослідження корозійної стійкості порошкового покриття з використанням різних типів наповнювачів виконано згідно до опису в розділі 5.2. Склади досліджуваних порошкових лакофарбових покриттів наведено в табл. 5.3.

Аналіз результатів досліджень свідчить про те, що розглянуті склади порошкового покриття з використанням різних типів наповнювачів характеризуються різною ефективністю впливу на корозійну стійкість отриманих покриттів.

Використання сульфату барію в складі порошкової фарби (контрольний склад) протягом 720 годин витримки покриття в камері сольового туману

призводить до відшарування покриття на рівні 4,3 мм (рис. 5.11). При цьому середня ширина корозії металу становить 1,59 мм (рис. 5.12). Категорія корозійної стійкості покриття відповідає класу С4 (високий) при забезпечені високого класу довговічності (Н) від 15 до 25 років.

Використання наповнювача у вигляді гіроксиду алюмінію призводить до зниження корозійної стійкості порошкового покриття. Так, середня ширина відшарування покриття збільшується на 32 % і становить 5,7 мм. (рис. 5.11), а середня ширина розширення корозії металу збільшується на 43 % порівняно з контрольним складом (рис. 5.12). Категорія корозійної стійкості покриття відповідає класу С3 (середній) при забезпечені високого класу довговічності (Н) від 15 до 25 років.

В свою чергу, використання наповнювача у вигляді діоксиду кремнію сприяє підвищенню корозійної стійкості покриття. Так, його використання зумовлює зниження середнього відшарування покриття з 4,3 до 3,6 мм, що на 19 % є вищим порівняно з контрольним складом (рис. 5.11). При цьому також знижується середня ширина корозії металу з 1,59 до 1,34 мм (рис. 5.12). Зростання корозійної стійкості покриття з використання діоксиду кремнію пов'язано із зміною щільності отриманого покриття шляхом зміни форми частинок наповнювача з кубічної ($BaSO_4$) на сферичну (SiO_2). Корозійна категорія відповідає класу С4 (високий) при забезпечені високого класу довговічності (Н) від 15 до 25 років.

Найбільш ефективним для підвищення високої корозійної стійкості покриття є використання силікатного наповнювача у вигляді метакаоліну, що сприяє зниженню середньої ширини відшарування покриття з 4,3 до 2,4 мм (рис. 5.11) та ширини розширення корозії металу 1,59 до 1,02 мм (рис. 5.12), що на 79 % та на 55 %, відповідно, менше порівняно з контрольним складом. Це може бути пояснено підвищенням міжфазної взаємодії частинок наповнювачів і полімеру шляхом високої поверхневої енергії і реакційної здатності функціональних груп наповнювачів, сприяє утворенню міцних міжфазних зв'язків в полімерній матриці, підвищує щільність структури, що визначає підвищення корозійної стійкості покриття. Корозійна категорія відповідає класу С4 (високий) при забезпечені високого класу довговічності (Н) від 15 до 25 років.

Слід зазначити, що використання силікатного наповнювача у вигляді мусковіту призводить до зростання середньої ширини відшарування покриття (з 4,3 до 6,15 мм) та середньої ширини розширення корозії (з 1,59 до 3,94 мм), що на 43 % та 147 %, відповідно, більше порівняно з контрольним складом (рис. 5.11, рис. 5.12). Це пояснюється зміною щільності отриманого покриття шляхом зміни показника маслоємності наповнювача у вигляді мусковіту

порівняно з сульфатом барію, що в свою чергу призводить до погіршення змочуваності поверхні наповнювача полімерною матрицею, та відповідно, зниженню корозійної стійкості покриття. Корозійна категорія відповідає класу С3 (середній) при забезпечені середнього класу довговічності (М) від 7 до 15 років.

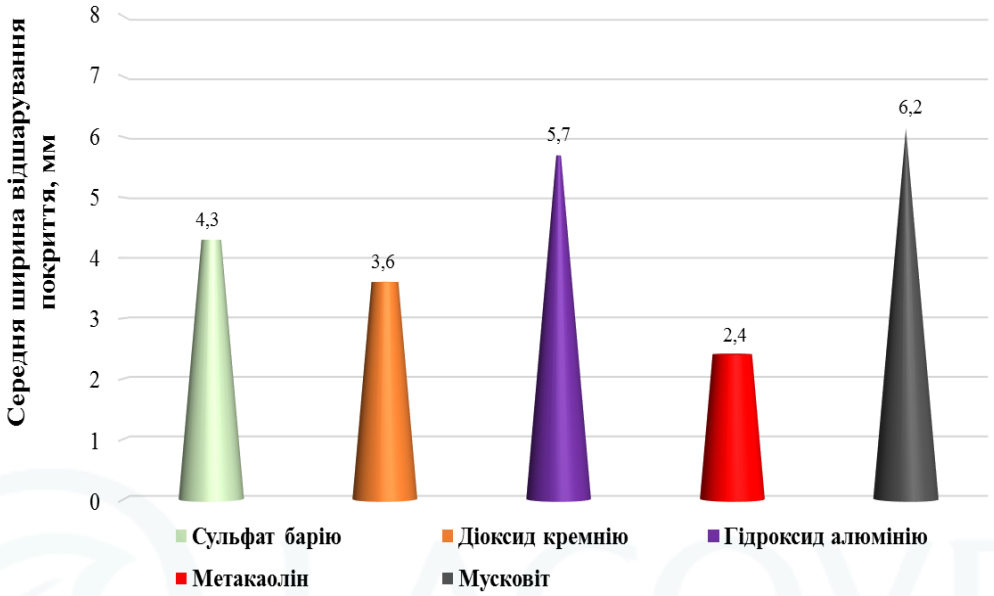


Рисунок 5.11 – Середня ширина відшарування покриття на основі досліджуваних систем (згідно табл. 5.3.) при дії сольового туману протягом 720 год.

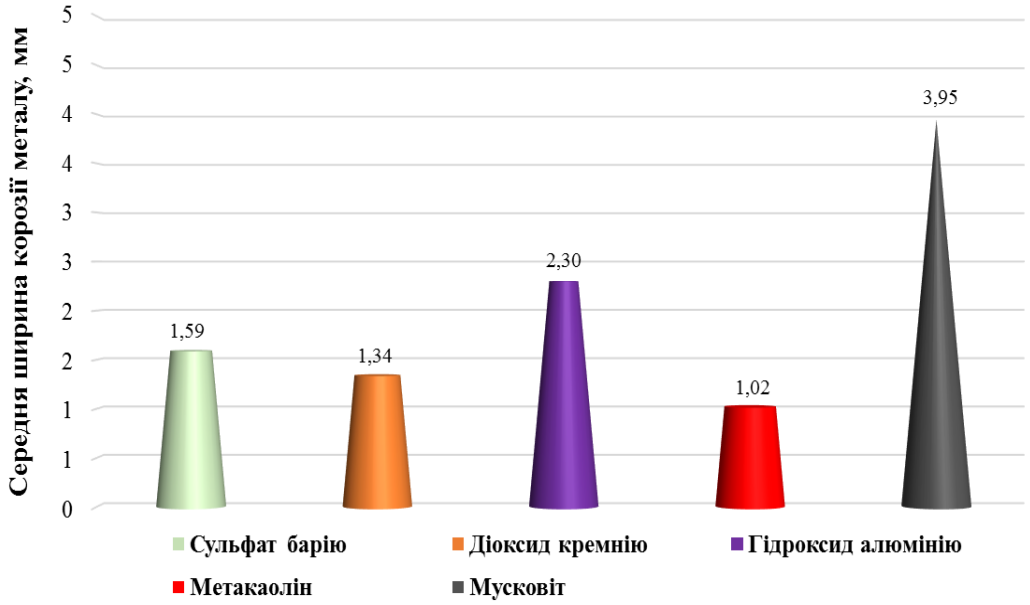


Рисунок 5.12 – Середня ширина корозії металу на основі досліджуваних систем (згідно табл. 5.3.) при дії сольового туману протягом 720 год.

В свою чергу, введення оксиду у вигляді ZnO, до складу порошкової фарби призводить до зростання середньої ширини відшарування покриття з 4,87 мм (контрольний склад), до 5,1 мм (рис. 3.23), а також середньої ширини розширення корозії металу з 1,72 мм (контрольний склад), до 4,6 мм (рис. 3.24). Корозійна категорія відповідає класу С2 (низький) при забезпечені високого класу довговічності (Н) від 15 до 25 років.

В ході дослідження встановлено, що ефективність використання наповнювачів для підвищення корозійної стійкості покриття змінюється залежно від їх хімічної природи, форми частин наповнювача, та їх маслоємності. Зміна хімічної природи наповнювачі з солей на силікати сприяє зростанню корозійної стійкості покриття. Зміна форми частин наповнювача з кубічної на сферичну також сприяє отриманню більш щільної структури системи із підвищенням корозійної стійкості покриття. Зростання показника маслоємності наповнювача сприяє зниженню корозійної стійкості порошкового покриття за рахунок зміни коефіцієнта ущільнення системи. За показниками середньої ширини відшарування покриття та середньої ширини розширення корозії металу, найбільш ефективним є використання силікатного наповнювача у вигляді метакаоліну та оксиду у вигляді діоксиду кремнію. Досліджувані склади покриття з їх використанням, відповідають класу корозійної категорії С4 при забезпеченні класу довговічності (Н) від 15 до 25 років.

5.5. Оптимізація складів термопластичних порошкових лакофарбових матеріалів.

Оптимізація складів термопластичних порошкових фарб, що містять силікатний наповнювач у вигляді метакаоліну повинна базуватись на певному наборі критеріїв, які характеризують особливості ефективного антикорозійного захисту запроектованих систем під час їх експлуатації, а саме – ширини відшарування покриття та ширини корозії металу при дії корозійного середовища.

В якості полімерної матриці використано поліденфторидний плівкоуторювач у вигляді 2850 PC.

Визначення складів термопластичних порошкових фарб здійснювали із застосуванням двофакторного трирівневого плану експерименту. Як змінні фактори вибрані вміст плівкоутворювача (40 – 80 %) у складі порошкових фарб (X1) та кількість наповнювача у вигляді метакаоліну (20 - 60 %) - (X2). Як функцію відгуку було прийнято ширину відшарування покриття та ширину корозії металу при дії корозійного середовища протягом 720 год. Рівні

варіювання змінних факторів наведено у таблиці 5.4. План проведення експерименту та результати досліджень наведено в таблиці 5.5.

Таблиця 5.4 – Інтервали варіювання та значення параметрів

Фактори, вигляд		Рівні варіювання			Інтервал варіювання
Натуральний	Кодований	-1	0	+1	
Вміст 2850 РС, %	X_1	40	60	80	20
Вміст метакаоліну,%	X_2	20	40	60	20

Таблиця 5.5 – Матриця планування експерименту та результати фізико-механічних випробувань цементно-піщаних розчинів

№ п/п	Фактори, вигляд				Ширина відшарування покриття, мм	Ширина корозії металу, мм
	кодований		натуральний			
	X_1	X_2	2850 РС	Метакаолін		
1	+1	+1	80	60	3,4	2,05
2	-1	+1	40	60	2,5	1,5
3	+1	-1	80	20	1,7	1,15
4	-1	-1	40	20	2,2	1,5
5	0	+1	60	60	6,7	4,5
6	0	-1	60	20	9,3	6,2
7	+1	0	80	40	3,7	2,6
8	-1	0	40	60	3,0	2,1
9	0	0	60	60	2,5	1,7

Результати досліджень свідчать про те, що введення до порошкової поліденфторидної системи наповнювача у вигляді метакаоліну дозволяє

підвищити корозійну стійкість шляхом зменшення ширини відшарування покриття та ширини корозії металу. Ефективність використання наповнювача залежить від вмісту плівкоутворювача та витрати метакаоліну в складі системи (рис 5.13, рис.5.14). Виявлено, що введення 20…60 % метакаоліну підвищує антикорозійні характеристики покриття в системах з вмістом плівкоутворювача в межах 40…60 %. Так, введення 20 % метакаоліну в складі системи із вмістом плівкоутворювача у кількості 40 % сприяє отриманню відшарування покриття на рівні 3,9 мм., а також ширини корозії металу, що становить 2,1 мм в системі. При збільшені кількості плівкоутворювача до 60 % ширина відшарування покриття та корозії металу зменшується у всіх системах з вмістом метакаоліну від 20 до 60 %. Однак, зі збільшенням кількості плівкоутворювача до 80 % корозійна стійкість покриття знижується, що проявляється в збільшенні ширини відшарування покриття до 4,5 мм та корозії металу до 2,4 мм.

Необхідно відмітити, що система з вмістом 40 % поліденфориду та 60 % метакаоліну демонструє найменші показники відшарування покриття – 1,9 мм., та корозії металу – 0,7 мм, тоді як система без метакаоліну демонструє відшарування покриття - 7,1 мм, а корозія металу становить 3,8 мм. При цьому виявлено, що введення метакаоліну на рівні 20 % призводить до збільшення ширини відшарування покриття та ширини корозії металу.

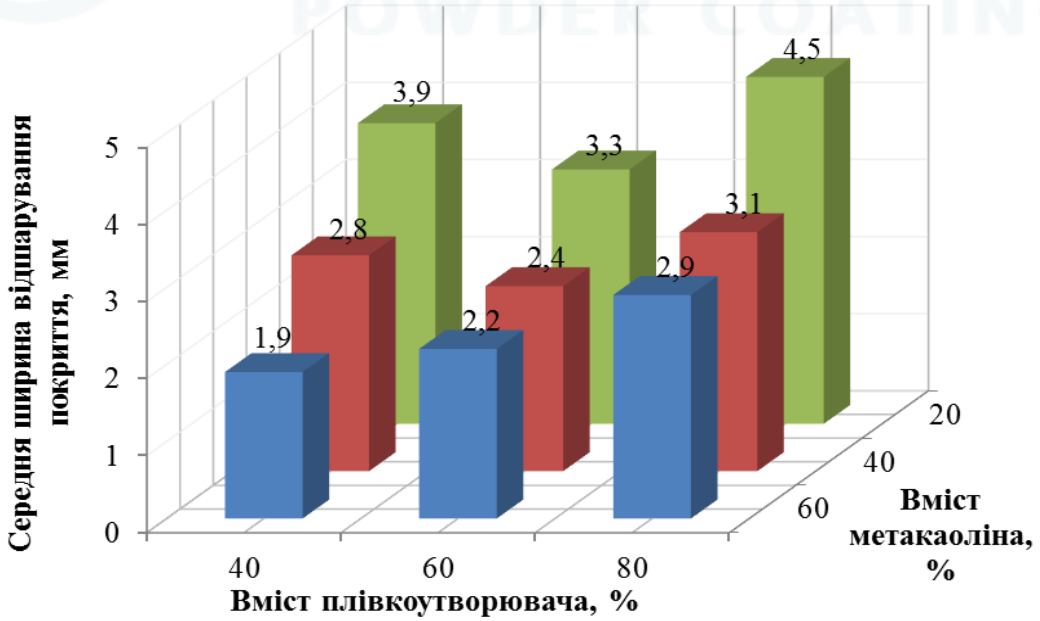


Рисунок 5.13 – Середня ширина відшарування покриття на основі досліджуваних систем (згідно табл. 5.5) при дії сольового туману протягом 720 год.

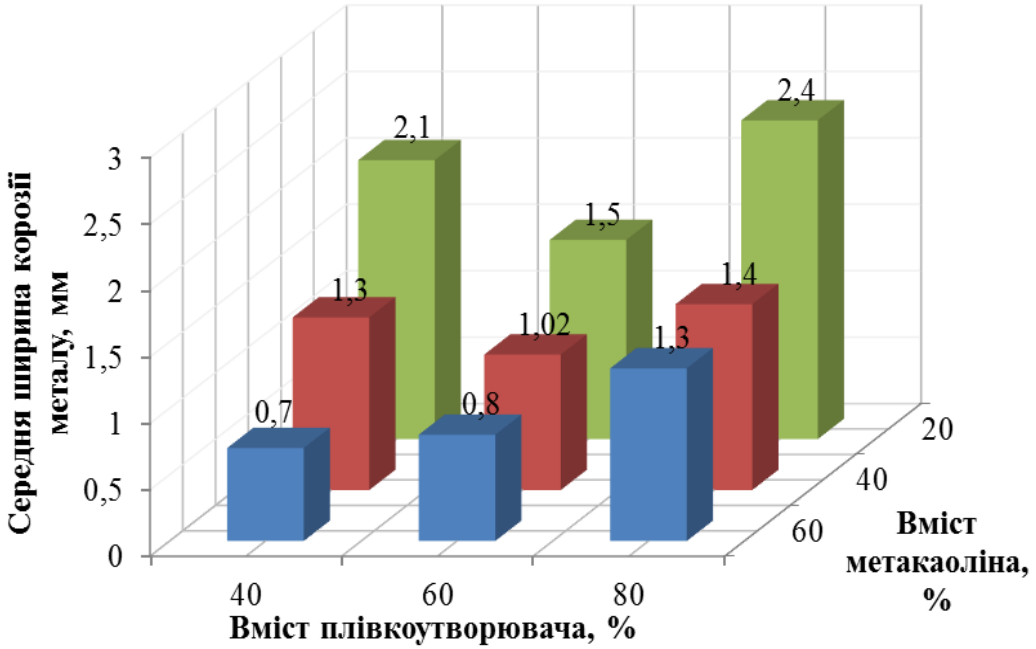


Рисунок 5.14 – Середня ширина корозії металу на основі досліджуваних систем (згідно табл. 5.5) при дії сольового туману протягом 720 год.

Аналіз результатів досліджень свідчить про те, що ефективність використання наповнювачів метакаоліну в складі порошкової фарби підвищується пропорційно збільшенню їх вмісту в системі. Використання вказаного наповнювача в складі поліденфторидної порошкової фарби сприяє зменшенню ширини відшарування покриття до 1,9 мм та ширини корозії металу до 0,7 мм після 720 годин випробування в камері сольового туману. Оптимальна область порошкової фарби з метакаоліном, обмежена вмістом добавки в діапазоні 40…60 % та вмістом поліефірної смоли 40…60 % (табл. 5.6). Використання вказаного діапазону наповнювачів в складі порошкової фарби сприяє зменшенню ширини відшарування покриття та ширину корозії металу, а також класифікує покриття до категорії атмосферної корозійної агресивності С4…С5 згідно з ISO 12944-2:2017 при забезпеченні високої (H) довговічності від 15 до 25 років у відповідності до ДСТУ ISO 12944-1.

Таблиця 5.6 – Склади порошкового лакофарбового матеріалу

Позначення	Співвідношення компонентів в фарбі, %	
	2850 PC	Метакаолін
№1	40	60
№2	60	40

ГЛАВА 6
ПІГМЕНТИ ТА МОДИФІКУЮЧІ ДОБАВКИ В СКЛАДІ ПОРОШКОВИХ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ

За визначенням, пігменти для лакофарбових матеріалів це фарбувальні речовини, які переважно не розчиняються у в'яжучій речовині покриття. Додавання кольорових пігментів до складу лакофарбових матеріалів, надає їм насиченості, покривності, спеціальних оптичних ефектів, а також функціональних властивостей, таких як здатність до шліфування та твердість. Колірність генерується вибірковим поглинанням або інтерференцією, а приховувальна здатність – розсіюванням світла.

На відміну від пігментів, барвники розчинені в полімері, розчиняються в в'яжучому середовищі, в якому вони дисперговані. Оскільки ці барвники розчинені в сполучному, вони не мають зернистого вигляду. Барвники зазвичай використовуються там, де бажано, щоб колір був домінуючим, або вони додають деякі особливості для системи. Проте в більшості випадків барвники не використовуються для отримання систем порошкових покриттів.

За час існування пігментів в складі лакофарбових матеріалів, було розроблено безліч операцій по їх отриманню, що в свою чергу, пропонує широкий вибір органічних і неорганічних пігментів [292]. Проте це не означає, що всі вони підходять для отримання порошкових фарб та покриттів на їх основі.

Перераховані нижче пігменти - це пігменти, які можна використовувати в системах порошкового покриття, і деякі з них слід ретельно вибирати відповідно до областей їх використання та / або місцевим законам і правилам.

Залежно від потреб, пігменти для порошкових покриттів повинні мати наступні властивості, такі як стійкість до зовнішнього середовища, світло- та хімічну стійкість, а також жаростійкість.

В загальному пігменти слід розділити на чотири основні типи:

- ✓ неорганічні;
- ✓ органічні;
- ✓ антикорозійні;
- ✓ ефектні.

6.1. Неорганічні пігменти.

Неорганічні пігменти - це прості неорганічні сполуки, що зустрічаються в природі. Вважається, що це перші сировинні матеріали, що було використано для фарбування. Дані пігменти характеризуються високою покривною

здатністю, а також є дешевшими порівняно з іншими типами. Однак, фарбувальні властивості вказаних пігментів є нижчими порівняно із органічними.

В подальшому наведено основні типи неорганічних пігментів.

6.1.1. Пігменти діоксиду титану.

Діоксид титану природним чином міститься в осадових та вулканічних породах, а також поділяється на наступні типи кристалів.

Кристали рутилу являють собою матеріали, які містять домішки заліза, ніобію і талію, тому їх забарвленість може бути наступних кольорів - винно-червоним, блідо-жовтим, блідо-блакитним і невелика кількість скляно-зеленого кольору. Кристали, які містять велику кількість ніобію (Nb) і талію (Ta), відзначені чорним кольором. В основному вони зустрічається в Південній Австралії, Західній Африці, Сьєрра-Леоне і Україні.

Кристали анатазу можуть бути чорного, червонувато-жовтувато-коричневого і сірого кольорів. Зазвичай зустрічається в Бразилії та Швейцарських Альпах.

Кристали ільменіту (Fe, Mg, Mn, Ti) зустрічається в формі O_3. Має коричнево-мерехтливий сірий колір. В основному зустрічається в Канаді, Норвегії, Швеції.

Кристали брукіто містять залізний тантал і ніобій та можуть бути бурого, жовто-коричневого та чорного кольорів. Здебільшого він зустрічається в регіоні Уельс Англії та регіоні Белукустан Пакистану.

Кристали перовскита - це $CaTiO_3$, вперше виявлений на Уралі. Зазвичай він чорного кольору і може варіюватися від злегка жовтувато-оранжевого до червонувато-коричневого. Зустрічається на Уралі, в Швейцарії, Німеччині, Арканзасі-США.

Враховуючи те що діоксид титану можна отримати з багатьох вищевказаних кристалічних форм, найбільш поширеним в сучасній лакофарбовій промисловості є використання діоксиду титану рутильного типу, який після обробки стає білим. У порошкових покриттях діоксид титану, який має кристалічну форму рутилу, має більш високу покривну здатність і меншу стійкість до крейдування.

Рутиловий оксид титану можна отримати двома різними способами. Це способи, відомі як "сульфатний процес" і "хлоридний процес". Відомо, що пігменти діоксиду титану, отримані таким способом, у багатьох джерелах називаються "синтетичним діоксидом титану". Деякі виробники віддають перевагу пігменту діоксиду титану, що виробляється хлоридним способом. Це

пов'язано з тим, що він має більш яскравий і злегка синюватий відтінок, через те, що він дає більш чисті та яскраві кольори.

6.1.1.1. Сульфатний процес.

Сульфатний процес це метод, який реалізується шляхом обробки сірчаною кислотою з використанням більшої кількості типу ільменіту і титанового шлаку, що залишається після відділення заліза.

Хоча сульфатний процес розглядається як складна технологія, яка заснована на наступних простих хімічних реакціях з утворенням ільменіту:

1. $FeTiO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow TiOSO_4 + FeSO_4 + 2H_2O;$
2. $TiSO_4 \longrightarrow TiO_2nH_2O + H_2SO_4;$
3. $TiO_2nH_2O \longrightarrow TiO_2 + nH_2O.$

На початкових етапах виготовлення відбувається добування руди з подальшим її змішуванням між собою та підсушуванням. Потім її подрібнюють і обробляють сірчаною кислотою. Концентрація сірчаної кислоти зазвичай становить 85-92 %, але вона може варіюватися в залежності від структури руди. Обробка сірчаної кислотою може бути безперервним або періодичним процесом. Суміш подрібненої руди і сірчаної кислоти змішується зі стисненим повітрям і гарячою парою. Коли суміш досягає 100 ºС, починається сильна екзотермічна реакція, з подальшим перетворенням суміші в пористий осад, що містить двох та трьох валентне залізо і сульфати титану. Цей осад в подальшому розчиняється з водою або розведеною кислотою і приймає форму чорного сиропу. Хоча осад у сульфатному сиропі знаходяться в формі анатазу, кристалічна структура затравок, визначає рутильну або анатазну структуру, яка буде утворюватись в результаті кальцинування. Двухвалентний сульфат заліза легше розчиняється у воді, ніж трьохвалентний сульфат заліза. На більш пізніх стадіях процесу залізо необхідно вимити з осадженого діоксиду титану. Тому підтримку заліза в двухвалентному стані досягається зменшенням кількості заліза шляхом додатковим окислення осаду. Під час цього повторного гідролізу утворюється деяка кількість тривалентного титану. Оптимальне осадження залежить від умов приготування першого розчину і тривалості гідролізу. Щоб забезпечити високе розділення солей між собою, в розчин додається флокулянт. Нерозчинні залишки, що залишилися від руди, такі як діоксид кремнію і циркон, відокремлюються від осаду шляхом осадження. Кінцеві залишки видаляються фільтрацією, і концентрація розчину збільшується.

Під час гідролізу розчину, осідає гідролізований оксид титану. Це дуже важливий процес, і в ідеалі в розчині не повинно бути іонів заліза, а всі умови

повинні контролюватися, щоб кристали титану можна було легко фільтрувати і промивати. Якість одержуваного гідролізованого діоксиду титану підвищується, якщо розбавлення відбувається ближче до кінця осадження. Однак надмірне розведення може погіршити якість продукту. На наступному етапі осад фільтрують і промивають водою. Кислота, взята з фільтра, збирається і частина її знову використовується. Промивання осаду проводиться в відновлювальним середовищем, щоб позбутися від невеликої кількості залишків заліза. Після останньої промивки вносяться невеликі добавки для росту кристалів і контролю. Отримане таким чином тісто піддають кальцинуванню (рис.6.1).

Прожарювання здійснюється в похилій обертової печі внутрішнього згоряння. На початку процесу тісто висихає, а потім видаляється SO_2 і SO_3 за рахунок поглинання води. Вихлопні гази уловлюються промивочною водою, перетворюються на сірчану кислоту в шарі активованого вугілля і відправляються назад для використання на початку операції. Завершення кристалічної структури продукту відбувається на останніх кількох метрах обертової печі. Температура у обертової печі регулюється в залежності від типу виробленого кристала і зазвичай становить близько 1000 °C. Далі відбувається охолодження кальцинованого діоксиду титану, проте охолодження відбувається дуже повільно, щоб запобігти утворенню тривалентного. На фінальному етапі кальциновані кристали діоксиду титану подрібнюють в млині та пакуються. Крім того, важливо, щоб кальциновані кристали мали правильний розмір і кристалічну структуру. Зерна готового продукту повинні бути в формі тетрахлориду титану, анатазу або рутилу в залежності від типу одержуваного діоксиду титану.

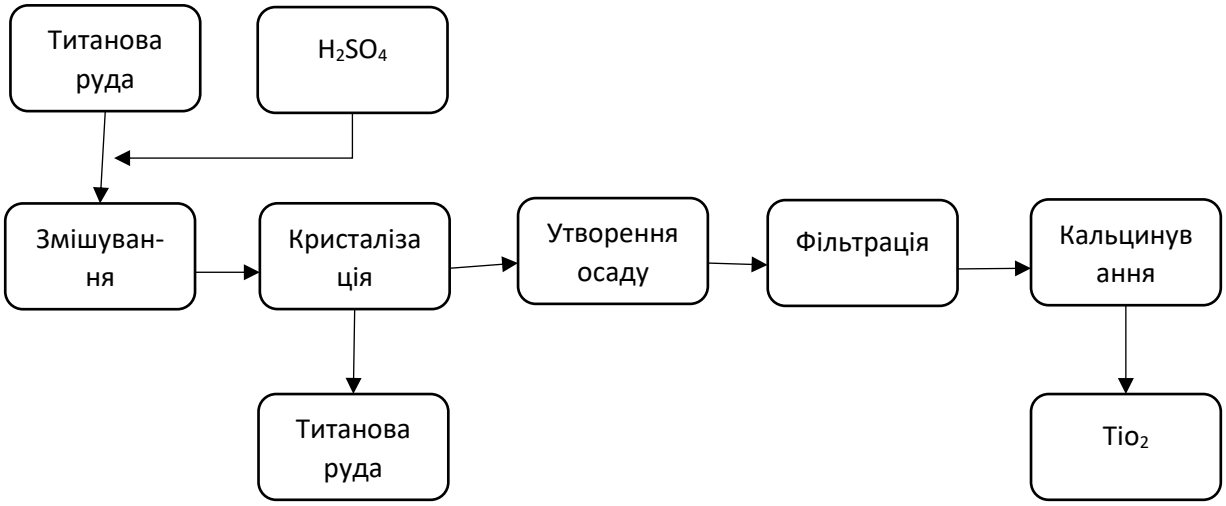


Рисунок 6.1 – Схема виготовлення TiO_2 за сульфатним процесом.

6.1.1.2. Хлоридний процес.

В хлоридному процесі зазвичай використовується рутильного типу титану з додатковим введенням ільменітів і титанового шлаку. У цьому процесі відбуваються наступні хімічні реакції:

1. TiO_3 *(неочищений)* $+ 2Cl_2 + C \longrightarrow TiCl_4 + CO_2$
2. $TiCl_4 + O_2 \longrightarrow TiO_2$ *(очищений)* $+ 2Cl_2$

Суха руда надходить на установку хлорування. Ця установка складається з псевдозрідженого шару. Температура в установці під час хлорування досягається до 650 ºС. Після досягнення вказаної температури, повітря перекривається і замість нього подається газоподібний хлор. Далі відбувається реакція з подальшим утворенням пари хлориду титану ($TiCl_4$). Поки реакція триває, додають руду і вугілля, щоб підтримувати постійний рівень температури. Твердий матеріал уловлюється шляхом охолодження потоку, що виходить з блоку хлорування. Після подальшого охолодження і очищення тетрахлорид титану переганяють з отриманням чистого хлориду титану, придатного для окислення (рис. 6.2).

Реакційні гази повинні мати відповідну температуру для успішного окислення та утворення відповідного кристалічного ядра. Енергії, що виділяється при згорянні $TiCl_4$ з киснем, є недостатньою для підвищення температури вхідних гарячих газів і підтримки цієї температури постійною.

Для утворення кристалів реакційні гази необхідно подавати із затравкою. Для цього потрібно ввести в кисневий потік - водяну пару або спалити в ньому якийсь вуглеводень. Інший метод - додати невелику кількість Al_2O_3 в $TiCl_4$. Під час горіння утворюються частинки Al_2O_3, які служать ядром для TiO_2.

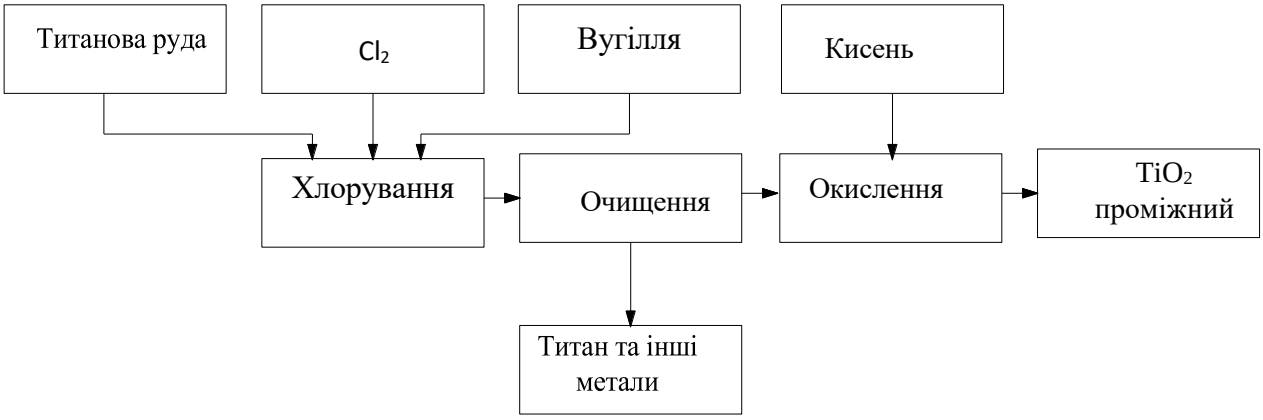


Рисунок 6.2 – Схема виготовлення TiO_2 за хлоридним процесом.

Після дії високих температур, гази, що несуть пігментні зерна, повинні охолоджуватися відразу нижче температури реакції без подальшого зростання. Це можна зробити шляхом переробки відпрацьованих газів на

пізніх стадіях або розпиленням рідкого хлору. Після відокремлення пігменту його утримують рукавні фільтри.

У діоксиді титану, отриманому з використанням $TiCl_4$, адсорбується хлор, який нейтралізується, і таким чином титан промивається. Потім відбувається подрібнення діоксиду титану з видалення великих пластівців і агломерованих частинок. Діоксид титану, отриманий в результаті шліфування, направляють на кінцевий етап обробки поверхні.

6.1.1.3. Процес покриття

Властивості пігментів діоксиду титану (табл.6.1), що утворюються в процесі сульфатування або хлорування, значно покращуються шляхом покриванням їх зерен додатковим покриттям.

Мета покриття - підвищити стійкість діоксиду титану і зменшити пожовтіння, яке може виникнути в деяких системах забарвлення. Також було виявлено, що поверхневе покриття пігментів також сприяє диспергуванню більшості зв'язуючих. Як випливає з назви покриття діоксиду титану, це розповсюдження іншого матеріалу на поверхні пігменту. Матеріал покриття – оксиди у вигляді алюмінію та кремнію, але також може використовуватись діоксид цирконію.

Цей процес здійснюється шляхом диспергування пігментів у водному середовищі відразу після прожарювання в сульфатному процесі та процесу окислення в хлоридному процесі. Цей процес виконується на кульовій млині або піщаному млині (Пісочний млин, Перлина). Поки суміш безперервно перемішують, додають відповідні покривні агенти (наприклад, сульфат алюмінію).

Товщина покриття змінюється в залежності від умов процесу. Якщо потрібно нанести більше одного оксидного покриття, це можна зробити в одному процесі або на послідуючих. Після нанесення покриття діоксид титану піддається промиванню і висушуванню з подальшим шліфуванням поверхні.

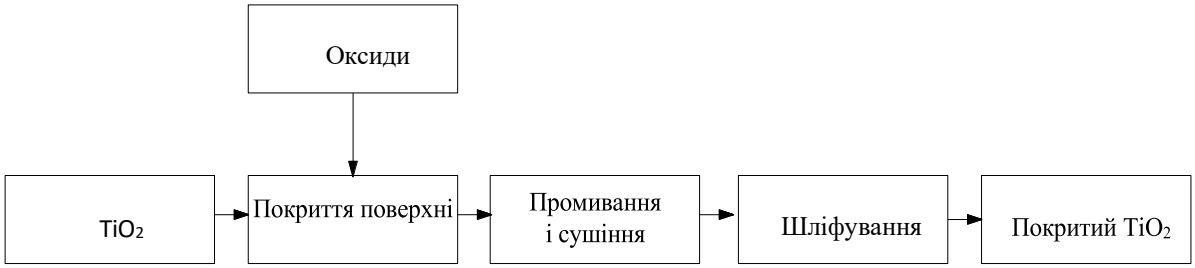


Рисунок 6.3 – Схема покриття TiO_2.

Слід відмітити, що діоксид титану можна також покрити органічними покриттями, для кращого диспергування в середовищі в'яжучої речовини, в якій він буде використовуватися. Зазвичай це робиться на заключній фазі помелу. В якості органічних матеріалів переважно використовуються поліоли, аміни та кремній.

Таблиця 5.6 – Характеристика діоксиду титану

Параметри	Типи діоксиду титану	
	Анатаз	Рутил
Індекс пігментного кольору	PW – 6	PW – 6
Питома вага (г/см^3)	3,7…4,0	3,6…4,2
Кількість TiO_2 (%)	99…94	82…97,5
Всмоктування жиру	20…21	14…41
Показник заломлення	2.55	2.72
Кислотостійкість	+	+
Стійкість до лугів	+	+
Стійкість до розчинників	+	+
Стійкість до УФ	+	+

Вплив розміру зерна. Говорячи про пігменти включаючи діоксид титану, було б доцільно торкнутися проблеми розміру зерна, яка стосується їх також. Розмір частинок - це властивість, яке впливає на оптичні та інші властивості дисперсій пігментів, та яку необхідно суворо контролювати. Основні властивості, на які впливає розмір зерна пігменту, можна перерахувати наступним чином:

- Оптичні властивості
- Покриваність
- Сила відтінку
- Блиск і плівковий вид
- Стійкість до погодних умов.

Оптичні властивості. Розмір зерен діоксиду титана також безпосередньо впливає на розподіл світла в дисперсії. Це визначає оптику і зовнішній вигляд плівки і показує, чому обраний розмір зерна використовується для певних характеристик продукту. Для визначення розміру зерна, при якому світло певної довжини хвилі забезпечує максимальний ефект дисперсії використовується наведена нижче формула Вебера.

$$D= 2\lambda/\pi(n_1-n_2) \qquad (6.1)$$

де, D - оптимальний розмір частинок для пігменту з високим показником заломлення; λ – довжина хвилі світла; $n_{1,2}$ – показники заломлення пігменту та його середовища.

Ця формула говорить про те, що для досягнення максимальної розсіючої здатності пігмента розмір зерна повинен бути менше одного в залежності від показників заломлення.

Покриваність покриття означає повне маскування зовнішнього вигляду матеріалу під пігментом. В загальному, покривна здатність покриття буде збільшуватися в міру поліпшення дисперсії пігменту. Тому у міру збільшення кількості частинок від 0,18 до 0,47 мікрон покриваність покриття буде зростати (рис. 6.1). Однак ціна на вказаний розмір частинок пігменту природно зростає.

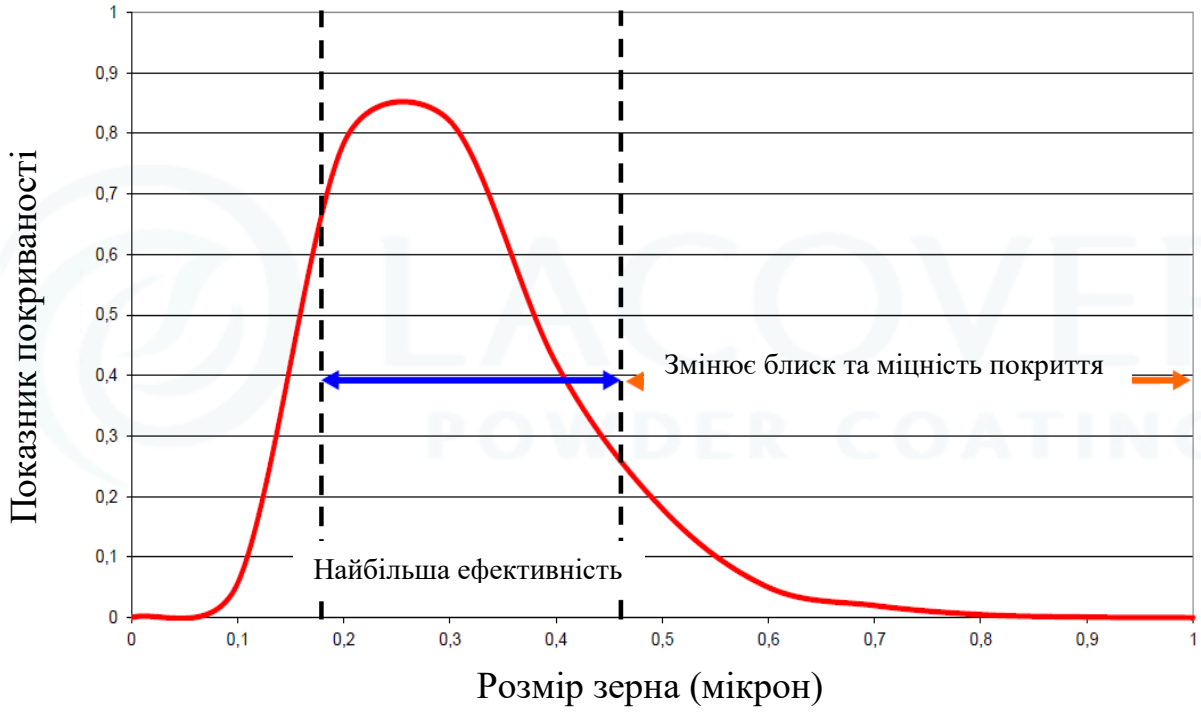


Рисунок 6.1 – Вплив розміру частинок пігменту на властивості покриття

Сила забарвлення і відтінок є важливими характеристиками, що впливають на колір покриття при змішуванні з іншими пігментами. З іншого боку, при змішуванні з іншими пігментами відтінок змінює колір. У всіх випадках сила забарвлення залежить від розсіючої здатності, а в разі відтінку він змінюється з довжиною хвилі. Зв'язок розміру зерен із силою забарвлення та відтінком дуже добре пояснюється графіком нижче (рис. 6.2).

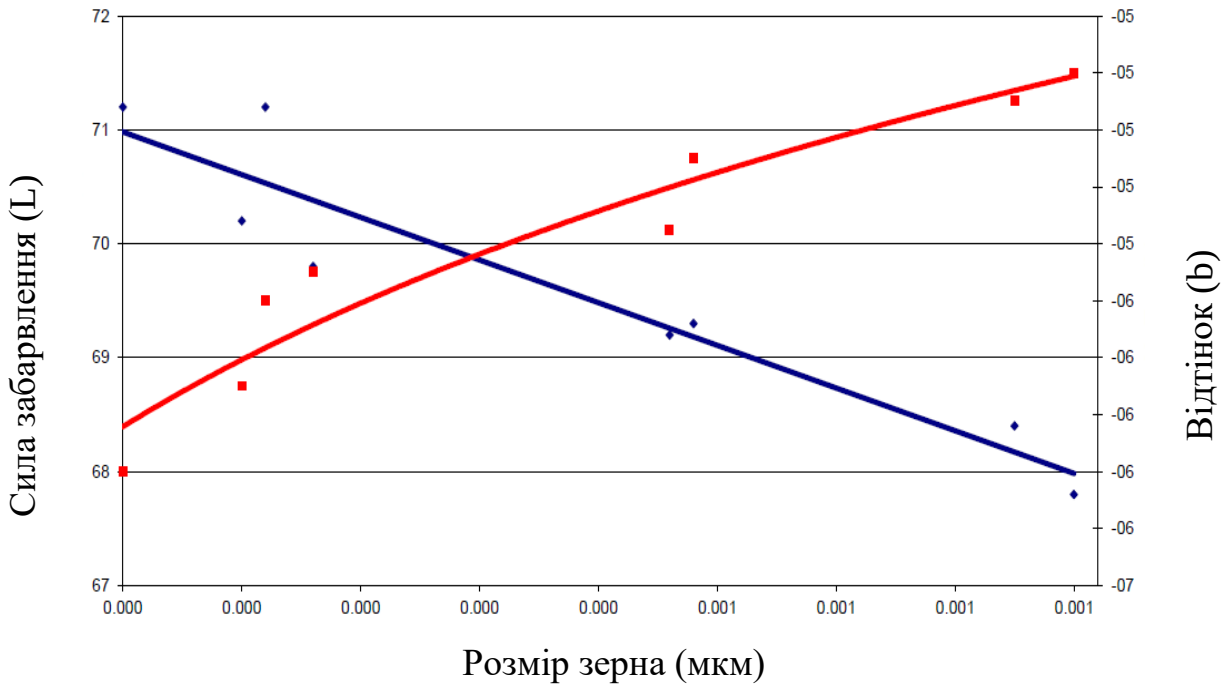


Рисунок 6.2 – Вплив розміру зерна на забарвлення і відтінок

Чим менше розмір часток, тим вище передача кольору. Однак видно, що відтінок зміщується в бік більш синього зі збільшенням сили забарвлення, і, тим самим, збільшується покриття плівки. На цьому етапі існує компроміс між покриттям і бажаним тоном. Це вибір фахівця, що створює формулу для отримання порошкової фарби.

Яскравість і сила залежать від того, як зерна пігменту розподіляються (упаковуються) у плівці. При щільному розподілі дрібні частинки дуже добре диспергуються в плівці, що дає хорошу поверхню і досягається високий блиск покриття. Діоксид титану з дрібними частинками більш стійкі до УФ-променів. В той же час великі і агломеровані частинки зміщуються від в'яжучої речовини в бік поверхні плівки, в результаті чого поверхня покриття втрачає блиск.

Масові характеристики пігментних дисперсій залежать не тільки від обраної в'яжучої речовини, а й від розміру частинок пігменту. Мілкий розмір частинок сприяє значне збільшення об'ємної концентрації пігменту, посилення взаємодії між частинками, а також призводить до високої агломерації системи. Таким чином, хоча розподіл дрібних частинок має перевагу завдяки своїм оптичним властивостям, з іншого боку, це буде джерелом проблем в технологічному процесі виготовлення порошкової фарби.

Дисперсія / флокуляція. Чим менше зерна пігменту, тим важче може бути диспергування системи. Згідно досліджень автора [293], сила, необхідна для відділення частинок одна від одної, зростає із зменшенням розміру частинок.

В'язкість. Навіть якщо об'ємна концентрація пігменту (PVC) не змінюється, то усадка частинок пігменту та збільшення поверхні пігменту в об'ємі (об’ємної концентрації пігменту) призведе до збільшення в'язкості системи та можливій появі апельсинової кірки на поверхні покриття під час його тверднення.

6.1.2. Пігменти оксиду заліза.

Пігменти оксиду заліза як природнього, так і синтетичного походження, мають широкий діапазон кольорів, від блідо-жовтого до насичено-фіолетового та чорного. Пігменти оксиду заліза синтетичного походження яскравіші, міцніші, а також мають щільніший і менший розподіл частинок порівняно із природними.

Слід відмітити, що пігменти оксиду заліза характеризуються високою хімічною стійкістю, навіть до сильних кислот і є дуже хорошими поглиначами УФ променів. Особливо слюдяні оксиди заліза мають унікальні властивості в цьому відношенні, і вони є дуже ефективними для запобігання корозії за рахунок своєї ламінованої структури.

Природні та синтетичні пігменти оксиду заліза з їх відомими кристалічними структурами добре описані наступним чином [294]:

1. α-FeOOH, гетит.

Кристалічна структура: діаспора. Кольори: змінюється із зеленого жовтого до коричнево-жовтого при збільшенні розміру зерен. Твердість: 5,0 - 5,5 за Моос. Питома вага: 3 - 4,3

2. ϒ-FeOOH, лепідокрит.

Кристалічна структура. Беміт. Кольори: зі збільшенням розміру зерна колір змінюється від жовтого до помаранчевого. Твердість: 5 за Моос. Питома вага: 4.

3. α-Fe_2O_3, гематит.

Кристалічна структура: корунд. Кольори: зі збільшенням розміру зерен колір змінюється від світло-червоного до темно-фіолетового. Твердість: 5,5 - 6,5 Моос. Питома вага: 5,26.

4. ϒ-Fe_2O_3, маггеміт.

Кристалічна структура: шпінель. Кольори: кава. Твердість: 5 Моос. Питома вага: 4,86.

5. Fe_3O_4, магнетит.

Кристалічна структура: шпінель. Кольори: чорний. Твердість: 5,5 - 6,5 Моос. Питома вага: 5,17 - 5,18.

Природні оксиди заліза почали використовуватися ще в доісторичні часи в наскельних малюнках Альтаміра і продовжували використовуватися з єгипетського, грецького і римського періодів до наших днів. Проте на сьогоднішній день природній оксид заліза в основному використовується лише в деяких консервантах для деревини та не може знайти широкого застосування в інших областях. В сучасній технології фарбування найбільшого поширення здобули саме застосування синтетичного типи оксиду заліза завдяки своїм різноманітним властивостям.

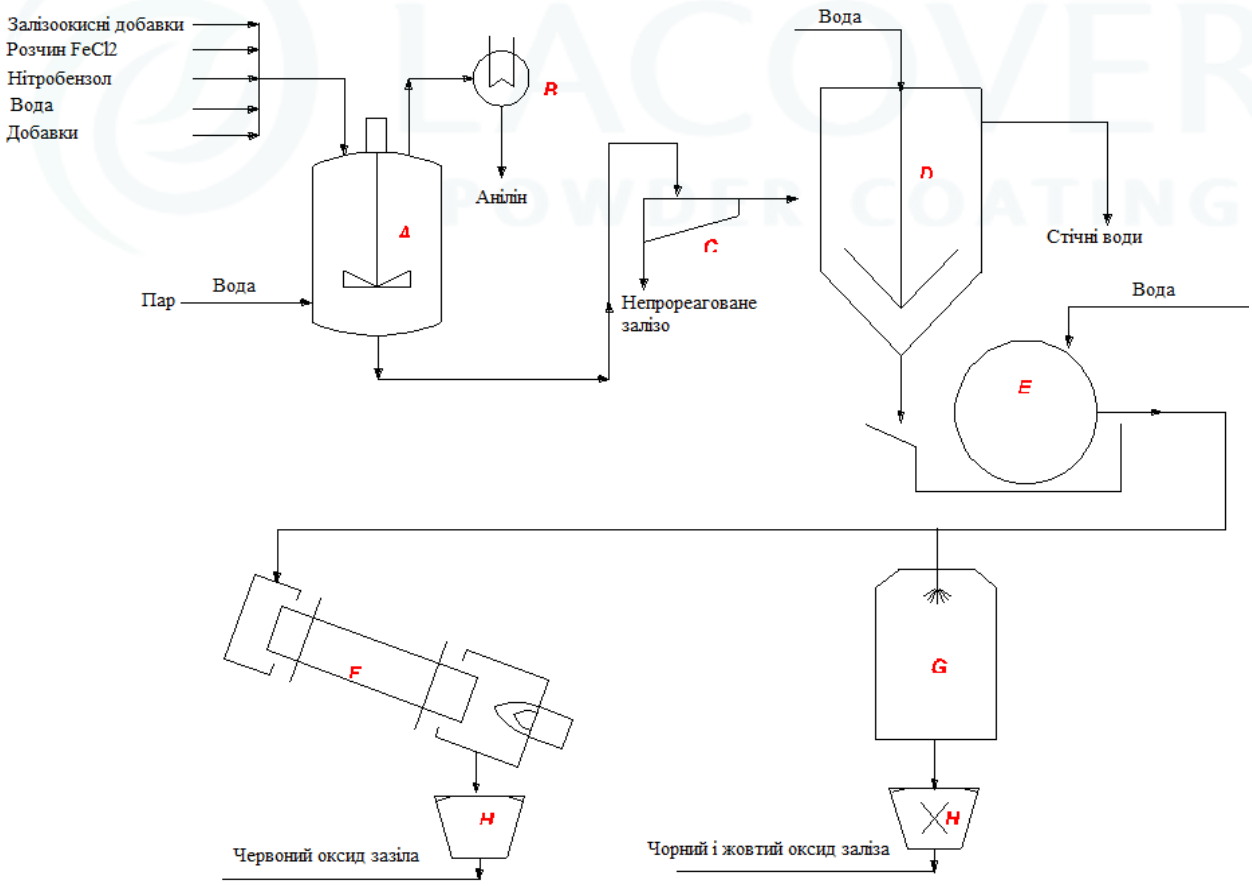
Існують різні методи, що дозволяють отримувати синтетичні оксиди заліза із контрольованим середнім розміром зерен та кольору пігментів (табл. 6.1), а саме: а) реакції твердих середовищ (червоний, чорний, коричневий); б) гідроліз та осадження розчинів солей заліза (жовтого, червоного, оранжевого та чорного); в) метод Лакса для відновлення нітробензолу (чорний, жовтий, червоний).

Вихідними матеріали для виготовлення синтетичних оксидів заліза часто є побічні продукти інших галузей: відходи металообробних заводів, відходи з токарних профілів, відходи ливарної промисловості, $FeSO_4.7H_2O$ від виробництва TiO_2, а також $FeCl_2$ від стирання сталі.

Таблиці 6.2 – Реакції отримання оксидів заліза

Колір	**Реакція**	**Процес**
Червоний	$6FeSO_4.xH_2O+1½O_2 \longrightarrow Fe_2O_3+2\ Fe_2(SO_4)_3+6H_2O$	Купорос
	$2\ Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2\ Fe_2O_3+6\ SO_3$	
	$2\ Fe_3O_4+1½\ O_2 \longrightarrow 3\ Fe_2O_3$	Кальцинування
	$2\ FeOOH \longrightarrow Fe_2O_3+H_2O$	Кальцинування
	$2\ FeCl2+2\ H_2O+1½\ O_2 \longrightarrow Fe_2O_3+4\ HCl$	Рутер пр.
	$FeSO_4+ ½\ O_2+4\ NaOH \longrightarrow Fe_2O_3+Na_2SO_4+2H_2O$	Осадження
Жовтий	$2\ FeSO_4+4\ NaOH+½\ O_2 \longrightarrow 2\alpha\text{-}FeOOH+2\ Na_2SO_4+2\ H_2O$	Осадження
	$2\ Fe+2\ H_2SO_4 \longrightarrow 2\ FeSO_4+2\ H_2$	Вилуговування
	$2\ FeSO_4+½\ O_2+3\ H_2O \longrightarrow 2\alpha\text{-}FeOOH+2H_2SO_4$	
	$2\ Fe+½\ O_2+3\ H_2O \longrightarrow 2\alpha\text{-}FeOOH+2H_2$	
	$2\ Fe+C_2H_5NO_2+2\ H_2O \longrightarrow 2\alpha\text{-}FeOOH+C_6H_5NH_2$	Процес Лакса
Помаранчевий	$2\ FeSO_4+4\ NaOH+½\ O_2 \longrightarrow 2\Upsilon\text{-}FeOOH+2\ Na_2SO_4+H_2O$	Осадження
Чорний	$2\ FeSO_4+4\ NaOH+½\ O_2 \longrightarrow Fe_3O_4+3\ Na_2SO_4+3\ H_2O$	Осадження
	$2\ FeOOH \longrightarrow Fe_3O_4+Na_2SO_4+2\ H_2O$	Процес Лакса
	$9\ Fe\ H_2O \longrightarrow 3\ Fe_3O_4+4\ C_6H_5NH_2$	Вилуговування
	$Fe_2O_3+H_2 \longrightarrow Fe_3O_4+H_2O$	Скорочення
Коричневий	$2\ Fe_3O_4+½\ O_2 \longrightarrow 3\Upsilon\text{-}Fe_2O_3$	Кальцинування
	$3\ Fe_3O_4+Fe_2O_3+MnO_2+½\ O_2 \longrightarrow (Fe_{11}Mn)O_{18}$	

Використання процесу Лакса для отримання оксиду заліза, як одного з найважливіших процесів, слід розглянути більш детально. Як приклад, реакція Бешана, яка відома ще з 1854 р., полягає у відновленні ароматичних нітросполук, за допомогою сурми та заліза, утворюючи сірий, чорний пігмент, який не придатний для використання в якості пігменту. Проте Лакс дещо змінив цей процес, додавши розчин хлориду заліза (II) або хлориду алюмінію до сірчаної і/або фосфорних кислот, з подальшим отриманням високоякісних пігментів оксиду заліза [295]. Отримана продукція варіюється в широкій палітрі кольорів від жовтого до коричневого, а також від червоного до чорного. Так, наприклад, якщо додати хлорид заліза (II), отримують чорний пігмент з високою кольоровою міцністю. Крім того, хлорид алюмінію та нітросполуки відновлюються для отримання високоякісного жовтого пігменту. З додаванням фосфорної кислоти виходить коричневий пігмент з хорошою кольоровою силою від світлого до темного [296]. Кальцинуючи ці продукти в обертових печах, отримують пігмент від світло-червоного до темно-фіолетового. Даний процес схематично показано на рис.6.3.



Позначення – A: Реактор; B: Конденсатор; C: Осаджувач; D: Концентратор; E: Фільтр; F: Обертова піч; G: Сушарка, H: Млин.

Рисунок 6.3 – Виробництво оксиду заліза методом Лакса

Оскільки під час методу Лакса утворюється побічний продукт у вигляді аніліну, який є вихідним матеріалом багатьох хімічних речовин у хімічній промисловості, це дуже важливий метод отримання оксиду заліза. Крім того, він не виробляє ніяких інших шкідливих для природи побічних продуктів.

В табл. 6.3., табл. 6.4 наведено загальну характеристику пігментів оксиду заліза синтетичного походження.

Таблиця.6.3 – Характеристика пігментів оксиду заліза

Показники	Колір				
	Лимонно-жовтий	Жовтий	Червоний	Коричневий	Чорний
Хімічна структура	1	2	3	2,3,4	4
Кольоровий індекс	PY-42	PY-42	PR-101	PB-23	PBk-11
Густина, (г/см^3)	4.1	4.1	5.0	4.7	4.7
Поглинання масла	35	35	26	24	21
Кислотостійкість	+	+	+	+	+
Лугостійкість	+	+	+	+	+
Стійкість до розчинників	+	+	+	+	+
Стійкість до УФ	+	+	+	+	+
Термостійкість	-	-	+	+	+

*Позначення хімічних структур: - 1. Гетит, α - FeO.OH; 2.Лепідокроцит, ϒ – FeO*OH; 3.Гематит, α - Fe_2O_3; 4. Магнетит, Fe_3O_4.*

Таблиця.6.4 – Характеристика пігментів оксиду заліза

Показники	Колір				
	Золотисто-жовтий	Яскраво-червоний	Жовто-коричневий	Темно-коричневий	Фіолетовий
Хімічна структура	1,2	3	1,2,4	2,3,4	3,4
Кольоровий індекс	PY-42	PR-101	PBr-43	PBr-7	PR-101
Густина, (г/см^3)	3.2	3.86	3.8	4.1	--
Поглинання масла	21	27	30	40	21-33
Кислотостійкість	+	+	+	+	+
Лугостійкість	+	+	+	+	+
Стійкість до розчинників	+	+	+	+	+
Стійкість до УФ	+	+	+	+	+
Термостійкість	-	-	+	+	-

*Позначення хімічних структур: - 1. Лімоніт, Fe_2O_3*$3H_2O$; 2. силікат алюмінію, Al_2SiO_3; 3.Гематит, α - Fe_2O_3; 4. Двоокис марганцю, MnO_2; 5. Сульфід заліза, FeS.*

6.1.3. Пігменти оксиду хрому.

Пігменти оксиду хрому також називають зеленими пігментами. Їх основна структура - оксид хрому (III), Cr_2O_3. Ці пігменти не зустрічаються в природі, але їх отримують шляхом прожарювання гідроксиду хрому. Оксид хрому має відмінну термостійкість, світлостійкість і хімічну стійкість, проте характеризується блідим кольором та низькою покриваністю. Під час Другої Світової Війни даний пігмент, вперше використовувався в маскувальних фарбах, оскільки він сприяє відбиванню інфрачервоних (ІЧ) променів.

Особливості. Кристали пігментів оксиду хрому (III) відносяться до типу ромбоедричного корунда (кристали Al_2O_3). Питома вага: 5.2. Твердість: 9 за Моос. Хоча температура його плавлення становить 2435 ºС, він починає випаровуватися при 2000 ºС. Розподіл частинок хромових пігментів знаходиться в діапазоні 0,1-3 мкм, а середній розмір частинок - від 0,3 до 0,6 мкм. Температура плавлення становить 2435 ºС. Розподіл зерен хромових пігментів знаходиться в діапазоні 0,1-3 мкм, а середній розмір частинок становить від 0,3 до 0,6 мкм. Характеристика пігменту наведено в табл. 6.5.

Показник заломлення пігментів на основі оксиду хрому становить приблизно 2,5, і він має оливково-зелений колір. Світло-жовті пігменти на основі оксиду хрому характеризуються дрібнозернистими розмірами частинок, а темно-блакитні пігменти мають більший розмір часток і мають меншу колірну здатність. Оскільки пігменти на основі оксиду хрому (III) відразу інертні, зелений пігмент на основі оксиду хрому є надзвичайно стабільним. Він не розчиняється у воді, кислоті\ах і лугах і надзвичайно стійкий до діоксиду сірки та бетону. Має високу стійкість до світла, тепла і погодних умов. Зміна кольору відбувається при температурі понад 1000 ºС.

Максимальний спектр відображення пігменту на основі оксиду хрому становить близько 535 нм. Переважно дані пігменти використовуються при виробництві маскувальних фарб.

Таблиця.6.5 – Характеристика пігменту оксиду хрому

Індекс пігментного кольору	PG- 17
Густина, (г/см^3)	5.2
Кількість Cr_2O_3, (%)	96-94
Поглинання масла, %	14-12
Показник заломлення	2,55
Кислотостійкість	+
Лугостійкість	+
Стійкість до розчинників	+
Стійкість до УФ	+
Термостійкість	+

6.1.4. Пігменти на основі кадмію.

Вони займають особливе місце в неорганічних пігментах з можливістю отримання на їх основі яскраво-червоних і жовтих кольорів. Усі пігменти на основі кадмію засновані на сульфіді кадмію і складаються переважно з кристалів гексагонального типу модифікації вюрцит (Zn, Fe). У цій структурі катіони та аніони можуть бути замінені хімічно подібними елементами в певних межах. На практиці селен може замінити сірку, цинк і ртуть можуть замінити кадмій. Цинк дає зеленуватий пігмент. Селен і особливо ртуть створюють кольорову гаму від помаранчевого до червоного та бордового кольорів (табл. 6.6).

Таблиця.6.6 – Характеристика пігментів на основі кадмію.

Показники	Колір					
	Блідо-жовтий	Лимонно-жовтий	Золотисто-жовтий	Помаран-чевий	Яскраво-червоний	Червоний
Хімічна структура	1,2	1,2	2	2	2,3	2,3
Індекс кольорів	PY-35	PY-37	PY-37	PO-108	PO-108	PR-108
Густина, (г/см^3)	4.8	4.8	4.8	5.0	5.0	5.0
Поглинання масла, %	20	19	17	16	15	14
Кислото-стійкість	+	+	+	+	+	+
Луго-стійкість	+	+	+	+	+	+
Стійкість до УФ	-	-	-	o	+	+
Термо-стійкість	+	+	+	+	+	+

Позначення хімічної структури: 1. Сульфід цинку, ZnS; 2. Сульфід кадмію, CdS; 3. Селенід кадмію, CdSe.

6.1.5. Свинцево-хромовані пігменти.

Свинцево-хромові пігменти являють собою хімічно осаджені пігменти. Це серія кольорів від блідо-жовтого до яскраво-червоного.

Найбільш поширені хромово-жовтий (пташиний хромат) і молібдатний пігменти (молібдат помаранчевий і молібдат червоний) мають кольори від світло-лимонно-жовтого до синьо-червоного (табл. 6.7). Проте їх використання у світі та Європі обмежене, у кількості, що не повинно

перевищувати нормативні документи, а також їх упаковка повинна бути позначена знаком небезпеки .

Таблиця.6.7 – Характеристика свинцево-хроматних пігментів.

Показники	Колір				
	Блідо-жовтий	Лимонно-жовтий	Середньо-жовтий	Помаран-чевий	Яскраво-червоний
Хімічна структура	1,2	1,2	2	2,3	2,3
Кольоровий індекс	PY-34	PY-34	PY-34	34/104	PR-104
Густина, (г/см^3)	5.7	6.0	6.0	5.8	5.6
Поглинання масла	18	17	16	17	20
Кислотостійкість	+	+	+	+	+
Лугостійкість	-	-	-	+	+
Стійкість до розчинників	+	+	+	+	+
Стійкість до УФ	-	-	-	+	+
Термостійкість	-	-	-	+	+

Позначення хімічних структур: 1. Сульфат свинцю, $PbSO_4$; *2.* Хромат свинцю, $PbCrO_4$; *3.* Свинець молібдат, $PbMoO_4$.

6.1.6. Пігменти на основі титанату нікелю.

Пігменти на основі титанату нікелю являють собою складні кристалічні пігменти рутилу. При температурі вище температури 1000 °С нікель (ni), сурма (Sb) і хром (Cr) поміщаються в кристалічну структуру діоксиду титану. Цей процес називається «легуванням». Тим часом структура перетворюється в рутил. Колір змінюється з жовто-зеленого на жовто-червоний в залежності від металу, використовуваного в цьому процесі, який називається легуванням. Кольори цих пігментів сильніше і чистіше, ніж кольори оксиду заліза. Хоча фарбувальна здатність цих пігментів дещо нижча, вони нерозчинні і хімічно стабільні, мають відмінну стійкість до впливу відкритого повітря і світла (табл. 6.8). Їх термостійкість становить близько 500 ºС.

Таблиця.6.8 – Характеристика пігментів на основі титаната нікелю.

Показники	Колір	
	Блідо-жовтий	Золотисто-жовтий
Хімічна структура	1,2,3	1,2,4
Кольоровий індекс	PY-53	PBr-24
Густина, (г/см^3)	4.6	4.4

Продовження таблиці 6.8		
Поглинання масла	16	17
Кислотостійкість	+	+
Лугостійкість	+	+
Стійкість до розчинників	+	+
Стійкість до УФ	+	+
Термостійкість	+	+

Позначення хімічних структур: - 1. Титан; 2. Сурма; 3. Нікель; 4. Хром.

6.1.7. Кобальт-титанові пігменти.

Кобальтові та титанові пігменти мають змішану кристалічну структуру. Ці структури формуються навколо стабільних структур оксидів металів. Види та властивості вказаних пігментів наведено в табл. 6.9.

Таблиця. 6.9 – Характеристика кобальт-титанових пігментів

Показники	Колір				
	Синьо-зелена	Блакит-ний	Темно-синій	Зелений	Бірюзо-вий
Хімічна структура	1,2,3	1,2,3	1,3	1,4,5,6	1,4,6,7
Кольоровий індекс	PB-36	PB-36	PB-28	PG-19	---
Густина, (г/см^3)	4.9	4.6	4.3	4.7	4.0
Поглинання масла	29	31	29	22	20
Кислотостійкість	+	+	+	+	-
Лугостійкість	(0)	(0)	+	+	-
Стійкість до розчинників	+	+	+	+	-
Стійкість до УФ	+	+	+	+	-
Термостійкість	+	+	+	+	-

Позначення хімічних структур: - 1. Кобальт; 2. Хром; 3. Алюміній; 4. Титан; 5. Нікель; 6.Цинк; 7. Літій

6.1.8. Пігменти вісмуту ванадату.

Коли згадуються пігменти вісмуту, зазвичай на думку спадають пігменти ванадату вісмуту. Вони мають високий опір і стійкість на відкритому повітрі і можуть використовуватися самі по собі і в будь-якому співвідношенні. Дані пігменти знаходять широке застосування завдяки тому, що вони не містять свинцю та хромату. Однак необхідно переконатися, що при застосуванні вказаних пігментів температура плавлення порошкових систем не повинна перевищувати значень більше 200 °С (табл. 6.10), яка може спровокувати зміну відтінку в покритті.

Таблиця. 6.10 – Характеристика пігментів вісмуту ванадату.

Показники	Колір
	Жовтий
Хімічна структура	BiVO4
Кольоровий індекс	PY-184
Густина, (г/см^3)	5.6
Поглинання масла	27
Кислотостійкість	+
Лугостійкість	+
Стійкість до розчинників	+
Стійкість до УФ	+
Термостійкість	-

6.1.9. Ультрамаринові пігменти.

При виробництві ультрамаринових пігментів в якості відновлювальних речовин використовуються каолін, діоксид кремнію, сірка карбонату натрію або вуглець.

Як правило, хоча найвідомішим ультрамарином є синій, він також може мати рожевий і фіолетовий кольори при обробці хлористим воднем при температурі 275 ° С.

Ультрамаринові пігменти характеризуються високою стійкістю до світла, тепла, розчинників та лугів (табл. 6.11). Проте їх кислотостійкість є низькою.

Таблиця. 6.11 – Характеристика ультрамаринових пігментів.

Показники	Колір		
	Блакитний	Рожевий	Фіолетовий
Хімічна структура	Алюмосилікат		
Кольоровий індекс	PB-29	PR-259	PV-15
Густина, (г/см^3)	2.35	2.45	2.35
Поглинання масла	32	32	34
Кислотостійкість	-	-	-
Лугостійкість	+	+	+
Стійкість до розчинників	+	+	+
Стійкість до УФ	+	+	+
Термостійкість	+	+	+

6.2. Органічні пігменти.

6.2.1. Технічний вуглець.

Технічний вуглець - найбільш широко розповсюджений чорний пігмент в лакофарбовій промисловості. Вважається, що один із найдавніших пігментів, який використовували ще в доісторичні часи.

Основними властивостями пігментів на основі технічного вуглецю є: тонкість – розподіл частинок пігменту за розміром; структура – розподіл за формою; пори – розподіл пор за розмірами; хімія поверхні – розподіл поверхневої активності.

Дані властивості по різному впливають на характеристики порошкового покриття при використанні технічного вуглецю.

Дрібнозернистий розподіл частинок пігменту (велика площа поверхні) сприяє: збільшені чорноти; збільшенні сил забарвлення; підвищенню захисту від УФ-променів; підвищенню електропровідності; збільшенню потреб в плівкоутворювачі та збільшенню в'язкості порошкової системи; зниженню здатності до розсіювання.

Висока структура є мірою площі поверхні, структури поверхні або пористості поверхні, що сприяє: зниженню чорноту і сили забарвлення; збільшенню потреби в плівкоутворювачі та збільшенню в'язкості порошкової системи; підвищенню провідності.

Висока пористість – один з критеріїв характеристики пористості, який розраховує площу поверхні малих та нанопористих структур, опублікований Емметом та Едвардом Теллером у 1938 році. У цьому методі кількість адсорбованого (прилипаючого) газу та площа поверхні визначаються за допомогою особливостей адсорбції (адгезії) молекул газу до поверхні, та по відношенню до пігмента, що сприяє: збільшенню потреб в плівкоутворювачі та зростанні в'язкості порошкової системи; зростанню електропровідності.

Хімічний склад поверхні. Високий вміст оксидів на поверхні пігменту (наявність летючих речовин) призводить до збільшення змочування плівкоутворювача, зниження в'язкості та електропровідності.

Окрім вищезазначеного, наявні домішки в складі вуглецю (сірка, зола та ін.) також можуть змінювати властивості і фізичну структура технічного вуглецю.

Структура зерна вуглецю наведено на рис. 6.4, яку отримано за допомогою електронного мікроскопу. Схему виготовлення вуглецю наведено на рис. 6.5. Нижче також наведено й інші методи отримання вуглецю.

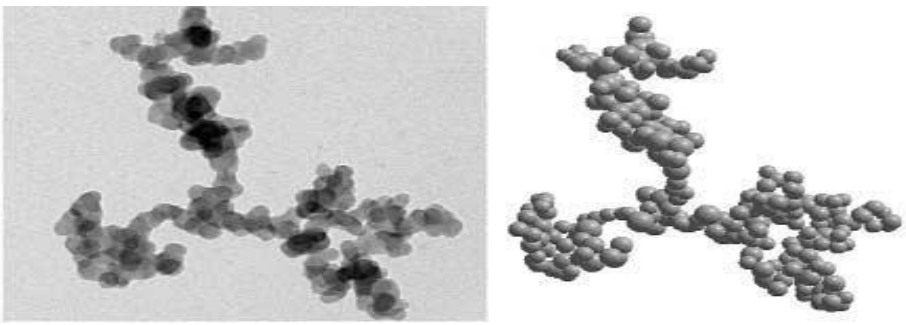


Рисунок 6.4 – Структура зерен вуглецю

Технічний вуглець у простій формі це «сажа», зібрана з масляних ламп. Зазвичай його отримують шляхом спалюванням олії з деревиною сосни. Області застосування: бетон, кераміка, крем для взуття, крейда, друковані фарби, копіювальний папір.

Пічна сажа це зазвичай найбільш вироблені типи пігментів, які зазвичай отримують шляхом часткового спалювання нафти або кам'яного вугілля з високотемпературними газами. У цьому методі розмір зерна і властивості структури мають регульовану еластичність. Це дозволяє виробляти пігмент з різними властивостями, який можна використовувати у лакофарбових матеріалах.

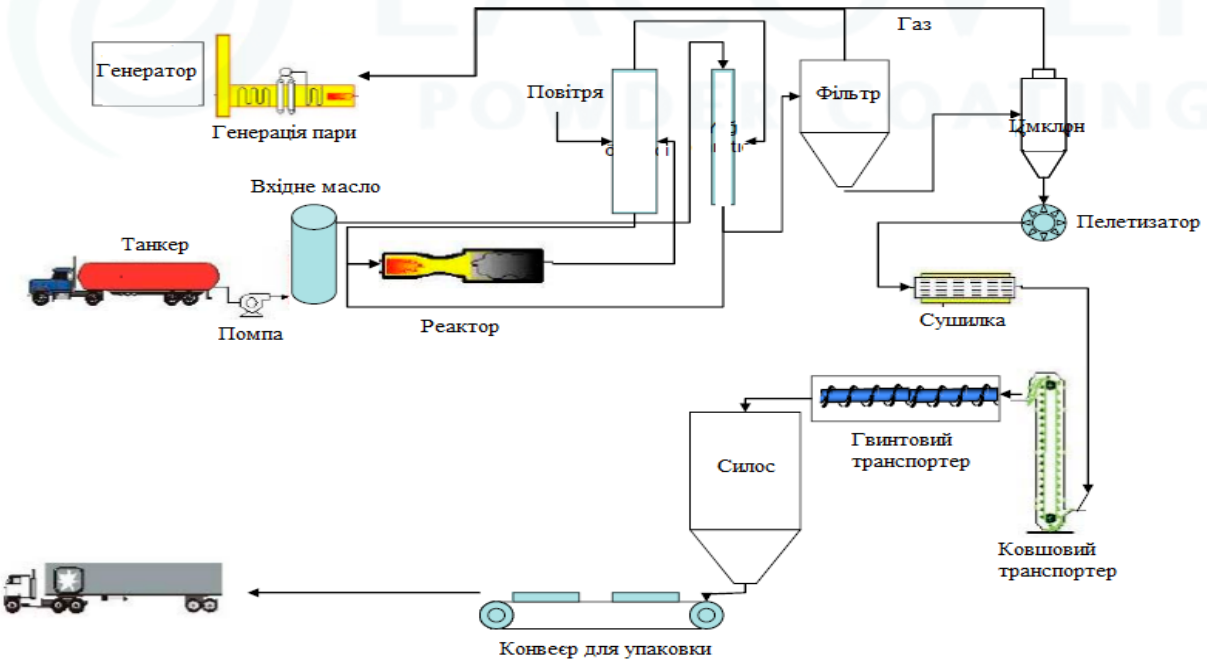


Рисунок 6.5 – Схема виготовлення вуглецю

Вуглецевий канал. Метод виробництва вуглецю, в якому в якості сировини використовується природний газ. Коли неповний природний газ входить в контакт зі сталлю Н-подібної форми, вуглець накопичується на

поверхні сталі. Виробництво завершується з подальшим збором цього накопиченого вуглецю.

Даний спосіб не є ефективним, порівняно із способом пічної сажі, та має схильність до створення екологічних проблем. Завдяки цьому він втратив свою привабливість у виробництві.

Ацетиленовий вуглець. Даний метод використовує термічне розкладання ацетилену. Пігмент, отриманий цим методом, має високу структуру та високу кристалізацію і зазвичай використовується для отримання провідності.

Вуглець із тварин – отриманий шляхом кип'ятіння кісток тварини та видалення жирової тканини з тривалим перебуванням в духовці при температурі 800-900 °С. Він рідко потрібен, хоча він не має чорності, порівняно з сажею, і використовується дуже мало. Застосовується здебільшого в медичній галузі. Загальна характеристика пігментів наведено в табл. 6.12.

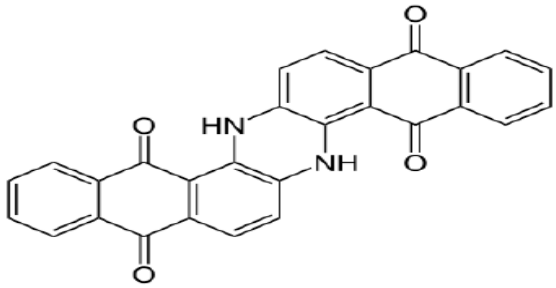
Таблиця.6.12 – Характеристика вуглецевих пігментів.

Показники	Тип вуглецю			
Хімічна структура	Технічний вуглець	Вуглецевий канал	Ацетиловий вуглець	Вуглець із тварин
Кольоровий індекс	PB-7	PB-7	PB-7	PB-7
Густина, (г/см^3)	1.8	1.8	1.8	2.2-2.6
Поглинання масла	100-170	100-600	300-350	150-220
Кислотостійкість	+	+	+	+
Лугостійкість	+	+	+	+
Стійкість до розчинників	+	+	+	+
Стійкість до УФ	+	+	+	+

6.2.2. Блакитний пігмент.

Блакитний пігмент отримують шляхом обробки 2-аміноантрахінону гідроксиду калію в присутності калієвої солі. Він використовується як якісний пігмент у багатьох системах фарбування. Він має металевий голкоподібний блиск. Температура плавлення 470-500 ºС. Він характеризується високою світлостійкістю та хімічною стійкістю (табл. 6.13).

Блакитний пігмент був запатентований в 1901 році Рене Боном [297]. Структура пігменту є наступною:



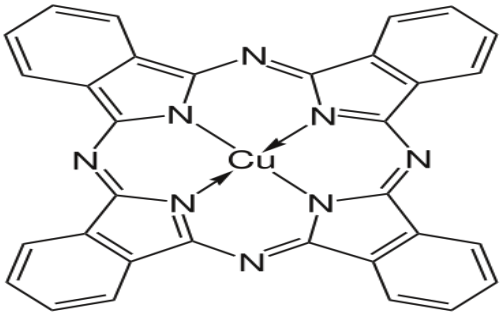
Таблиця 6.13 – Характеристика блакитного пігменту.

Показники	Колір
	Блакитний
Хімічна структура	$C_{28}H_{14}N_2O_4$
Кольоровий індекс	PB-60
Густина, (г/см^3)	1.4
Поглинання масла	35
Кислотостійкість	+
Лугостійкість	+
Стійкість до розчинників	+
Стійкість до УФ	+
Термостійкість	+

6.2.3. Пігмент фталоціановий синій

Фталоціаніновий пігмент - це якісний пігмент, який широко використовується в лакофарбовій промисловості. Він має яскраво-зеленувато-синій колір і має синтетичну кристалічну структуру.

Він був випадково виготовлений у 1928 році в Швейцарії. Під час виробництва фталіміду було зрозуміло, що невелика кількість іонів заліза спричинює утворення даного пігменту під час його виробництва в сталевих котлах. Пізніше ця з'єднання було також отримано з використанням іонів міді, і на перший план вийшло його використання в якості стабільного і довговічного пігменту і барвника. Структура пігменту є наступною:



Основним недоліком використання α-фталоціанінового пігменту в лакофарбових матеріалах, є те що при його диспергуванні разом з рутиловим діоксидом титану він має тенденцію до флокуляції (злипання), що в свою чергу не забезпечує стабільну дисперсія системи. Пізніше було помічено, що використання саме β-фталоціаніну забезпечує вищу стабільність дисперсії системи, за рахунок більшої кількості ізомерів.

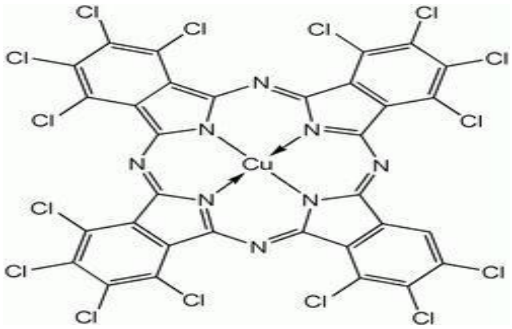
Найбільш придатними типами для порошкового покриття є PB-15:1 і PB-15:3 зі стабілізацією α-, та відповідно, β -флокуляції (табл. 6.14).

Таблиця 6.14 – Характеристика фталоціанінового пігменту.

Показники	Колір	
	Синій	Синій
Хімічна структура	$C_{32}H_{16}N_8Cu$ (тип α)	$C_{32}H_{16}N_8Cu$ (тип β)
Кольоровий індекс	PB-15:1	PB-15:3
Густина, (г/см^3)	1.5-1.7	1.5-1.7
Поглинання масла	30-58	42-65
Кислотостійкість	+	+
Лугостійкість	+	+
Стійкість до розчинників	+	+
Стійкість до УФ	+	+
Термостійкість	+	+

6.2.4. Пігмент фталоціановий зелений.

Зелені пігменти фталоціаніну отримують хлоруванням та бромуванням пігментів фталоціаніну синього кольору. Структура пігменту є наступною:



Хлорування та бромування надають пігменту зеленого кольору, а також значну стабільність. При частковій зміні атомів хлору на бром можна отримати більш жовто-зелений колір.

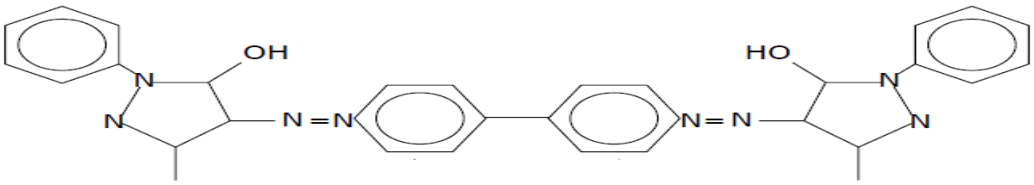
Хлоровані та бромовані зелені типи пігментів характеризуються високими світло-, термо- та хімічною стійкістю. Ці пігменти також мають дуже високу фарбувальну здатність (табл. 6.15).

Таблиця 6.15 – Характеристика фталоціанінового зеленого пігменту.

Колір	Зелений	Зелений
Хімічна структура	$C_{32}H_{2-5}N_8CI_{4-14}Cu$	$C_{32}H_{2-5}N_8CI_{4-14}Br_{-9}Cu$
Кольоровий індекс	PB-7	PB-36
Густина, (г/см^3)	1.5-1.7	1.5-1.7
Поглинання масла	35-42	23-32
Кислотостійкість	+	+
Лугостійкість	+	+
Стійкість до розчинників	+	+
Стійкість до УФ	+	+
Термостійкість	+	+

6.2.5. Пігмент бензидин помаранчевий.

Бензидинові пігменти часто називають піразолановим (пірозановим) апельсином. Діазо-пігментний барвник утворюється шляхом поєднання діазотованого 3,3'-дихлорбензидину з двома молекулами 1- феніл-3-метил-5-празолану. Структура пігменту є наступною:



Даний пігмент характеризується високою хімічною-, термо- та ультрафіолетовою стійкістю (табл. 6.16). Однак при змішуванні його з іншими пігментами його стійкість до дії ультрафіолетового випромінювання різко знижується.

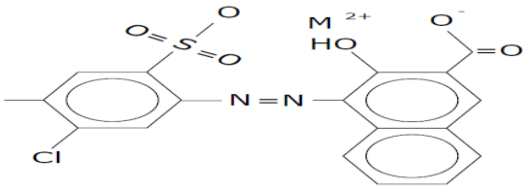
Таблиця 6.16 – Характеристика бензидин помаранчевого пігменту.

Показники	Колір
	Помаранчевий
Хімічна структура	$C_{32}H_{24}N_8O_2Cl_2$
Кольоровий індекс	PO-13
Густина, (г/см^3)	1.4-1.6

Продовження таблиці 6.16	
Поглинання масла	48-55
Кислотостійкість	+
Лугостійкість	+
Стійкість до розчинників	+
Стійкість до УФ	0
Термостійкість	+

6.2.6. Червоні 2D тонери.

Червоні 2D тонери є пігментами азо-класу, які широко використовуються в порошкових покриттях, завдяки своїй високій термостійкості. Структура пігменту є наступною:



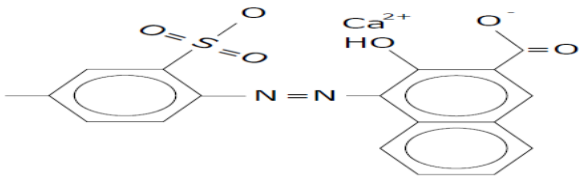
Окрім високої термостійкості, правильно підібраний допоміжний пігмент може забезпечити також високу світлостійкість у середньо-червоних тонах покриття. Проте, в загальному дані пігменти характеризуються низькою стійкістю до зовнішнього середовища та низькою хімічною стійкістю (табл. 6.17).

Таблиця 6.17 – Характеристика червоних 2D тонерів.

Показники	Колір		
	Червоний	Червоний	Червоний
Наявність металу	Ca	St	Mn
Хімічна структура	$C_{18}H_{13}O_6N_2SClCa$	$C_{18}H_{13}O_6N_2SClSt$	$C_{18}H_{13}O_6N_2SClMn$
Кольоровий індекс	PR-48:2	PR-48:3	PR-48:4
Густина, (г/см^3)	1.6	1.8	1.7
Поглинання масла	40-42	26-28	36-38
Кислотостійкість	0	0	0
Лугостійкість	+	+	+
Стійкість до розчинників	+	0	0
Стійкість до УФ	-	-	-
Термостійкість	+	+	+

6.2.7. Червоні 4D тонери.

Структура пурпурових тонерів 4B дуже схожа на структуру 2D тонерів, найважливішою відмінністю є їх злегка синій колір порівняно із 2D тонерами. Загальна характеристика червоних 2D тонерів наведено в табл. 6.18. Структура пігменту є наступною:



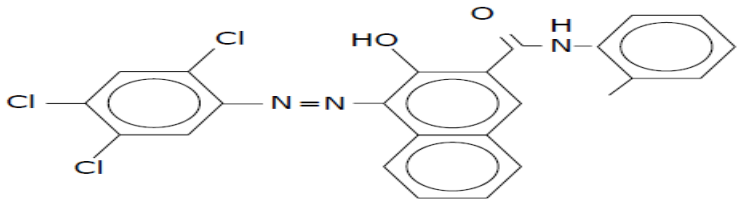
Таблиця 6.18 – Характеристика червоних 4D тонерів.

Показники	Колір
	Червоний
Хімічна структура	$C_{18}H_{13}O_6N_2SCa$
Кольоровий індекс	PR-57:1
Густина, (г/см^3)	1.5
Поглинання масла	75
Кислотостійкість	+
Лугостійкість	0
Стійкість до розчинників	+
Стійкість до УФ	-
Термостійкість	-

6.2.8. Пігмент толуїдиновий червоний.

Пігмент толуїдиновий червоний характеризується надзвичайно яскравим, насиченим кольором та має високу покриваність. Крім того, вони характеризуються відмінною стійкістю до ультрафіолетового випромінювання, високою хімічною- та термостійкістю, але мають низьку стійкість до розчинників. Толуїдиновий червоний пігмент використовується переважно для отримання сигнальних червоних кольорів покриття. Загальна характеристика червоних 2D тонерів наведено в табл. 6.19.

Структура пігменту є наступною:

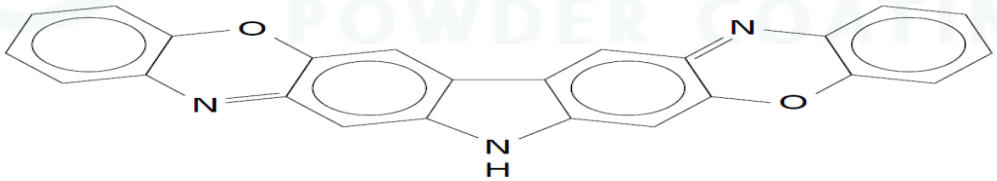


Таблиця 6.19 – Характеристика толуїдинового червоного пігменту.

Показники	Колір
	Червоний
Хімічна структура	$C_{17}H_{13}N_3O_3$
Кольоровий індекс	PR-112
Густина, (г/см^3)	1.5
Поглинання масла	38-50
Кислотостійкість	+
Лугостійкість	+
Стійкість до розчинників	-
Стійкість до УФ	+
Термостійкість	+

6.2.9. Діоксазинові віоли.

Діоксазинові віоли - це дуже яскраві синювато-фіолетові пігменти, які мають високу фарбувальну здатність. Вони також характеризуються високими стійкістю УФ-променів, жаростійкістю, стійкістю до розчинників та хімічною стійкістю. Загальна характеристика діоксазинових віолів наведено в табл. 6.20. Структура пігменту є наступною:

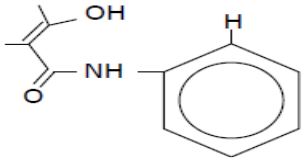
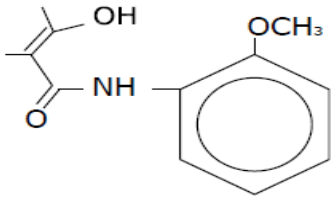
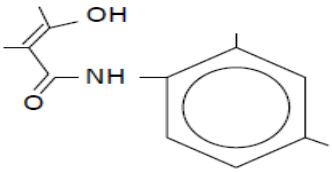
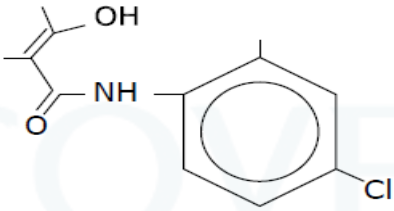
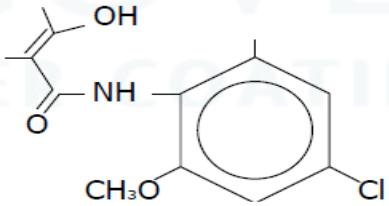


Таблиця 6.20 – Характеристика діоксазинових віолів.

Показники	Колір
	Фіолетовий
Хімічна структура	$C_{34}H_{22}N_4O_2Cl_2$
Кольоровий індекс	PV-23
Густина, (г/см^3)	1.45
Поглинання масла	65-70
Кислотостійкість	+
Лугостійкість	+
Стійкість до розчинників	+
Стійкість до УФ	+
Термостійкість	+

6.2.10. Пігменти бензидинові жовті.

Пігменти бензидинові жовті - це нерозчинні азо-пігменти. Основні структури пігментів та їх характеристика наведено нижче:

Індекс кольорів	Структура
PY-12	
PY-17	
PY-13	
PY-14	
PY-83	

Кожен з бензидинових жовтих пігментів має високу фарбувальну здатність. Крім цього дані пігменти характеризуються високою хімічною- та термостійкістю. Основними їх недоліками є низька покриваність, а також низька стійкість до УФ-променів при змішуванні з іншими пігментами. Загальна характеристика бензидинових жовтих пігментів наведено в табл. 6.21.

Таблиця 6.21 – Характеристика бензидинових жовтих пігментів.

Показники	Колір				
	Жовтий				
Хімічна структура	$C_{32\text{-}36}H_{26\text{-}34}N_6O_{4\text{-}8}CI_{2\text{-}4}$				
Кольоровий індекс	PY-12	PY-13	PY-14	PY-17	PY-83
Густина, (г/см^3)	1.5	1.4	1.4	1.5	1.3

Продовження таблиці 6.21					
Поглинання масла	55	70	80	70	85
Кислотостійкість	+	+	+	+	+
Лугостійкість	+	+	+	+	+
Стійкість до розчинників	+	+	0	+	+
Стійкість до УФ	+	+	+	+	+
Термостійкість	+	+	+	0	+

6.3. Антикорозійні пігменти.

6.3.1. Металеві цинкові пігменти.

Антикорозійні пігменти – це, як правило, багаті на цинк системи, а також залишкові термічно затверділі епоксидні системи, які широко використовуються в нафто- і газопроводах та захисті залізобетонних конструкцій. Цинкові пігменти – це продукти, що використовуються в порошкових покриттях для запобігання корозії. Загальна характеристика металевих цинкових пігментів наведено в табл. 6.22.

Таблиця 6.22 – Характеристика металевих цинкових пігментів.

Показники	Колір
	Синьо-сірий
Хімічна структура	Zn
Густина, (г/см^3)	7,0-7,1
Поглинання масла	5-20
Стійкість до розчинників	+
Термостійкість	+

В основному, цинкові пігменти виготовляються з електролітичного цинку та, як правило, мають чистоту 99,9 %, а їхні поверхні покриті стеариновою кислотою, як у пігментах на основі третичного алюмінію.

6.3.2. Пігменти з нержавіючої сталі.

Пігменти з нержавіючої сталі – продукти, що використовуються разом з іншими антикорозійними пігментами. Пігменти з нержавіючої сталі (Fe/Cr/Ni) впливають на хімічну та механічну стійкість покриття. Вони особливо

ефективні для забезпечення високої стійкості до зовнішніх сил тертя на покритті. Окрім цього використання пігментів з нержавіючої сталі сприяють отриманню високої якості зовнішнього вигляду покриття на металевих поверхнях, при забезпеченні високої стійкості до УФ-променів. Загальну характеристику пігментів з нержавіючої сталі наведено в табл. 6.23.

Таблиця 6.23 – Характеристика пігментів з нержавіючої сталі.

Показники	Колір
	Блискучий металік
Хімічна структура	Fe/Cr/Ni
Густина, (г/см^3)	7,5
Поглинання масла	-
Стійкість до розчинників	+
Термостійкість	+
Стійкість од УФ	+

6.3.3. Пігмент хромату барію.

Пігмент хромату барію є також одним з ефективних антикорозійних пігментів. Це переважно, світло-жовтий пігмент характеристику якого наведено в табл. 6.24.

Таблиця 6.24 – Характеристика пігменту хромату барію.

Показники	Колір
	Лимонно-жовтий
Хімічна структура	$BaCrO_4$
Індекс кольору	PY-31
Густина, (г/см^3)	4,5
Поглинання масла	18-23
Стійкість до розчинників	+
Термостійкість	+
Стійкість од УФ	+

6.3.4. Хромат цинку.

Хромат цинку сприяє сповільненню анодної реакції, створюючи на поверхні анода плівку та пасивуючи поверхню металу, з подальшим виділення при цьому іонів хрому. Його характеристику наведено в табл. 6.25.

Таблиця 6.25 – Характеристика хромату цинку.

Показник	Колір
	Апельсиновий
Хімічна структура	$4ZnO.K_2O.4Cr_2O_3.3H_2O$
Індекс кольору	PY-36
Густина, (г/см^3)	3,4-3,5
Поглинання масла	28-32
Стійкість до розчинників	+
Термостійкість	+

6.3.5. Пігмент плюмбата кальцію.

Плюмбат кальцію є сильним окислювачем, що зумовлює проходженню реакції між кислотами плівкоутворювача з утворенням кальцієвих мил. Це сприяє підвищенню адгезії та міцності плівки покриття. Антикорозійними властивостями плюмбату кальцію є окислення з'єднань заліза в анодних областях пігменту, що сприяє утворенню плівки сполук заліза, які нерозчинні в аноді. Це запобігає утворенню корозійного ядра та відповідно, підвищує корозійну стійкість покриття. З іншого боку, одночасно в катодній області корозійного ядра утворюється карбонат кальцію. Загальну характеристику пігменту плюмбату кальцію наведено в табл. 6.26.

Таблиця 6.26 – Характеристика плюмбату кальцію.

Показники	Колір
	Коричневий
Хімічна структура	$2CaO.PbO_2$
Індекс кольору	PBr-10
Густина, (г/см^3)	5,7
Поглинання масла	10-17
Стійкість до розчинників	+
Термостійкість	+

6.4. Модифікуючі добавки.

Добавки відіграють важливу роль у формуванні порошкових покриттів, оскільки вони стали невід’ємною їх частиною з декількох причин, які будуть розглянуті в цьому розділі. На думку Річарда [299], “ідеальна” добавка для

порошкових покриттів повинна відповідати наступним вимогам: тверда, переважно дрібний порошок з кристалічною температурою плавлення Tg > 50 °C; хімічно не реагує із плівкоутворювачем та затверджувачем; 100 % активна; ефективна при низькому рівні додавання, коли це можливо.

6.4.1. Добавки, що регулюють розтікання (гладкість) покриття.

Їх функція полягає у запобіганні утворенню кратерів або тріщин на плівці порошкового покриття, а також зменшенню ефекту «апельсинової кірки».

Плівкоутворення, а також розтікання термореактивних порошкових покриттів регулюються двома основними параметрами, а саме поверхневим натягом та в'язкістю розплаву [300]. Поверхневий натяг є основною рушійною силою (при заданій температурі), що викликає розтікання покриття. Єдиним опором до розтікання є в'язкість розплавленого покриття в умовах його затвердження. Отже, добавки, що регулюють розтікання порошкового покриття можна більш точно визначити як «модифікатори поверхневого натягу».

В загальному випадку, є дві основні передумови для оптимального розтікання порошкових покриттів:

1) ***Високий поверхневий натяг,*** який повинен бути меншим за поверхневий натяг основи, щоб забезпечити належне змочування основи.

2) Поверхневий натяг повинен виявляти ***локальну однорідність*** на межі розділу з повітрям.

Зважаючи на сучасний спосіб виробництва порошку, вищевказану останню передумову практично неможливо задовольнити без використання агентів розтікання, оскільки порошкові покриття завжди виявляють локальну неоднорідність.

Без агентів розтікання, плівка порошкового покриття характеризується наявністю дрібних кратерів та тріщин, а також утворенню ефекту «апельсинової кірки». Ці ефекти зумовлені проблемами, спричиненими локальними відмінностями в поверхневому натягу розплавленої плівки порошкового покриття, що змушує розплавлену плівку рухатись у бік вищого поверхневого натягу, що призводить до утворення текстурованого покриття.

Формування плівки порошкового покриття можна розділити на стадію коалесценції, за якою настає друга стадія - текуча. Утворення поганого розтікання плівки виникає переважно на другій стадії. При цьому поверхневі дефекти не залежать від підкладки і не можуть бути класифіковані як «порушення змочування підкладки».

Добавки для регулювання розтікання, що використовуються в даний час, переважно діють, впливаючи на властивості поверхні розділу фаз, згладжуючи (або вирівнюючи) локальні відмінності в поверхневому натягу. Це можна пояснити наступним чином: наприклад, при додаванні «надлишку» агента розтікання у вигляді акрилового полімеру, його «певна» кількість мігрує до поверхні розплавленої смоли (посиленою її несумісністю в системі покриття) для вирівнювання хімічного потенціалу на поверхні покриття і в об'ємі плівкоутворювача. Коли даний акриловий полімер потрапляє на поверхню, полярний основний ланцюг залишається в розплавленій смолі, тоді як алкільні ланцюги намагаються вирватися в навколишнє середовище, тим самим забезпечуючи кращі умови для стабільної рівноваги. Відповідно, поверхневий натяг має тенденцію до вирівнювання по всій поверхні покриття через більшу концентрацію орієнтованої молекулярної структури на всій поверхні. Таким чином, даний ефект концентрації «згладжує» відмінності в поверхневому натягу.

В основному, агентами розливу є переважно гомополімерні або кополімерні акрилати. Авторами [80] було представлено результати порівняльного дослідження агентів розтікання різної хімічної структури та молекулярної маси. Згідно досліджень характеристика розтікання плівок порошкового покриття описується за допомогою лазерно-оптичних вимірювань за допомогою «хвильового сканування» в залежності від хімічної структури та концентрації добавки. Хвильове сканування було розроблено як портативний прилад для визначення ефекту «апельсинової кірки». Прилад включає в себе лазер, який сканує поверхню і визначає малюнок світлих і темних областей так само, як людське око.

Фторвуглеводи [301] також можуть використовуватись, як добавки для регулювання розливу покриття при ще нижчих рівнях додавання, ніж акрилати. Вони не широко використовуються через надзвичайно високу їх вартість та вміст розчинників, а також вони не доступні у вигляді порошкової суміші. Проте переваги фторвуглеводнів полягають у тому, що вони виявляються єдиною ефективною добавкою для якісного розтікання покриття на забруднених (масло, іржа) підкладках.

Деякі типи ацетобутирата целюлози (CAB), що мають низьку в'язкість розплаву, також можуть бути використанні для зміни поверхневого натягу та запобіганні кратерування в порошкових покриттях.

Унікальний спосіб поліпшити гладкість покриття описано у світовій заявці на патент [302]. Вперше, було застосовано вібрацію під час нанесення та затвердження частинок порошкового покриття, що призводить до ефективного вирівнювання плівки по всіх поверхні підкладки.

6.4.2. Дегазуючі добавки.

Найбільш широко використовуваною хімічною речовиною цієї групи є бензоїн, який функціонує як “твердий розчинник”, щоб утримувати плівку відкритою, досить довго, для того щоб повітря мало можливість виходити з плівки під час її затвердінням. Крім цього у плівках на основі епоксидного плівкоутворювача бензоїн сприяє зменшенню в’язкості розплаву та поверхневого натягу.

Однак бензоїн викликає пожовтіння білого та блідого кольорів покриття через його перетворення у сильно забарвлений бензил, особливо під час перепікання. Як вихідна точка для всіх кольорів рекомендується введення бензоїну на рівні 0,2 %, за мас. (в перерахунку на загальний склад). У блідо-білих відтінках рівень 0,2 % не слід перевищувати, якщо ймовірність перепікання покриття. В чорних і темних відтінках бензоїну можна використовувати до 0,8 % за мас.

Існує також ряд альтернатив бензоїну, які не призводять до пожовтіння покриття [303]. Проте застосування даних альтернатив може мати негативний вплив на інші властивості покриття. Тому завжди рекомендується попереднє їх тестування. Разом з тим, дегазаційні властивості бензоїну можуть бути посилені за допомогою використання комплексу дегазуючих добавок [303].

Ефективними альтернативами бензоїну є: стеаринова кислота (дегазатор і вирівнюючий агент, який знижує температуру склування Tg); гідровані похідні касторової олії (які покращують розлив плівки і знижують Tg); різні типи поліетиленового та поліпропіленового воску (які не мають ефекту матування); деякі моно- та біс-амідні воски [304].

6.4.3. УФ-поглиначі та стабілізатори світла.

Дані добавки включають компоненти, що сприяють поглинанню УФ-світла для прозорих покриттів та стабілізації кольору пігментованих систем [80].

УФ-поглиначі захищають покриття від їх фотодеструкції прямими сонячними променями. Вони поглинають і перетворюють ультрафіолетовий компонент денного світла в нешкідливе тепло, усуваючи таким чином руйнівну дію сонячного світла. В якості поглиначів УФ-світла найчастіше використовують гідроксіфенілбензотріазолу.

Світлостабілізатори здатні пригнічувати реакції фотохімічного руйнування молекул полімеру, блокуючи їх активні центри [305]. В якості світлостабілізаторів найчастіше використовують стерично утруднені аміни (СУА) у вигляді похідних 2,2,6,6-тетраметилпіперидину. Проте часто дані

добавки, на ринку представлені в комплексі з УФ-поглиначами, оскільки їх синергетична комбінація забезпечує високий захист покриттів від втрати блиску, розтріскування, розшарування та зміни кольору [306].

Рекомендований вміст добавок в складі порошкових фарб є 1…1,5 % УФ-поглинача, та 0,5…2,0 % за мас. світлостабілізатора.

Зерен та ін. [307] згадують розробку нового класу УФ-поглинача (під торговою назвою “Tinuvin”), вдосконаленого гідроксифенілтриазину, який є ефективним у порошкових покриттях через низьку температуру плавлення (77 °C). Це призводить до легшої екструзії, ніж у бензотріазолів, які мають вищу температуру плавлення (141 °C).

Автор [308] оцінює чотири типи УФ-поглиначів, а саме гідроксіфенілтриазин (“Tinuvin ”), бензотріазол, бензофенон та оксаланілід. Наведені типи УФ-поглиначів демонструють найкращі показники з точки зору блиску та збереження кольору під час тестування в надміцних поліефірних та акрилатних прозорих покриттях.

6.4.4. Антиоксиданти.

Для захисту від пожовтіння в умовах перепікання використовуються антиоксиданти (або термостабілізатори). Зазвичай це комбінації стерично утрудненого антиоксиданту та гідролітично стабільного фосфорорганічного фосфіту [309].

Проблема зміни кольору (або пожовтіння) під час процесу температурного затвердження порошкових покриттів зростає із використанням газових печей прямого нагріву, в яких може проходити взаємодія між покриттям та продуктами горіння (переважно оксидів азоту). Ступінь зміни кольору залежить від типу порошкового покриття (поліефірні порошкові фарби з використанням гідроксіалкіламіду є більш чутливими) та ступеню стабілізації. Зазвичай використовувані стабілізатори тепла, які було наведено вище, не підходять для газових печей прямого нагріву. Тут рекомендується використовувати спеціальні термостабілізатори [310].

Для забезпечення максимального рівня ефективності рекомендується введення термостабілізаторів в діапазоні вмісту від 0,2 до 0,5 %. Збільшення витрати термостабілізаторів більше вказаного рівня не сприяє підвищенню їх ефективності. При цьому надлишкове їх введення може призвести до зміни кольору покриття.

6.4.5. Добавки для диспергування пігменту.

У (високо) пігментованих системах введення добавок, які діють як диспергуючі речовини та часто зменшують в'язкість розплаву, можуть підвищити блиск, чіткість зображення та вирівнювання покриття. Для цього рекомендується використовувати модифікований поліетиленовий або амідний віск [311]. Найбільш ефективна диспергуюча добавка базується на цинковій солі гідрофобної сульфокислоти, поглиненій осадженим діоксидом кремнію [312]. Рекомендоване введення добавки становить від 1 до 7 %, від загальної маси пігменту. Даний рівень, зазвичай, залежить від типу та дисперсності пігменту. Крім цього, додавання диспергуючої добавки під час або після синтезу плівкоутворювача, призводить до значно вищих показників помутніння.

Новим підходом до вирішення проблеми диспергування пігментів є використання блок-сополімерних добавок у порошкових покриттях, розроблений в Технологічному університеті Ейндховена [313]. Було запропоновано використання полі (2-вінілпіридину) -β-полі (капролактону) сополімерів (P2VP- β-PCL) в якості диспергаторів пігменту у порошкових покриттях. Виявлено, що покриття з використанням вказаних добавок, характеризуються чудовим блиском і надзвичайно низьким рівнем помутніння. Відсутність флокуляції пігменту є свідченням того, що блок-сополімер перемістився до пігментів під час екструзії шляхом дифузії та конвекції через смолу і повністю покрив поверхню пігменту. Крім цього авторами [314] виявлено, що вказані полімерні дисперсійні агенти можуть поліпшити рівень блиску та непрозорість (покриваність) при меншому утворенню плівки, особливо для TiO_2.

6.4.6. Антистатичні добавки та ті які контролюють заряд.

Ефективність нанесення порошку та електричний поверхневий опір покриття можна підвищити, або відповідно, зменшити, додавши добавки для контролю заряду або антистатичні добавки. Незважаючи на те, що отримані результати використання вказаних добавок є схожими, призначення цих двох типів добавок різне [315]. Антистатичний засіб покращує здатність нанесеного покриття проводити електростатичний заряд на землю, тоді як добавка для контролю заряду покращує ефективність передачі порошку проникати в зони клітини Фарадея.

У системах електростатичного (коронного) нанесення заряд частинок порошку відбувається за рахунок іонного приєднання. Ефективність заряду є невисокою, оскільки тільки близько 0,5 іонів повітря, що утворюються

короною, прикріплюються до частинок порошку. Решта вільні іони повітря переміщаються до заготівлі, де вони накопичуються в нанесеному шарі порошку. Частинки порошку заряджаються більш ефективно, якщо їх електричний опір нижче, тому антистатична добавка підвищує ефективність заряду [315]. Як наслідок, це може скоротити час розпилення або дозволити знизити напругу заряду.

Більша частина антистатичних добавок належить до хімічних груп катіонних солей четвертинного амонію, аніонних алкілсульфонатів, або моностеарату гліцерину. Здебільшого дані добавки вводяться на стадії змішування сировинних матеріалів (до складу преміксу) перед екструзією. Рекомендований рівень введення добавок становить від 1 до 2 %, що сприяє зниженню питомого опору, наприклад від 10^{13}–10^{14} Ωм до 10^{9}–10^{12} Ωм. При цьому, якщо порошок буде занадто провідний, він швидко втратить заряд і не буде ефективно наноситись до основи.

Деякі антистатичні добавки також можуть бути каталізаторами для порошків, що містять епоксидну смолу, або можуть призводити до пожовтіння покриття під час його затвердження. Тому завжди рекомендується ретельний вибір вказаних добавок.

Успішне використання антистатичних і контролюючих заряд добавок в порошкових покриттях найкраще можна проілюструвати наступними коментарями, які було отримано від користувачів порошку: «Покращене електричне притягання частинок порошку до основи (зниження ефекту зворотного іонізації) і легке покриття всіляких кутів і невеликих отворів - справжнє відкриття».

6.4.7. Добавки трібозаряду.

В більшості випадків азотовмісні сполуки є найбільш ефективними агентами, які можуть покращити ступінь трібо-заряду порошкової фарби, і з цієї причини деякі органічні пігменти, а також β-гідроксіалкіламіди ефективні в трібо-системах.

Проте основним недоліком використання азотовміщуючих добавок є прискорення затвердження епоксидних покриттів, тому трібо-зарядженість порошкових систем зазвичай підвищується за рахунок використання стерично ускладнених амінів або аміноспіртов. Тому світлостабілізатори типу «HALS» (наприклад, «Tinuvin 144») використовуються в невеликих кількостях в якості трібо-промоутерів. При введенні вказаної добавки у кількості від 0,5 до 1 % за мас. % (від загальної суми порошкової системи) трібо-зарядженість поліефірного порошкового покриття досягає показників 3,0…3,6 μA.

В дослідженнях [316], в якості трібо-добавок для порошкових покриттів підтверджено ефективність використання полімерних сполук амонію, фосфору, миш'яку або сурми. Їх додавання сприяє отриманню трібозарадної здатності на рівні 2,1 μA. Найкращим способом введення вказаних сполук є додавання їх до преміксу сировинним компонентів порошкової системи з подальшою спільною екструзією.

Підвищенню трібо-зарядженості сприяє також використання олігомерного, стерично утрудненого третинного аміну (під торговою назвою «Eltribo»), який не призводить до зміни кінетики процесів затвердження та інших властивостей покриття [317]. Це значно покращує трібо-завантажуваність порошків на основі карбоксі-поліефірного плівкоутворювача, не впливаючи на кінетику процесу затвердіння та інші властивості покриття.

Слід зазначити, що через погану трібо-зарядність поліефірних смол доступні спеціальні «трібо-матичні» поліефіри (з хімічно вбудованими добавками). Коли трібо-зарядності таких систем порошкового покриття все ще недостатньо, для посилення трібо-зарядності можна додавати невеликі кількості (близько 0,1 %) високодисперсного порошку оксиду алюмінію [317].

6.4.8. Добавки проти злежування (підвищення сипучості).

Загальновідомим є те, що діоксиди кремнію і, зокрема, високодисперсні (або «колоїдні») діоксиди кремнію, які змішуються шляхом подальшого змішування з порошками для покриттів, відносяться до найбільш ефективних добавок, що забезпечують високу сипучість [318]. Крім цього високодисперсний або колоїдний оксид алюмінію також є ефективним агентом проти злежування порошкової фарби.

Вказані добавки є надзвичайно дрібними, знаходяться в діапазоні від 10 до 40 нм, та можуть бути додані до так званих «чіпсів» і потім спільно подрібнені, або після подрібнення порошку Спільне подрібнення є більш ефективним порівняно із змішуванням добавки з меленим порошком, оскільки це не призводить утворення додаткової виробничої операції. Більше того, спільне подрібнення забезпечує більш стабільний та постійний ефект, ніж після змішування, оскільки при спільному подрібненні виходить своєрідне механічне “приєднання” кремнезему до системи порошкової фарби.

Втрата сипучих властивостей порошкової фарби можна пояснити фізичним контактом частинок порошку між собою. Тому ефект дії добавок проти злежування заснований на здатності високодисперсного діоксиду кремнію або глинозему ефективно покривати (або обволікати) первинні частинки порошку у вигляді тонкого, «мономолекулярного» та рухомого

шару. Діючи як крихітні прошарки, сферичні частинки діоксиду кремнію виробляють своєрідний ефект ковзання «шарико-підшипника», сприяючи вільному потоку порошку. Одночасно вказані добавки сприяють зменшенню сили притягання та тертя між обробленими частинками порошку, не даючи їм безпосередньо контактувати між собою. Це призводить до значного поліпшення характеристик плинності і нанесення порошку.

У більшості випадків навіть мінімальна кількість введення добавок проти злежування забезпечує ефективну плинність і нанесення порошку. Додавання від 0,05 до 0,2 % за мас. (від загальної кількості порошкової фарби) колоїдного діоксиду кремнію / оксиду алюмінію сприяє суттєвому підвищенню псевдозрідження порошку, транспортуванню його по шлангах та стійкості до плавлення.

Обробка порошкової фарби вказаними добавками також забезпечує підвищені характеристики зарядженості та розпилення порошку, знижену чутливість до вологи, нижчий "кут нахилу" і, нарешті, але не менш важливе: покращений "коефіцієнт вільного потоку порошку" R (який визначається відповідно до ISO 8130-5).

Слід також зазначити, що зі збільшенням вмісту добавки проти злежування в діапазоні вмісту 0,3… 0,7 %, змінюються тиксотропні властивості покриття, що сприяє до поліпшення покриття країв виробу/деталі, але також часто призводить до зменшення блиску та вирівнювання плівки покриття.

6.4.9. Добавки, що підвищують стійкість до подряпин та поліпшення ковзанню покриття.

В загальному випадку, використання добавок, що підвищують ковзання, стійкість до подряпин та стирання, а також анти-блокувальні властивості, сприяє зменшенню фізичних пошкоджень покриття під час його експлуатації.

Оскільки в літературі існує деяка плутанина щодо цих понять, автором [319] було дано їм наступні визначення: ковзання - це низький опір тертя поверхні; стійкість до подряпин - це стійкість до пошкодження гострими або твердими предметами; стійкість до стирання – це стійкість до пошкоджень грубими предметами; анти-блокування – це властивість, яка запобігає прилипанню покритих поверхонь. Також автор доповнює свої визначення наступними пояснювальними примітками: стійкість до подряпин не залежить від твердості, оскільки деякі еластомери дуже стійкі до подряпин. Стійкість до стирання передбачає також стійкість до подряпин, але це також означає

стійкість до забруднення. Анти-блокування означає відсутність прилипання між двома поверхнями покриттів.

Стійкість до стирання покриття також може підвищуватись за рахунок включення до складу порошкової системи твердих наночастинок частинок у вигляді SiO_2, Al_2O_3. Разом з тим, введення нано-наповнювачів неорганічних оксидів, у вигляді суміші SiO_2 та $CaCO_3$ у кількості 5 %, сприяє підвищенню твердості, ударної міцності, гнучкості, адгезії, стирання та термостійкості УФ-порошкового покриття.

Поверхневе ковзання, що означає низькі значення коефіцієнта тертя і, в деякій мірі, також стійкість до подряпин, забезпечується відповідними добавками, за рахунок механізму, в якому вони діють як мастильні матеріали. Мастильні матеріали - це добавки, які здатні утворювати рідку плівку на поверхні покриття, заповнюючи нерівності, перекриваючи мікроскопічні «піки». Це дозволяє вирівняним поверхням ковзати по іншим субстратам, не викликаючи механічних пошкоджень. Проте більш ефективну стійкість до стирання, подряпин і блокування демонструють ті добавки, які утворюють, саме тверді захисні плівки на поверхні покриття. Слід зазначати, що добавками є агенти які частково розчиняються, або є несумісними з в’яжучою речовиною і мігрують на поверхню плівки під час затвердження, утворюючи суцільний або інколи розривний шар [320].

Найпоширенішими типами вказаних добавок є поліетиленові воски, модифіковані поліпропіленові воски, комбінації політетрафторетилену та поліетиленових порошків (також звані «поліфтори») або спеціальні силікони [321].

6.4.9. Текстуризуючі добавки.

Зазначені добавки надають структурований ефект поверхні плівки, яка характеризується однорідною текстурою поверхні, однакового блиску і кольору. Даний ефект досягається за рахунок регулювання розміру часток порошку, плинності розплаву і поверхневого натягу розплавленої плівки за рахунок використання нерозчинних або несумісних добавок.

Суть впливу вказаних добавок на поверхневий натяг полягає в тому, щоб виключити агент, який регулює плинність (розтікання покриття), і замінити його, як приклад, невеликою кількістю ацетобутирату целюлози середньої в'язкості (CAB), який додається в премікс перед екструзією. CAB знижує поверхневий натяг до певної міри, що призводить до контрольованого ефекту появи кратерів (нерівностей), які не досягають поверхні підкладки. Діапазон введення CAB становить 0,005…0,5 % від загальної кількості порошку, в

залежності від бажаного ефекту і типу використовуваної системи порошку. При більш високих рівнях CAB текстура покриття стає менш вираженою або плівка стає навіть гладкою.

Концепція контрольованого утворення кратерів покриття також може застосовуватися, коли добавка (аналог CAB) змішується з готовою порошковою фарбою [320]. В даному методі добавку для утворення кратерів використовують у формі «мастербатчу» (концентрованої суміші текстурованої добавки із плівкоутоврювачем), яку вводять після помелу порошкової фарби з подальшим змішуванням системи. Рівень додавання текстурованою добавки для отримання мастербатчу (МБ) становить 5 % від маси плівкоутворювача. Ведення МБ до складу порошкової фарби становить від 0,3 до 1,5 % за мас., в залежності від бажаного ефекту і типу використовуваної системи.

В інших дослідженнях [322] виявлено, що для отримання мілкої структури покриття співвідношення поверхневого натягу та в'язкості має становити від 0,25 до 0,40, для забезпечення оптимальної тиксотропії. Кращий і найпростіший спосіб отримати низьке розтікання (відповідно до ISO 8130-11) порошку є використання наповнювачів з високим ступенем абсорбції масла, такі як тальки або глини.

Текстуровані покриття також можуть бути отримані шляхом сухого змішування двох порошкових систем покриття з різним розміром частинок. Виявлено, що хороший ефект текстурування може бути отриманий тільки в тому випадку, якщо одна з порошкових систем, що додаються містить крупні розміри частинок (до 500 мкм і навіть більше). Інший порошок повинен мати стандартний гранулометричний склад (менше 100 мкм) та високе розтікання плівки покриття.

Полімерні добавки, які змінюють в’язкість покриття або є неплавкими компонентами в плівкоутворювачі, також можуть бути використані для отримання текстурованих порошкових покриттів. Прикладами є сімейство сополімерів стирол-малеїнового ангідриду з діапазоном плавлення від 55 до 150 °C, які сприяють отриманню дрібної та грубої текстури покриття в епоксидних та гібридних системах, не змінюючи механічні властивості покриття. Рекомендований рівень додавання коливається від 2 до 7 % за мас.

Добавки політетрафторетилену з різним розміром частинок також можуть сприяти утворенню різного ступеню текстури. Зазвичай вони поставляються у вигляді дрібнодисперсних порошків з розміром частинок від 10 до 15 мкм і є ефективними при їх введенні у кількості від 2 до 3 % за мас.

Несумісні термореактивні акрилові і силіконові смоли також можуть використовуватися в якості текстуруючих добавок для порошкових покриттів.

Проте дані добавки можуть суттєво знизити блиск отриманого покриття, який не завжди можна виміряти через текстуровану поверхню покриттів.

Автором [323] в якості текстуруючої добавки було запропоновано використання «Powdermate 508 TEX», яка додоється до готового порошку шляхом її подрібнення разом з порошковою системою, із врахуванням введення певної кількість тиксотропної добавки на стадії екструзії порошку. Ступінь тиксотропії важлива для високої відтворюваності текстури покриття і досягається за рахунок використання наповнювачів з високим ступенем абсорбції масла, таких як тальки і колоїдні глини. Органічні сполуки алюмінію також можуть бути придатними для використання в якості текстуруючих агентів у всіх системах порошкового покриття. Рівень додавання «Powdermate 508 TEX» варіюється від 0,3 до 2 % від загальної маси порошкової системи.

6.4.10. Добавки для контролю блиску.

Матуючі добавки (або добавки для матування) розроблено для зменшення блиску порошкового покриття, без порушення стехіометрії плівкоутоврювача в системі покриття. Це означає, що ні матуючі затверджувачі, ні хімічні матуючі системи, які передбачають змішування плівкоутворювачів або порошків з різною реакційною здатністю, не належать до цієї групи добавок.

В основному, доступні два основні типи матуючих добавок:

- воски (або несумісні та неплавкі воски, або суміш восків / прискорювачі);
- кремнеземи.

Максимальна кількість введення обох типів матуючих добавок обмежено до рівня 5 % від загальної суми порошкової системи, оскільки більший відсоток призводить до зниження фізико-механічних характеристик порошкового покриття.

Зниження блиску покриття за допомогою мутуючих добавок відбувається за рахунок того, що під час полімеризації розплавлений віск мігрує і концентрується на поверхні плівки, утворюючи тонкий поверхневий шар, збагачений воском. Даному ефекту міграції або «вспливання» може сприяти несумісність розплавленого воску з розплавленим покриттям.

Слід зазначити, що матуючі добавки у вигляді восків рідко використовуються поодинці через їхню тенденцію утворювати туманні плівки з восковим відчуттям, на яких можуть утворюватися відбитки пальців.

При використанні комбінації віск / прискорювач, в якому об'єднано воски з металевими (переважно цинковими) солями органічних сполук в масовому співвідношенні віск / з'єднання Zn > 5, у кількості від 3 до 5 % до складу

порошкової системи за мас, забезпечує зниження значень блиску до 45 % (при куті випробування 60 °).

Добавки на основі діоксиду кремнію також можуть бути використані в якості матуючих агентів. Дані добавки отримують способом осадження, в якому силікат натрію та сірчана кислота взаємодіють разом з утворенням суспензії осадженого діоксиду кремнію. Після фільтрування, промивання, сушіння та подрібнення утворюється осаджений діоксиду кремнію (SiO_2) у формі гідратованого аморфного "синтетичного" продукту. Відповідні осаджені кремнеземи мають середній розмір частинок від 3 до 10 мкм. Їх додають на стадії попереднього змішування порошкової системи у кількості від 3 до 4 % (від загальної маси порошку), в результаті чого вони сприяють можливості створенню напівглянцевих та сатинових покриттів із діапазоном блиску на рівні 4…60 %. Основним недоліком використання кремнезему в порошкових системах є зниження розтікання плівки покриття.

Слід також відмітити, що автором [324] було описано спосіб не зменшення, а збільшення блиску покриття, додаючи 5 % розширювача у вигляді сополімеру вінілацетату до складу порошкового покриття, що сприяло підвищенню блиску на 10 %.

LACOVER
POWDER COATING

ГЛАВА 7
ТЕХНОЛОГІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ПОРОШКОВИХ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Технологія виготовлення порошкових фарб базується на обладнанні, що широко використовується у виробництві пластмас. Тому конструкція заводу та виробничий процес виготовлення порошкових фарб є набагато ближчим до пластику, ніж до технології виготовлення традиційної рідкої фарби.

Виробництво порошкових фарб складається з наступних основних технологічних процесів, пов'язаних у логічній послідовності (рис. 7.1):

- Дозування сировинних матеріалів
- Попереднє змішування
- Гаряче змішування та диспергування (екструзія)
- Охолодження
- Грубе подрібнення
- Помел
- Сортування
- Пакування

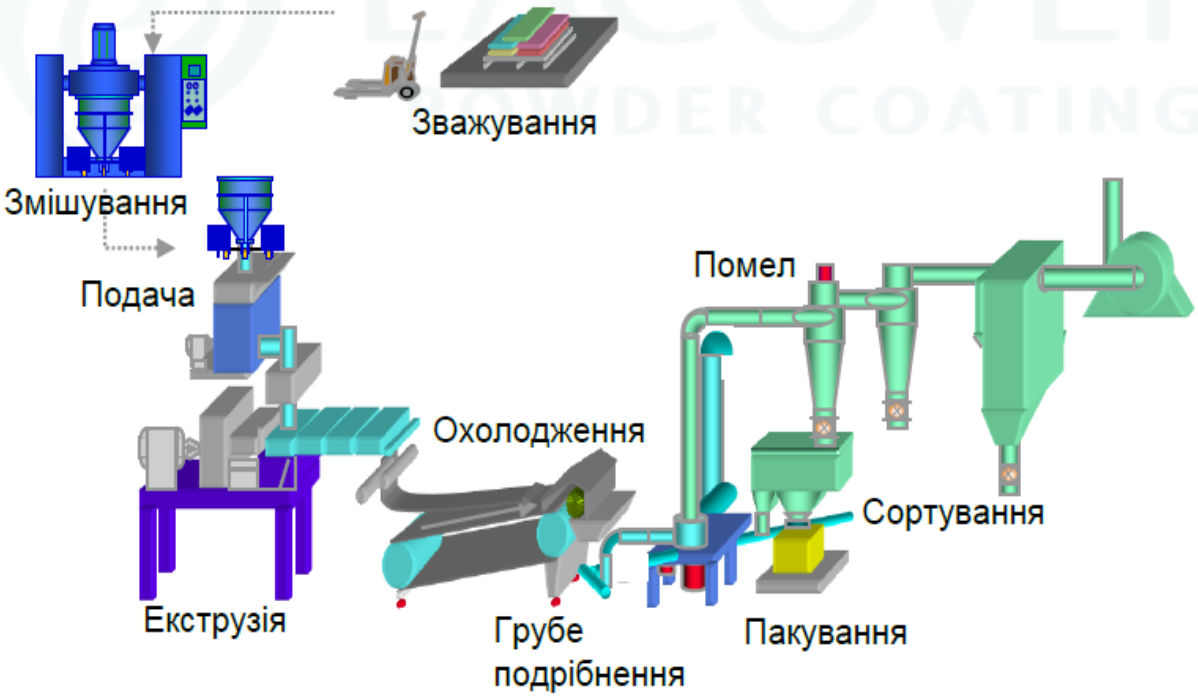


Рисунок 7.1 – Виробництво порошкових фарб

На рисунку 7.1. представлена схема сучасного заводу безперервного виробництва порошкових покриттів ТОВ «Лаковер». Сировинні матеріали які

поставляються на завод автотранспортом, дозують в заданій пропорції (згідно складу порошкової фарби) з подальшим їх транспортуванням до міксеру роторного типу. Далі сировинні матеріали змішуються протягом заданого часу з отриманням однорідної суміші, так званого «преміксу», який в подальшому у спеціальних контейнерах подається до екструдера на диспергування. Після екструдера отриманий розплав охолоджується на валах, подрібнюється і подається до помольного відділення де відбувається сортування та фасування з отриманням готової продукції.

Компонувальна схема по виробництву порошкових фарб може бути змінена в залежності від потужності виробничої лінії і видів продукції. Заводи з невеликою продуктивністю працюють переривчасто. Однак для підприємств з високою потужністю, стадії процесу, як правило, інтегруються у безперервну форму виробництва. Крім цього, існують також додаткові технологічні процеси виготовлення для отримання спеціальних типів порошкових фарб.

Незалежно від типу процесу (безперервний або переривчастий) на кожному етапі виробництва використовується обладнання, яке, як і технологічний процес виготовлення буде детально описано в наступних розділах.

7.1. Дозування сировинних матеріалів.

Хоча етап дозування розглядається як найпростіша частина технологічної системи поряд з упаковкою, саме даний етап є відправною точкою багатьох виробничих помилок. Персонал, що працює на даному етапі виготовлення, повинен пройти етап навчання за типом і властивостями матеріалів, їх дозуванням, заходам безпеки і пошкодженнями, які можуть виникнути при контакті з цими матеріалами, перед початком роботи.

Крім того, робітники повинні добре знати склад сировини і місце її розташування на цьому складі, знати альтернативні матеріали, інформувати лабораторію та відділ контролю якості, про використання будь-яких альтернативних матеріалів і гарантувати, що вони використовуються відповідно до їх інструкцій.

Ефективним є також розміщення секції зважування в максимально ізольованій від інших і в добре провітрюваній частині системи, що знаходиться поруч зі складом сировини та виробництвом.

Одним із способів удосконалення секції зважування – є її автоматизація, яка усуває людські помилки та скорочує кількість праці. Кілька альтернатив по автоматизації секції зважування наведено на рис. 7.2.

а)

б)

Рисунок 7.2 – Автоматизовані лінії (а, б) зважування сировинних матеріалів

7.2. Попереднє змішування.

Одне з найважливіших завдань після зважування інгредієнтів – є ефективність попереднього змішування сировини. Якість попереднього змішування відіграє вирішальну роль у визначенні характеристик порошкової фарби та покриття на її основі. Неякісне попереднє змішування сировинних матеріалів на початковому етапі виготовлення може призвести до отримання неоднорідної суміші фарби, що призведе до погіршення оптичних, фізичних

та механічних властивостей порошкового покриття. Подальша стадії екструзії отриманої суміші є безперервним процесом, і рівномірне подавання однорідної суміші протягом всієї стадії екструзії є необхідною умовою для отримання якісної продукції.

В загальному, інгредієнтами композиції порошкової фарби є тверді сировинні матеріали. Найкращі результати на етапі попереднього змішування досягаються тоді, коли частинки складових сировинних матеріалів характеризуються однаковим розміром. Однак очевидно, що існує широкий діапазон розмірів зерен при попередньому змішуванні. Зокрема, смоли характеризуються розміром, вираженим в сантиметрах, тоді як пігменти можуть мати розмір в мікронах або нанометрах. В роботі [325] описано, що суміші які містять зерна в дуже широкому діапазоні розмірів частинок - це суміші, які не демонструють високих дисперсійних характеристик. Тому використання змішувачів ударного типу є прийнятним вибором в даних сумішах.

При цьому важливим є також застосування циклу змішування, при якому плівкоутворювач, що використовується не надмірно подрібниться. В ідеалі, після закінчення змішування плівкоутворювач повинен мати розмір частинок від 2 до 4 мм. Якщо отримані частинки занадто малі, премікс, як правило, буде піддаватись псевдозрідженню під час подачі, а якщо вони занадто великі, буде необхідна надмірна потужність для подачі преміксу в екструдер [326].

Вибір обладнання для попереднього змішування інгредієнтів порошкової фарби можна зробити на основі інтенсивності змішування та частоти зміни кольору. Різноманітність рецептури у виробничому циклі впливає на тип обраного попереднього змішувача, оскільки час заміни та очищення набуває вирішального значення у процесі виробництва. Для ліній із регулярною зміною кольору переважно використовуються високошвидкісні змішувачі або контейнерні змішувачі завдяки легкому очищенню та короткому часу перемішування від 4 до 5 хвилин. Для ліній з невеликими змінами кольору є ефективним використання блендеру який є ефективнішим завдяки меншим інвестиціям та більшому розміру партії [327].

У кожного змішувача є оптимальний робочий об’єм, який відіграє значну роль при його виборі. Зазвичай час перемішування знаходиться в діапазоні 4…10 хвилин, в залежності від типу використовуваного змішувача. При цьому збільшення часу перемішування не змінить ефективності суміші, як це видно на графіку нижче (рис. 7.3), що в результаті позначиться на продуктивності порошкової фарби.

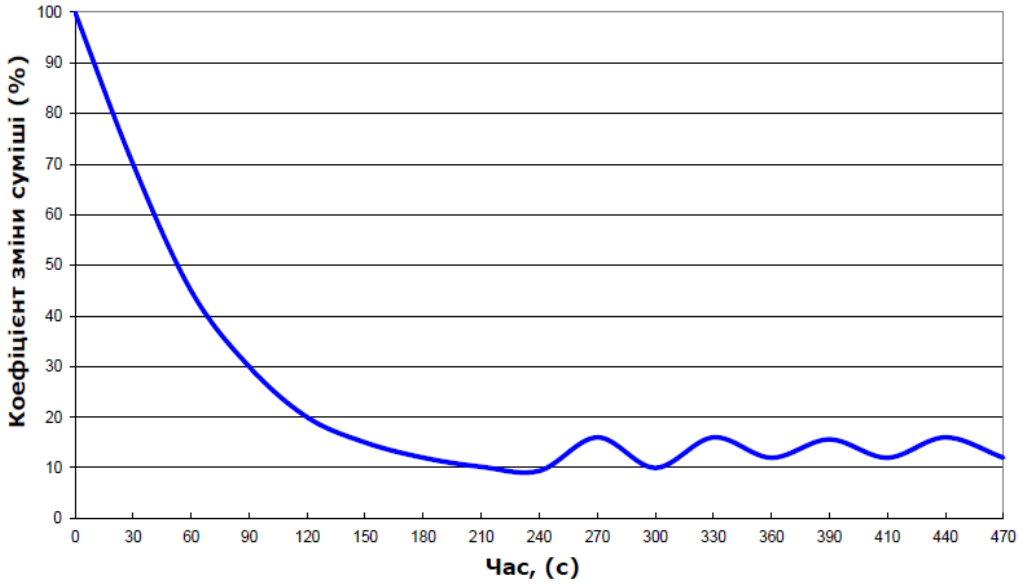


Рисунок 7.3 – Ефективність змішування інгредієнтів порошкової фарби.

Типи змішувачів. Обладнання попереднього змішування яке використовується в різних областях застосування є досить різноманітними [328], проте більшість з них не придатні для використання в системі змішування інгредієнтів порошкової фарби. Тому нижче наведено типи змішувачів, які використовуються саме в технології виготовлення порошкових фарб.

Горизонтальні змішувачі. Горизонтальні змішувачі зазвичай називаються міксерами відповідно до їх конструкції внутрішніх змішувальних елементів. Найбільш поширеними горизонтальними змішувачами є спіральні (рис. 7.4), плуговий з бітером (рис. 7.5.), стрічковий (рис. 7.6).

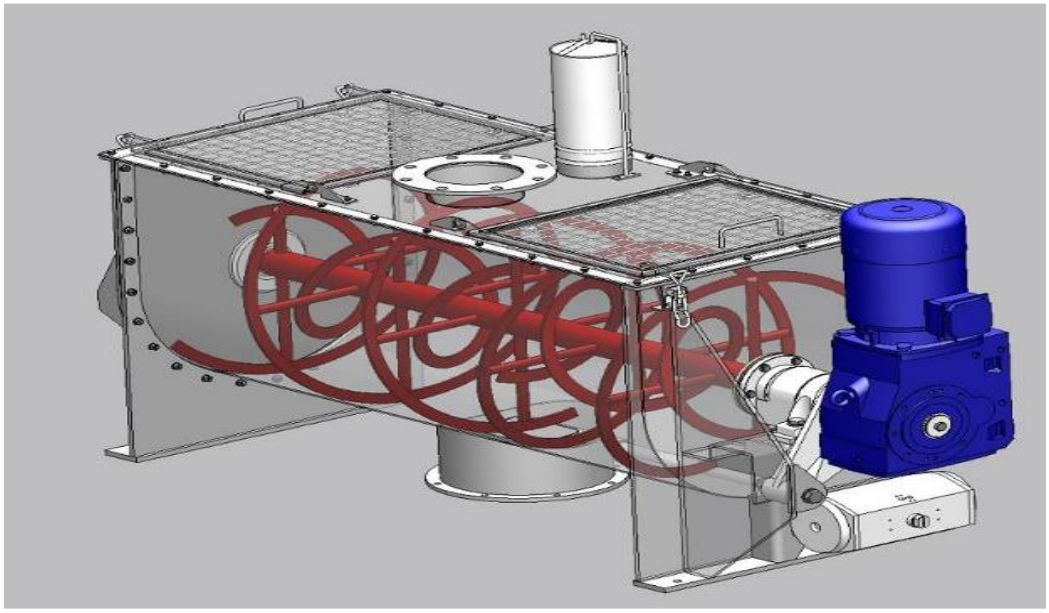


Рисунок 7.4 – Спіральний змішувач.

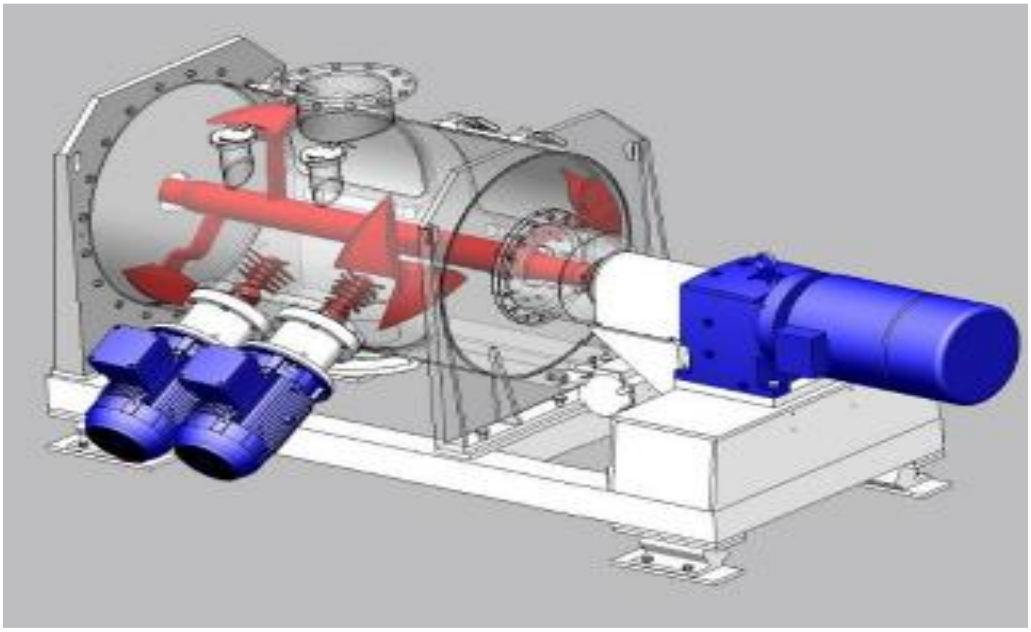


Рисунок 7.5 – Плуговий з бітером.

Рисунок 7.6 – Стрічковий.

В загальному горизонтальні змішувачі складаються з двох основних частин: горизонтального корпусу у вигляді половинчастої (так званий U-подібного корпусу) або повністю циліндричної форми, і горизонтального обертового валу, що містить змішувальні лопаті різної конфігурації. Конструкція лопатей, геометрія та питома вага матеріалів, що змішуються, визначають швидкість обертання валу та відповідно і тривалість перемішування інгрідієнтів порошкової фарби. Крім вказаних конструкцій лопатей, додатково можуть бути використано бітери (рис. 7.7. а, б).

а) б

Рисунок 7.7 – Бітери: а) лопатка типу тюльпан, б) лопатка типу леза.

Додаткове застосування вказаних бітерів підвищують розпорошування пігментних агломератів і зменшують розмір частинок смоли при їх спільному перемішуванні, що призводить до підвищення однорідності суміші. Комбінація конструкції мішалки і короткого змішувального лотка забезпечує значне скорочення циклу тривалості змішування суміші. Однак при використанні вказаних бітерів, рекомендується додатково застосовувати водяне охолодження, особливо при експлуатації змішувача в жаркому кліматі.

В загальному, горизонтальні змішувачі доступні з робочим об'ємом від 500 до 10 000 літрів. Перевагою горизонтальних змішувальних машин є висока ефективність перемішування. При цьому легке витягування валу з камери змішувача забезпечує хороший доступ до циліндра і лопатей для їх швидкого очищення.

Двовальні змішувачі. Даний вид змішувачів забезпечує високоефективне перемішування, за рахунок наявності двох обертових валів які обертаються в зворотному напрямку з однаковим обертом в горизонтальному корпусі барабана (рис. 7.8.). Лопатки, що в заданому порядку розподілені на обертових валах забезпечують переміщення матеріалу радіально, кругово і по осі, що за надзвичайно короткий час сприяє рівномірному перемішуванні інгредієнтів.

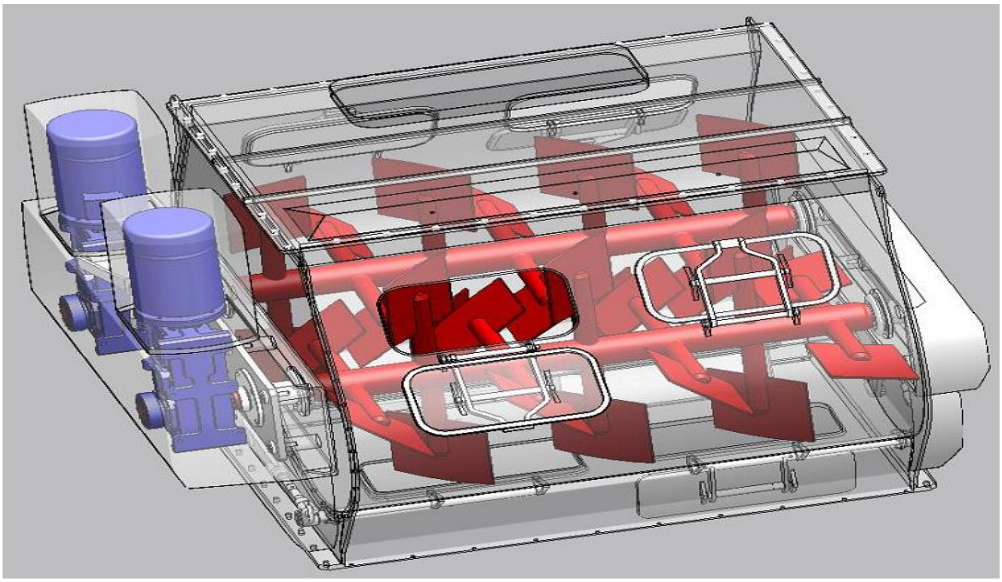


Рисунок 7.8 – Двовальні змішувачі.

Як видно на рис. 7.9., основна частина інгредієнтів суміші (близько 60 %) змішується в невагомому стані, а решта (40 %) змішується на дні барабану змішувача. В загальному суміш переміщується в протилежних напрямках з рухом лопатей при куті оберту 360 °. Завдяки даним рухам лопатей на обертових валах за дуже короткий час отримується однорідна суміш.

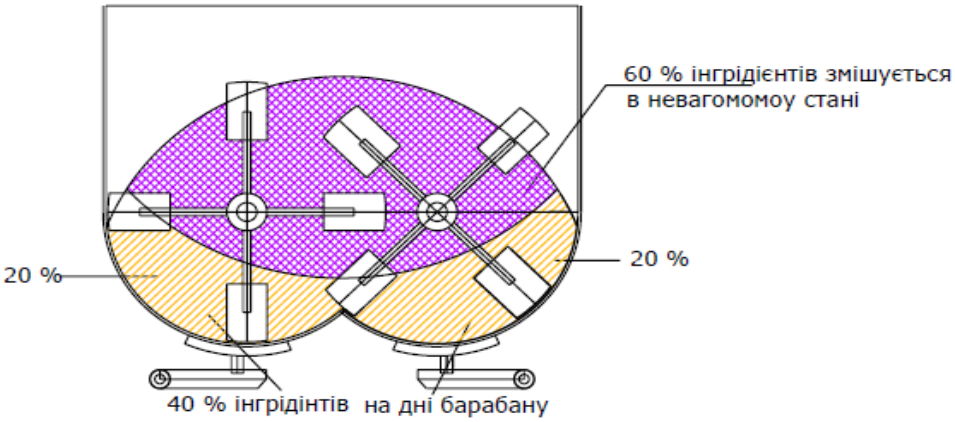


Рисунок 7.9 – Схематичний вигляд двовального змішувача.

Слід відмітити, що оптимальним рівнем наповненням двовального змішувача інгредієнтами порошкової фарби є їх заповнення до верхнього рівня обертових валів, до якого приєднані лопаті (рис. 7.10). Нижче або вище наповнення рівня змішувача негативно вплине на однорідність суміші.

Рисунок 7.10 – Оптимальний рівень наповнення двовального змішувача інгредієнтами порошкової фарби.

Хоча двовальні змішувачі сприяють отриманню високої однорідності суміші за дуже короткий час, їх застосування не забезпечує ефективне диспергування пігментних агломератів і зменшення зерен смоли. Для вирішення вказаних недоліків рекомендується додатково встановити бітери типу тюльпан або лез (рис. 7.11.), що використовуються в горизонтальних змішувачах.

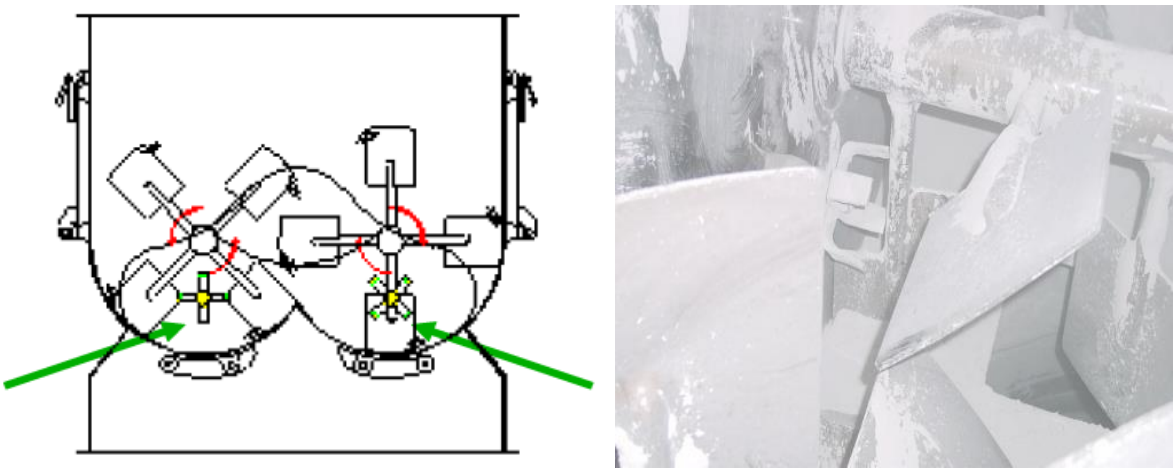


Рисунок 7.11 – Схема розташування бітерів в двовальних змішувачах.

Таким чином, отримання високої однорідності інгредієнтів суміші за короткий проміжок часу перемішування, а також швидкому вивантаженню суміші за допомогою широких нижніх кришок, що розташовані на дні барабану характеризує високу ефективність двовального змішувача.

Швидкісні контейнерні змішувачі. Наразі швидкісні контейнерні змішувачі є найбільш використовуваним видом змішувачів в технології виготовлення порошкових фарб. Загальний вигляд швидкісних змішувачів наведено на рис.7.12.

Рисунок 7.12 – Загальний вигляд швидкісних контейнерів змішувачів.

Найбільшою перевагою цих змішувачів є простота наповнення та вивантаження, а також відсутність в необхідності вивантажувати суміш в іншу ємність після перемішування, для її транспортування до екструдера, як це відбувається у всіх інших типах вищевказаних змішувачів. Окрім цього,

відбувається легке і швидке очищення змішувача, за рахунок відкривання сегмента, що розміщується в нижній частині конусоподібного контейнера.

Перемішування віддозованих сировинних матеріалів суміші відбувається за рахунок обертання рухомої головки мотора редуктора змішувача на 180º, як показано на рис. 7.13, При цьому головка змішувача та верхня частина контейнера щільно з'єднуються між собою.

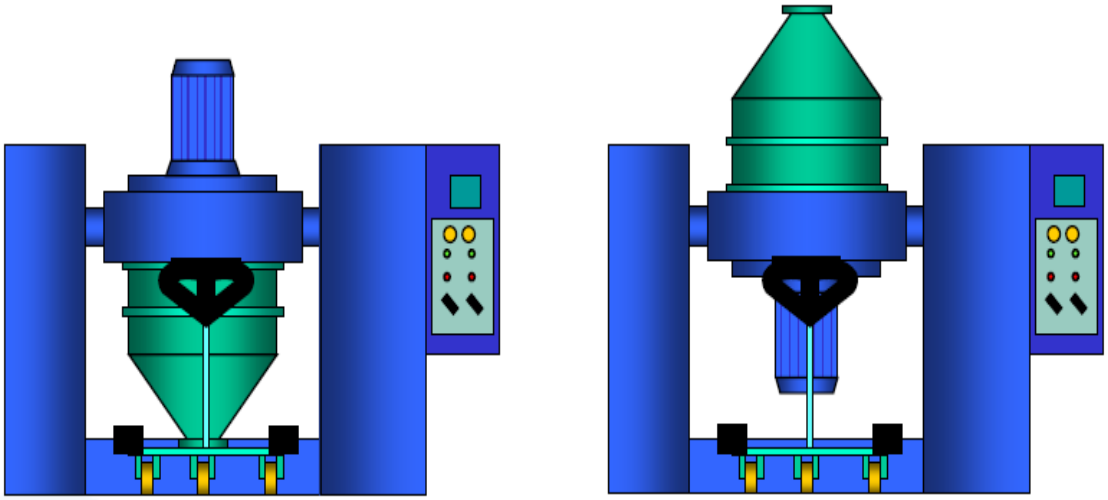


Рисунок 7.13 – Обертання швидкісних змішувачів.

Послідовність операцій змішування віддозованої суміші сировинних матеріалів в швидкісних змішувачах є наступною:

1. На першому етапі відбувається розміщення інгредієнтів порошкової фарби в контейнер, яких в подальшому розміщується під змішувальну головку змішувача.

2. Потім контейнер пневматично піднімається на 180º і автоматично фіксується за допомогою ручних або пневматичних затискачів, в залежності від розміру контейнера. У цьому положенні головка служить змішувальної камерою. Конструкція змішувача ротора в його перевернутому положенні згідно відцентрових сил зумовлює підкидання суміші інгредієнтів до змішувальної камери і стінки ємності. Коли матеріал піднімається і досягає конічної області перевернутого контейнера, він знову падає на змішувальний ротор створюючи, таким чином, отримання однорідної суміші.

3. Після завершення заданого за часом циклу перемішування контейнер повертається у вихідне положення та звільняється від головки змішувача.

Як і у випадку з попередніми змішувачами, додаткове використання бітерів в даній системі сприяє більш ефективному перемішуванню інгредієнтів суміші. На практиці застосовують дві різні системи розміщення бітерів. Приклад першої системи розміщення додаткового бітера на основній головці мотора редуктора наведено на рис. 7.14.

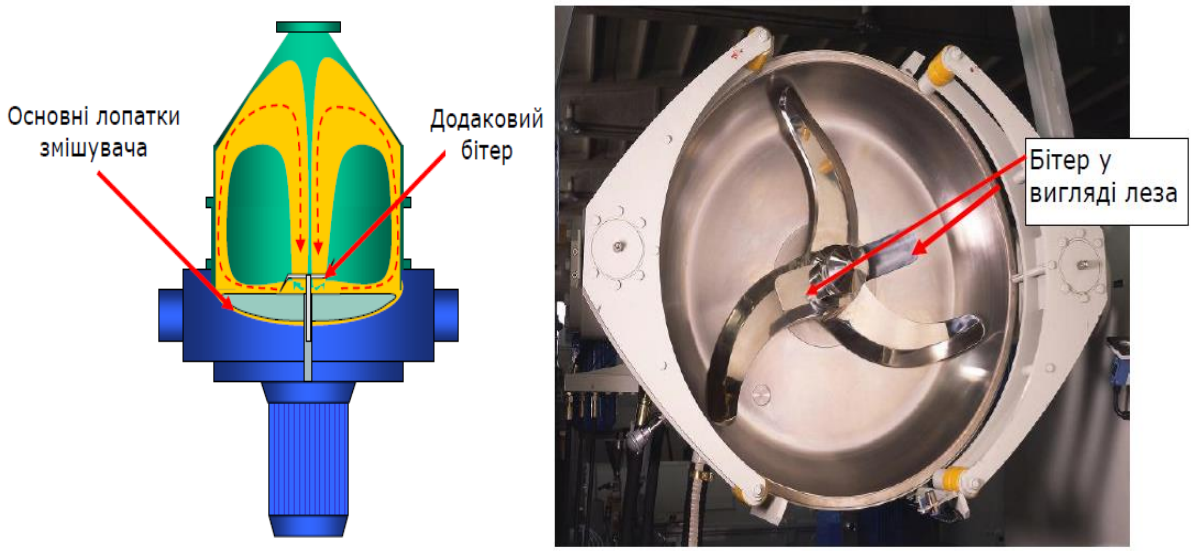


Рисунок 7.14 – Схема розміщення бітера у вигляді леза.

Інша система – бокове розміщенням бітера з приводом (рис. 7.15). В даній системі максимальна швидкість обертового наконечника бітера становить 20…22 м /секунду.

Рисунок 7.15 – Схема розміщення бітера у вигляді леза.

Швидкісні контейнери змішувачі також мають функцію охолодження, з контролером температури, особливо під час виготовлення порошкової фарби в жаркому кліматі.

Основною особливістю вказаних змішувачів є дуже короткий час перемішування при надзвичайно високій ефективності змішування інгредієнтів між собою. Навіть при невеликій кількості використовуваних модифікуючих добавок або пігментів у складі порошкової фарби, вони можуть бути досить швидко і однорідно дисперговані в загальну масу суміші. Таким

чином можна досягти значної економії, зменшивши кількість пігментів, використовуваних для отримання пастельних відтінків покриття, оскільки швидке змішування сприяє розвитку насиченості кольору. При цьому, швидке очищення в поєднанні з можливістю використання декількох змішувальних контейнерів для одної змішувальної головки мотора редуктора і коротким часом перемішування, усуває проблеми частої зміни кольору, принаймні, на етапі попереднього змішування.

Турбозмішувачі. Використання турбозмішувачів в технології виготовлення порошкової фарби є не досить розповсюдженим (рис. 7.16). При цьому вони ще є не вкрай бажаною системою змішування через труднощі при їх очищенні та необхідність використання додаткового контейнера під час вивантаження суміші.

Рисунок 7.16 – Загальний вигляд турбозмішувача.

Хоча незважаючи на вищевказані недоліки, ефективність змішування інгредієнтів суміші є досить високою.

Конічні змішувачі. Дане змішувальне обладнання характеризується низьким енергоспоживанням та високим коефіцієнтом виходу продукту під час змішування інгредієнтів суміші. Зазвичай вони складаються з одного або багатоконтурного статичного корпусу з орбітальним рухомим гвинтом навколо стінки контейнера. Основною характеристикою конічних змішувачів є тривимірна змішувальна дія у вигляді комбінації обертального руху шнека, який рухається на 360º уздовж бічної області конуса, що викликає горизонтальне обертання сировинних матеріалів, їх переміщення вгору завдяки гвинтовій формі гвинта та вертикальне переміщення вниз завдяки гравітаційним силам, що виникають коли інгредієнти суміші досягають верхньої частини конічного змішувача (рис. 7.17).

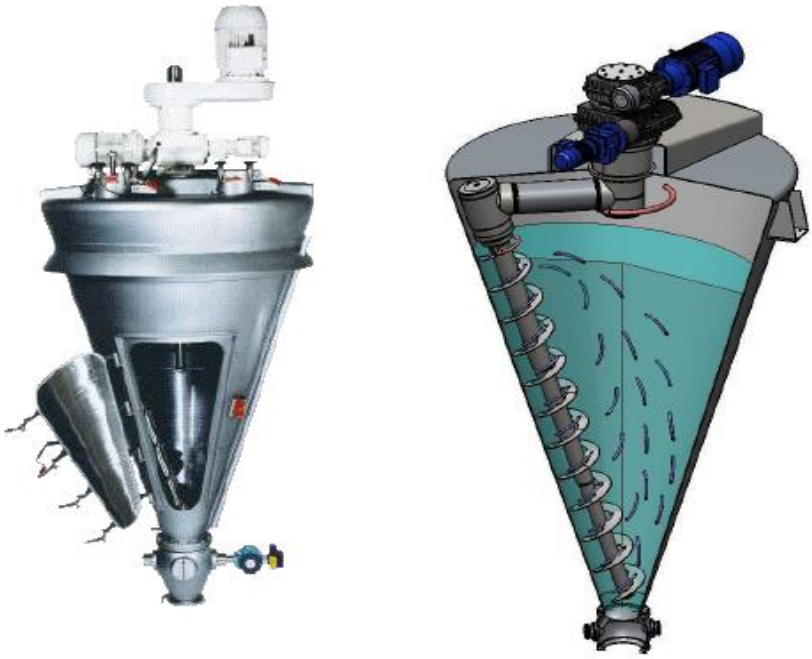


Рисунок 7.17 – Загальний вигляд конічного змішувача.

В загальному, конічні змішувачі здатні перемішувати великі партії порошкової фарби через їх великі обсяги. Вони забезпечують досить ефективне змішування, яке практично не залежить від об’єму інгредієнтів суміші. Однак, це досить високі змішувачі і у багатьох випадках для їх встановлення потрібна двоповерхова будівля. При цьому очищення конічних змішувачів є дуже складним процесом. Тому вони більше підходять для замішування великих об’ємів інгредієнтів суміші, а не для виробництва, що характеризується частими змінами кольору в партії суміші.

Принцип перемішування конічних змішувачів помітно відрізняється від існуючих методів завдяки специфічній взаємодії між змішувальним елементом та стінкою контейнера (рис. 7.18).

Суміш інгредієнтів завантажується в конічний контейнер для змішування зверху. Ступінь заповнення може становити від 30 до 100 % (залежно від типу суміші). Розташований в центрі високошвидкісний обертовий вал приводиться в рух від кришки змішувача, що виключає потрапляння інших матеріалів в зону змішування інгредієнтів. Вал оснащений лопатевими змішувальними елементами, які обертаються близько до внутрішньої стінки посудини. Завдяки високій швидкості обертання лопатей та конічній формі ємності суміш виштовхується з нижньої до верхньої зони ємності. Під час руху вгору частинки сировинних матеріалів інтенсивно перемішуються шляхом їх тертя об стінку ємності за допомогою лопаток, що розміщено на обертовому валі. Досягнувши верху, суміш сировинних матеріалів падає до низу ємності за

рахунок сил тяжіння. Даний рух потоку сировини призводить до їх змішування.

Рисунок 7.18 – Схема перемішування конічного змішувача.

Обертові змішувачі. Даний тип змішувачів – використовуються переважно на фінальній стадії виготовлення порошкової фарби, а саме під час змішування отриманої фарби з металевими пігментами та/або технологічними добавками.

Оскільки в даному типі змішувачів (рис. 7.19, рис. 7.20) немає рухомих частин, вони відіграють важливу роль в пожежній безпеці під час замішування отриманої порошкової фарби з вибухонебезпечними металевими пігментами.

За рахунок характерної V-подібної форми змішувача (рис. 7.19) всередині створюються осьові потоки, які сприяють роз'єднанню, з'єднанню змішуваної суміші сировинних матеріалів, що сприяє отриманню однорідності процесу без використання відхиляючих лопатей або інших механізмів.

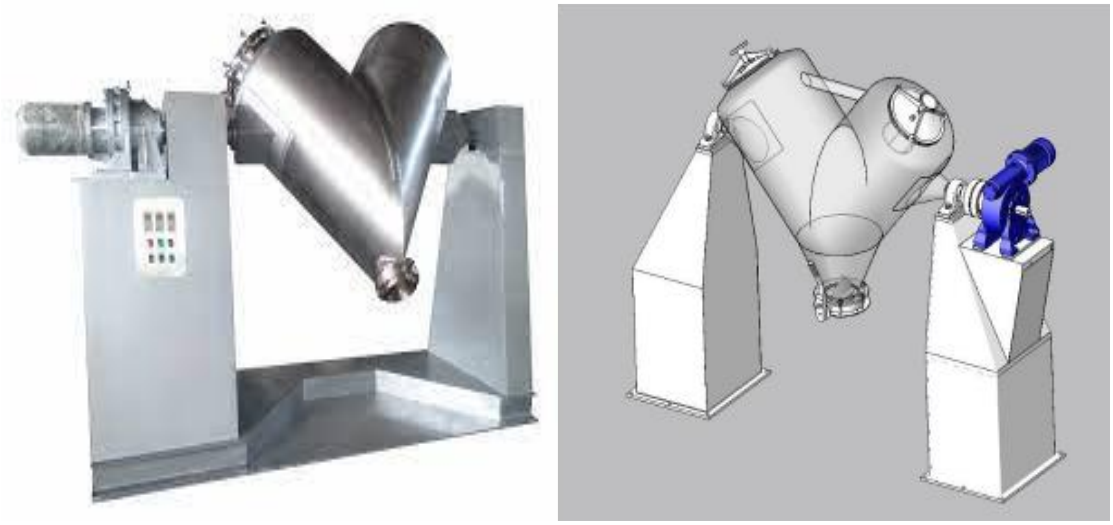


Рисунок 7.19 – Обертові V-подібні змішувачі.

Двоконусний змішувач (рис. 7.20) використовується для ретельного сухого змішування сипучих твердих частинок металевих пігментів та порошкової фарби. Тверді речовини, що змішуються в цих пристроях, можуть відрізнятися за об'ємною щільністю і процентним вмістом від загальної суміші інгредієнтів. Під час змішування відбувається спіральних рух інгрідієнтів за рахунок зміщення кута нахилу змішувача, що забезпечує рівномірний розподіл частинок. Суміш інгрідієнтів перемішується в міру обертання подвійного конуса. Номінальний час циклу зазвичай становить 10 хвилин, однак він може бути зменшений в залежності від складності змішування. Розвантаження змішаного матеріалу забезпечується простим діафрагмовим клапаном. Оскільки двоконусний змішувач не містять перегородок всередині ємності, очищення машини при зміні кольору не викликає суттєвих труднощів.

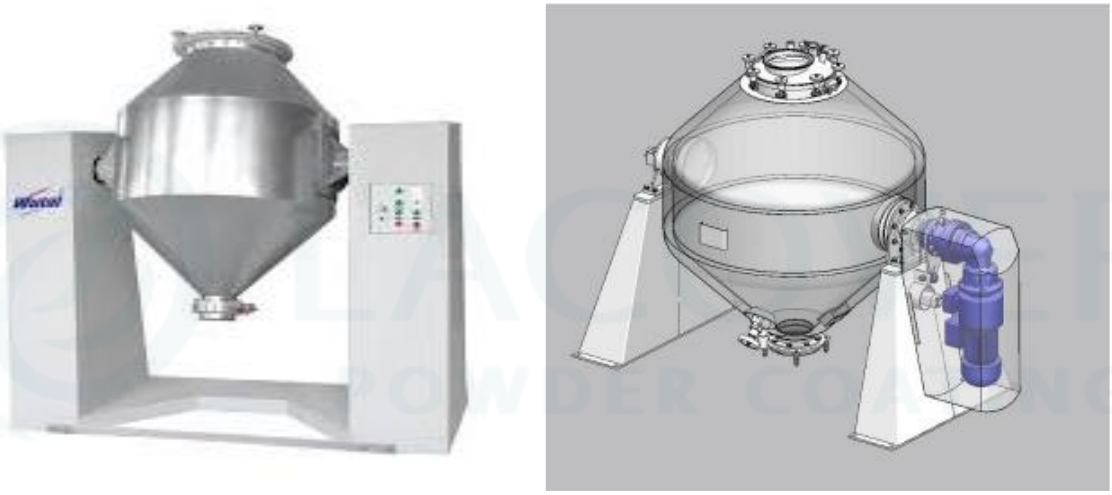


Рисунок 7.20 – Двоконусний змішувач.

7.3. Розвантаження суміші.

Після завершення процесу перемішування інгредієнтів суміші, розпочинається процес їх розвантаження, з подальшим очищенням змішувача, для його підготовки до іншої виробничої партії.

Отриману в змішувачах суміш розвантажують в ємність для транспортування до екструдера. Слід відмітити, що швидкісні контейнерні змішувачі не потребують додаткової ємності для розвантаження, оскільки вони є рухомими та здатні транспортувати суміш безпосередньо до екструдера. Для них потрібні лише запасні ємності, які використовуються для замішування наступних виробничих партій. Однак при використанні швидкісних контейнерних змішувачів можуть виникати деякі проблеми під час розвантаження суміші.

Найпоширенішою проблемою під час розвантаження є розшарування (сегрегація) суміші, яка спричинена неоднорідними розмірами зерен інгредієнтів суміші. Це розшарування зазвичай відбувається в структурі суміші, яке називають явищем «ялинки» (рис. 7.21).

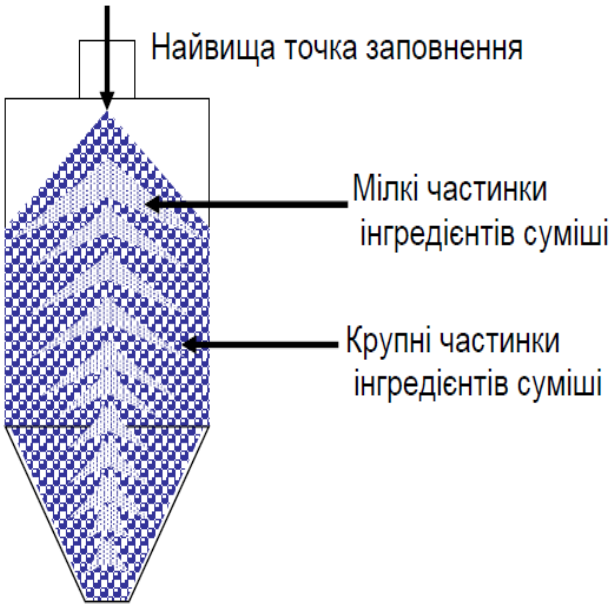


Рисунок 7.21 – Розшарування суміші під час її транспортування.

Вказане негативне явище може виникнути за рахунок транспортування отриманої суміші з місця перемішування до зони екструзії, що в подальшому може викликати, нестабільність кольору покриттів, утворення дефектів на їх поверхні та помутніння.

Для зниження утворення вказаного явища слід уникати сильних поштовхів (вібрацій) ємності з сумішшю під час її транспортування до стадії екструзії. Застосування вібрації прискорює процес поділу. Тому чим більший поштовх або вібрація, тим вищим буде розшарування суміші.

Найпоширенішими проблемами при розвантаженні суміші в екструдер з використанням вібрації є:

- формування мостів. Зерна щільно прилягають один до одного, утворюючи тим самим арку, яка перекриває потік для розвантаження;
- утворення «отворів». У міру розвантаження суміші з певної області стінки ємності, утворюється отвір, що блокує потік для розвантаження;
- відокремлення від суміші дрібних частин інгредієнтів і переміщення їх на поверхню суміші спричинене вібрацією. Дане відокремлення викликає утворення містків і отворів;

- агломерація. Дрібні зерна об'єднуються в грудки через вібрацію, що блокує потік для розвантаження.

Тому при застосуванні обладнання для розвантаження суміші до екструдера існує два основних правила застосування вібрації:

- Вібрація повинна проводитися зсередини ємності. Не допускати вібрацію зовні або від стінки ємності.
- Мінімальна амплітуда і частота вібрації.

Слід відмітити, що в обладнанні для розвантаження суміші до екструдера також може використовуватись система одиночних ударів молотками (рис. 7.22), які працюють з повітрям, а не за допомогою вібрації, що знижує розшарування інгредієнтів суміші.

Рисунок 7.22 – Система одиночних ударів молотками.

Таким чином, попереднє змішування має суттєвий вплив на якість кінцевої продукції. При цьому отримана суміш, виготовлена в змішувачі, повинна одразу транспортуватись до екструдера, без її забруднення іншими речовинами і матеріалами. На цьому етапі, чим довший шлях і процес траспортування суміші, тим вище ризик погіршення її стану.

Живильники. На етапі розвантаження суміш потрапляє до живильників, які використовуються для рівномірної подачі регульованої кількості готової суміші до екструдера.

Вимоги до системи живильника можна просто перерахувати наступним чином:

- подача суміші до екструдера повинна бути рівномірною з постійною швидкістю;
- унеможливлення виникнення ефекту розшарування суміші під час її подачі;
- не повинно бути застійної зони під час подачі суміші;
- живильник повинен бути щільно захищений від можливості витоків і запилення суміші назовні;
- легке чищення системи живильника.

Існує кілька типів систем живильників, які можуть задовольнити вищезазначені вимоги.

Живильники з подачею вільного падіння суміші. Живильник вільного падіння – це найбільш використовуваний вид живильника для технології виготовлення порошкових фарб (рис. 7.23). Цей тип подачі зазвичай здійснюється об'ємно, але це не залежить від системи дозування. Подача суміші в даній системі живильнику до камери екструдера, як правило, виконується за рахунок сил земного тяжіння, а також від величини крутного моменту витків шнека екструдера. Слід також звертати увагу на висоту суміші в живильнику. Якщо не приділяти належної уваги, може виникнути ймовірність поломки витків шнеку або раптової зупинки. Необхідно також уникати дуже високих швидкостей оберту шнека екструдера, яка може викликати сегрегацію в камері живильника.

В загальному, даний тип живильника забезпечує безперервність потоку суміші до екструдера з дуже високою стабільністю, створюючи рух, який майже не призводить до розшарування суміші.

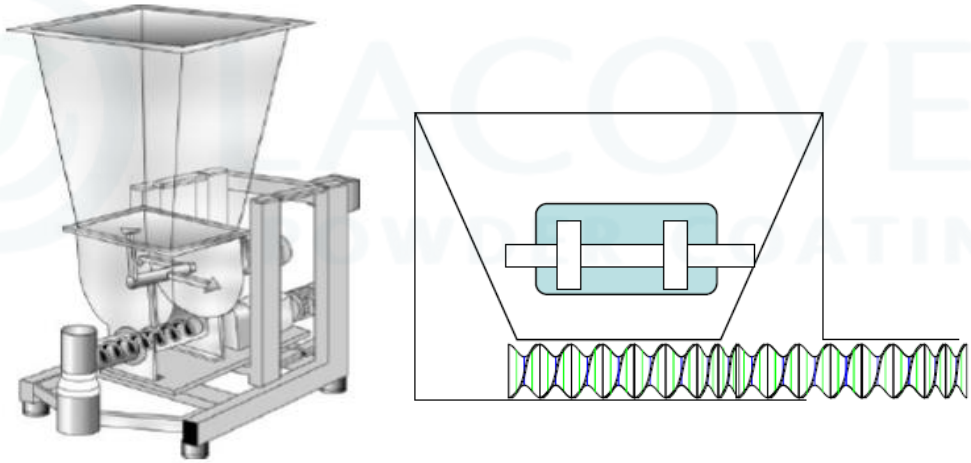


Рисунок 7.23 – Живильник з подачею вільного падіння.

Живильник примусової дії. Є два типи живильників примусової дії. Перший вид - це верхня подача суміші (рис. 7.24). Дана система передбачає вертикальну подачу суміші до живильника з подальшим її транспортуванням до приймального бункера екструдера за допомогою одинарного шнеку (гвинта), який обертається за рахунок мотор-редуктора. Даний тип подачі використовується, як для одношнекових, так і для планетарних типів екструдерів. Однак, подача даного типу є неефективна при використанні дрібнозернистих сумішей та мелених порошків для одношнекових типів екструдерів, що призводить до зниженню продуктивності, а також повторної переробки суміші.

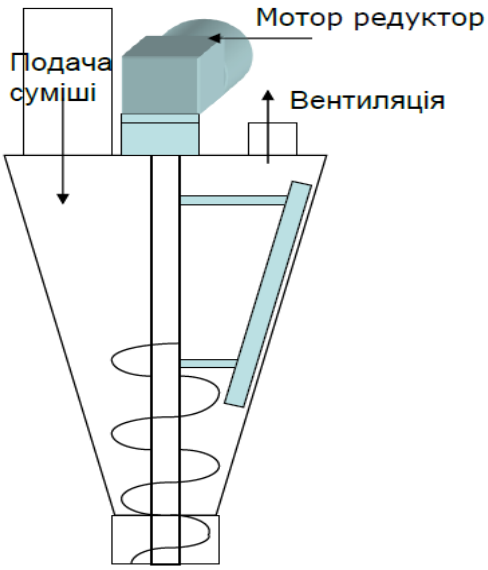


Рисунок 7.24 – Живильник з верхньою подачею суміші.

Тому на заміну систем подачі суміші першого типу почали застосовувати бічні двохшнекові живильники, які є іншим типом обладнання примусової дії (рис. 7.25). При використанні вказаного типу живильника не виникає проблем з подачею дрібнозернистих сумішей та мелених порошків, що свідчить про їх ефективність.

Рисунок 7.25 – Двохшнековий живильник примусової дії.

7.4. Екструзія.

Гаряче екструзійне компаундування термоплавких сумішей включає кілька процесів, які застосовуються в одному пристрої - екструдері. На цьому

етапі виробництва суміш сировинних матеріалів розплавляється і хімічно зв’язуються між собою.

Основним обладнанням для проведення компаундування є екструдер шнековий, хоча можуть бути використані і прості машини, такі як змішувачі з Z-подібними лопатями та двохвалкові млини з підігрівом.

Обладнання з Z-подібними лопатями – змішувачі зі сталевою термоізоляцією, які зверху завантажуються сумішшю твердих інгредієнтів, з подальшим вивантаженням однорідної розплавленої маси знизу змішувача. Вони оснащені потужними внутрішніми мішалками в формі літери «Z» (рис. 7.26).

Рисунок 7.26 – Змішувачі Z-подібними лопатями.

Технологічний процес виготовлення порошкових фарб в змішувачах із Z-подібними лопатями передбачає наступні операції: тверда смола завантажується в змішувач і плавиться за рахунок її розігріву до 110 ° С протягом декількох 1-2 годин. Далі відбувається запуск Z-подібних лопатей за допомогою мотор-редуктора, з подальшим введення до розплавленого плівкоутворювача додаткових компонентів у вигляді пігментів, наповнювачів та функціональних добавок. Суміш компонентів перемішується при температурі від 110 до 130 °С протягом 2...4-ох годин залежно від ефективності диспергування, яку потрібно отримати. На наступному етапі температуру знижують до 90…100 °С, із подальшим введенням затверджувача. Після введення затверджувача температуру суміші підвищують до 130…140 °С, для того щоб знизити в'язкість розплаву та швидко розвантажити його в охолоджуючі лотки.

Основним недоліком застосування обладнання з Z-подібними лопатями є низька продуктивність через досить довгий технологічний процес.

Тому, технічні особливості створення існуючого покоління порошкових фарб, за рахунок використання шнекових екструдерів, майже повністю виключили обладнання з Z-подібними лопатями та двохвалкові млини з

підігрівом, які характеризуються низькою виробничою потужністю, дуже високим електроспоживанням на одиницю виготовленої продукції та нестабільністю в отриманні якісної продукції.

Шнекові екструдери, які використовуються для виготовлення порошкових фарб поділяються на три типи: одношнекові екструдери з обертовим і коливальним гвинтом; двохшнекові екструдери; планетарні роликові екструдери. Всі три типи екструдерів працюють без тиску завдяки наявності ряду отворів в стінці циліндра, через які матеріали можуть бути додані в суміш. Система також відрізняється великою різноманітністю конструкції шнеків.

Одношнекові екструдери. За рухом шнека, дані типи екструдерів поділяються на два вида. Перший – може здійснювати прямий і зворотній (осьовий) рух шнека по осі на додаток до обертального (радіальному) руху. Ці типи екструдерів називаються екструдерами «Ko-Kneeder». Загальний вигляд екструдера «Ko-Kneeder» ззовні та зсередини зображено на рис. 6.27., та рис. 6.28., відповідно.

Рисунок 7.27 –Загальний вигляд одношнекового екструдера.

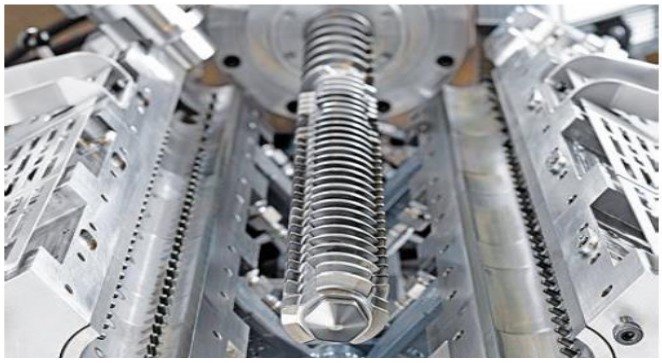


Рисунок 7.28 – Вигляд одношнекового екструдера зсередини.

Принцип роботи другого виду стандартного одношнекового екструдеру відрізняється від екструдера «Ko-Kneeder», тим що в стандартному виконується радіальний рух шнеку (рис. 7.29, а), в той час як в іншому, здійснюється як радіальні, так і осьові рухи, що показано на рис. 7.29, б. Шнеки, зображено на рисунку блакитним кольором, частина сірого кольору - це корпус, а темно-сіра - це втулка яку розміщено на корпусі. Деталь, показана жовтим кольором - це шпильки (штифти).

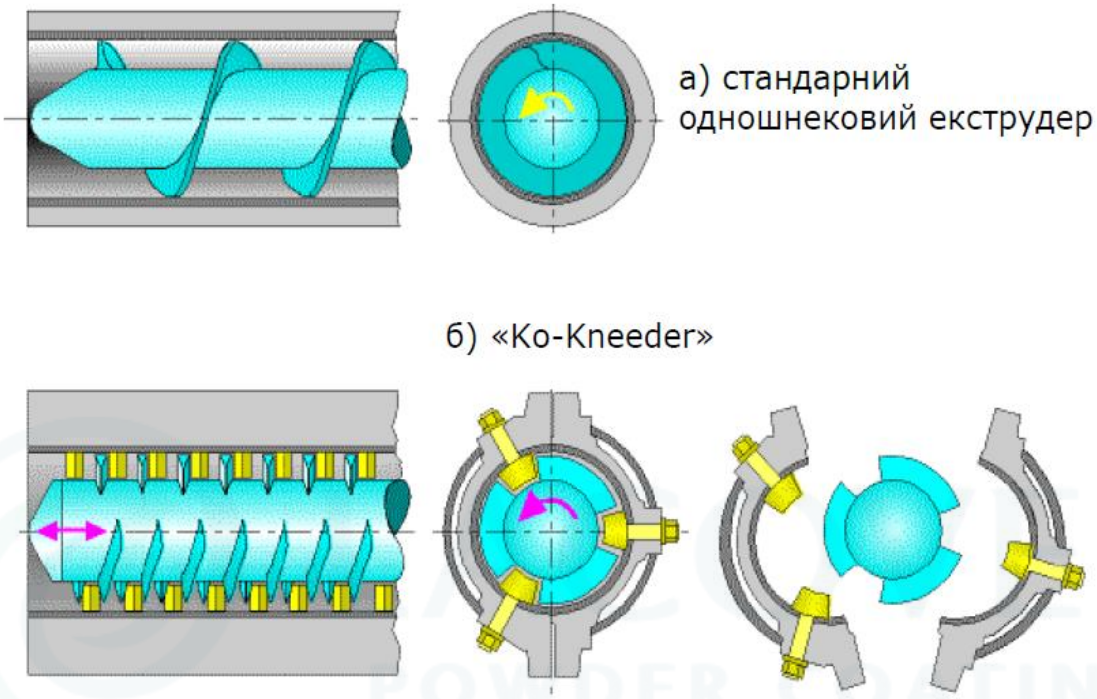


Рисунок 7.29 – Загальний принцип роботи екструдера: а) стандартний одношнековий; б) «Ko-Kneeder».

Принцип роботи внутрішніх елементів екструдера «Ko-Kneeder» схематично зображено на рис. 7.30. Змішувальні лопаті, розташовані на шнеку, замішують суміш в осьовому напрямку відносно трьох рядів нерухомих змішувальних штифтів на корпусі екструдера. Рух лопатей шнека щодо змішувальних штифтів створює зазор зсуву, в якому суміш піддається зрушенню з вираженою переорієнтацією. Таким чином досягається дуже висока регенерація поверхні, що забезпечує однорідне перемішування, незважаючи на надзвичайно коротку тривалість обробки. У той же час умови процесу є досить ощадливими завдяки збалансованому зсуву та контрольованій температурі.

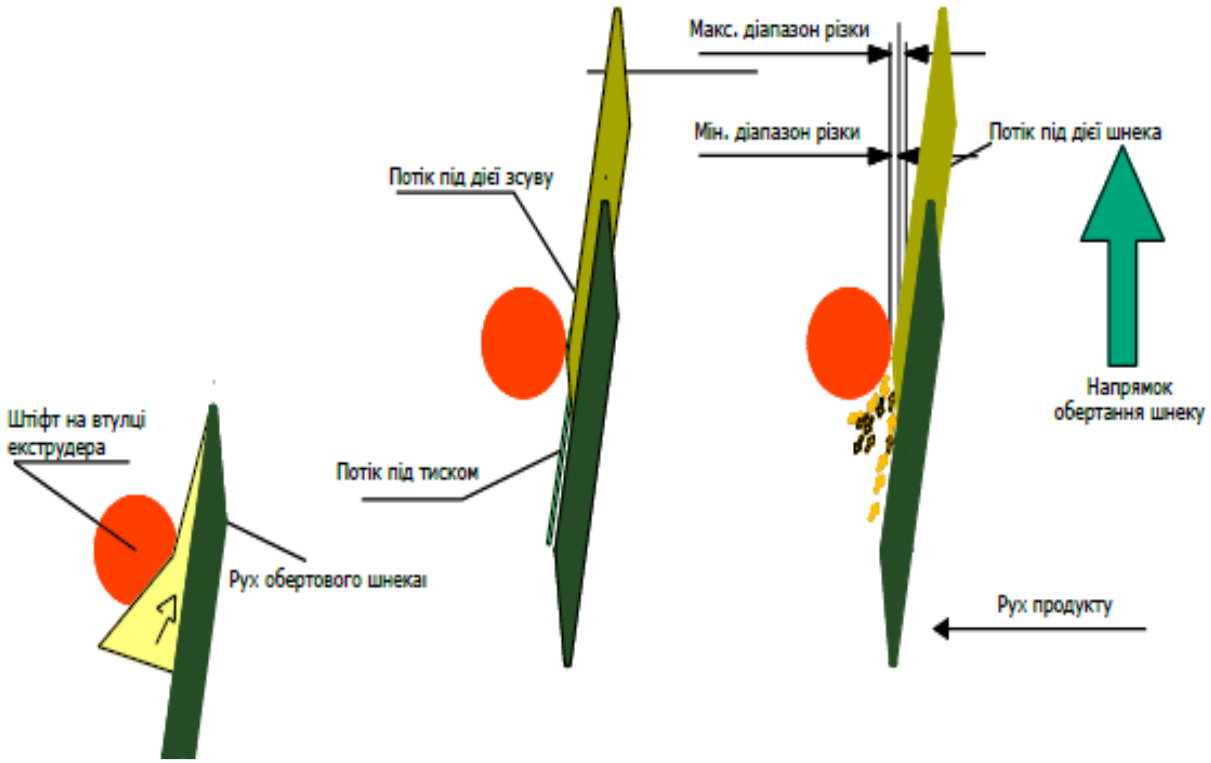


Рисунок 7.30 – Принцип роботи внутрішніх елементів екструдера «Ko-Kneeder».

Слід відмітити, що у екструдері типу «Ko-Kneeder» розміщення штифтових елементів і шнеку дещо ускладнене. Тому після їх заміни слід ретельно перевіряти наявність тертя при обертанні валу вручну після закриття корпусу екструдера.

Нагрівання і охолодження екструдера здійснюється блоками регулювання температури, що розміщено на корпусі обладнання. Зміна температури в поперечному перерізі технологічних зон екструдера, наведено на температурному графіку (рис. 7.31). Довжина екструдера поділяється на три зони: зона подачі, зона пластифікації та зона замішування і гомогенізації.

Зона подачі – це перша зона де розпочинається процес подачі твердих частинок інгредієнтів суміші до екструдера з подальшим їх переходом в рідкий стан (розплав) за рахунок підвищення температури.

Друга – це зона пластифікації, де температура підвищується за рахунок теплової енергії, що виникає внаслідок інтенсивного ефекту диспергування, де суміш, стиснута між штифтами та виступами на гвинті, підвищує цю температуру.

Третє – це зона замішування та гомогенізації, де відбувається надання однорідності інгредієнтів отриманого розплаву, шляхом температурного та механічного впливу на продукт.

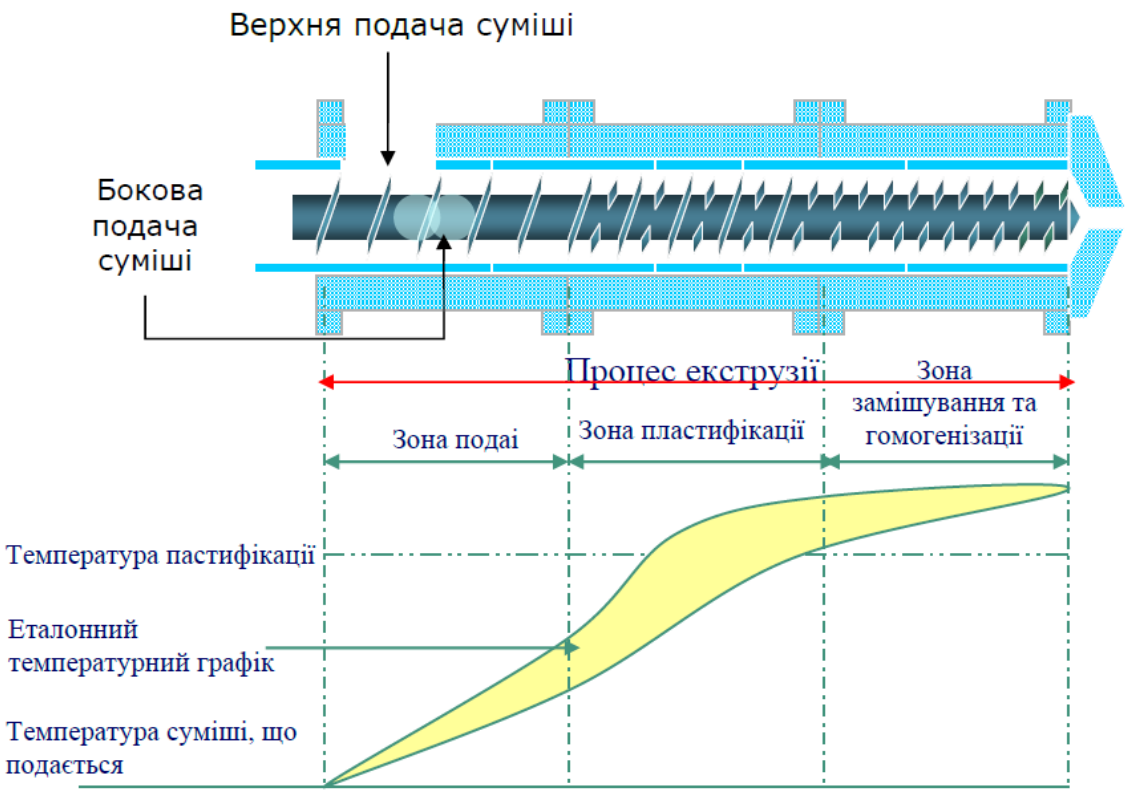


Рисунок 7.31 – Температурний графік зон екструдера «Ko-Kneeder».

Гомогенізований розплав, що виходить із екструдера, подається на пару охолоджувальних валів. Вали з водяним охолодженням розподіляють охолоджений, таким чином, екструдат на стрічковий конвеєр. Додаткове його охолодження забезпечується за рахунок подачі холодного повітря на поверхню екструдату, доки продукт не стане крихким перед тим, як потрапити в дробарку, де він ріжеться на форму пластівців. Далі пластівці збираються в контейнер і подаються до помольної установки на наступний етап виробництва.

Принцип самоочистки, який є однією з відмінних особливостей екструдера, забезпечує дуже легке очищення шнека та його лопатей шляхом промивання внутрішньої частини екструдера чистим плівкоутворювачем при зміні кольорів в партії продукції.

Основним недоліком екструдерів «Ko-Kneeder» є їх низька ефективність при повторній обробці порошкової фарби. Тому для вказаних екструдерів також може застосуватись бокова подача за допомогою двохшнекових живильників примусової дії, що підвищує їх ефективність.

В загальному, одношнекові екструдери застосовуються різних розмірів та потужностей, починаючи від лабораторного обладнання продуктивністю від 5 кг/год до виробничого з потужністю до 2500 кг/годину.

Двошнекові екструдери. Двошнекові екструдери є найбільш широко використовуваним видом обладнанням при виробництві порошкових фарб у світі. Дані екструдери (рис.7.32) характеризуються спільним обертом обох шнеків в одному напрямку. При цьому екструдери, в яких шнеки обертаються в одному напрямку мають функцію самоочищення завдяки їх ротаційній системи.

Рисунок 7.32 – Двошнековий екструдер.

Найменування екструдера визначається внутрішнім діаметром основної оболонки зони екструзії (наприклад: 20, 30, 50, 70, 90, 120 мм). Ще однією особливістю є довжина зони екструзії, яка виражається як відношення діаметра екструдера (наприклад: 12D, 18D, 20D, 24D).

В загальному екструдер складається з однодвигунного приводу регульованої швидкості, механічної запобіжної муфти і редукторно-розподільного механізму з двома вихідними валами, що обертаються в одному напрямку. Зона екструзії, тобто циліндр і два обертових в одному напрямку шнека, спроектовані за принципом будівельних блоків (рис. 7.33, рис. 7.34) яка складається з окремих секцій нагрівальних блоків, скріплених шпильками (болтами) для забезпечення необхідної довжини обробки. Основний та нагрівальні блоки, а також кожух переважно виготовляють з латуні.

Нагрівальні блоки зони екструзії, які зібрані за допомогою стяжних шпильок забезпечують простоту обслуговування за рахунок можливості заміни окремих блоків зверху без повного демонтажу технологічної секції. Іншою перевагою є використання нагрівальних блоків замість кожухів нагрівача, що дозволяє економити енергію в поєднанні з конструкцією стяжних шпильок, які легко витягуються з циліндру. Нагрівальні вкладиші (рис. 7.35), що розміщені на вказаних блоках, підігріваються циліндричними

опорами нагрівального картриджа, які проходять через гільзове заглиблення. Процес охолодження здійснюється за допомогою циркуляції холодної води через канали, врізані в цей блок.

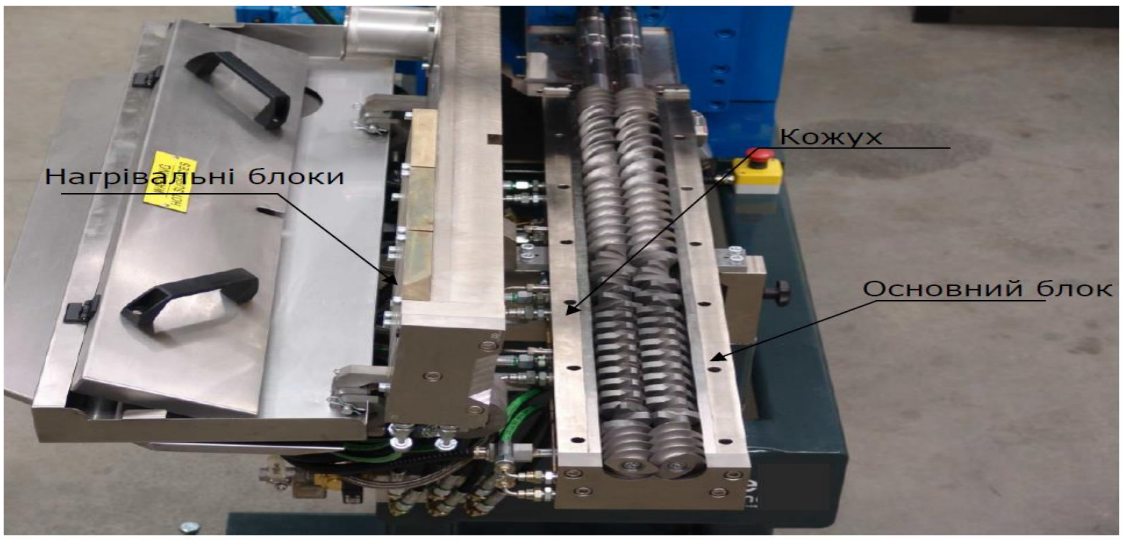


Рисунок 7.33 – Загальний вигляд зони екструзії.

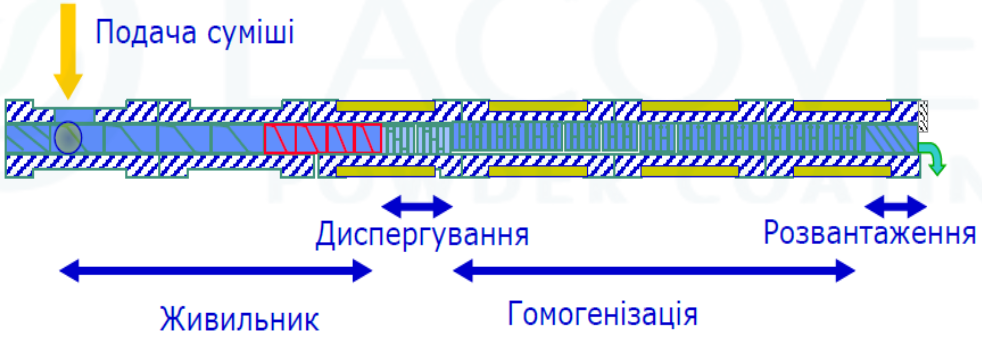


Рисунок 7.34 – Схема зони екструзії.

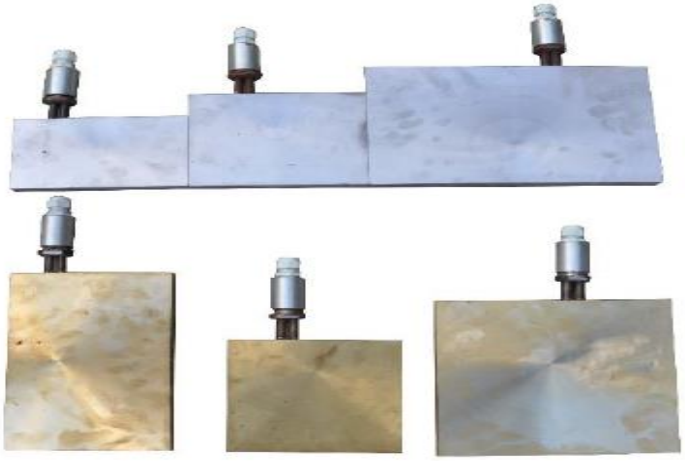


Рисунок 7.35 – Нагрівальні вкладиші на блоках.

Регулювання температури блоків екструдера може бути досягнуто за рахунок електричного нагрівання в поєднанні з водяним охолодженням. Канали охолодження розташовані якомога ближче до нагрівальних блоків і охоплюють основний блок. Залежно від температурного режиму екструзії охолодження досягається за рахунок протоку води. Крім того, на деяких типах двошнекових екструдерів є можливість внутрішнього охолодження шнеків.

В двошнековому екструдері за допомогою спільного оберту обох шнеків забезпечується переважно ламінарний рух суміші, що піддається процесу екструзії відповідно до рис. 7.36.

Слід зазначити, що шнеки зони екструзії можна візуально оглянути з одного кінця в інший при забезпеченні легкого контролю зносу вкладишів за допомогою швидкого підйому верхньої кришки блоку екструдера. При цьому, шнековий вал можна легше зняти і повернути на місце.

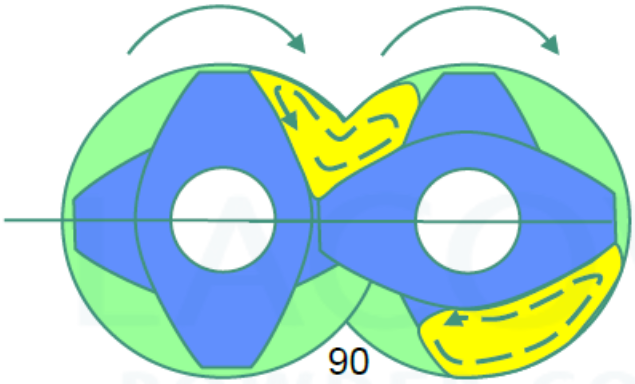


Рисунок 7.36 – Рух суміш в екструдері.

Шнеки складаються з пари цілісних шнекових валів, на яких розміщена відповідна послідовність заданих місильних елементів які сприяють отриманню необхідного ефекту покриття.

Поперечні розрізи замкнутого блоку циліндра екструдера, що містить два шнека з поперечними лінзоподібними змішувальними елементами, встановленими під кутом 90° (рис. 7.37) показують, як саме геометрія шнека забезпечує ефективне транспортування суміш по зонам екструдера, шляхом безперервного тертя суміші між шнеками екструдера і стінками циліндра та її перенесенням з однієї зони, створеної між стінкою і шнеками, в іншу.

Будова шнекового валу може бути декількох типів: шлицева; фрезерна; шестигранна та восьмикутна. Будова шнекових елементів також відрізняється відповідно до вищезазначеної будови валів. Шлицеві вали мають клини уздовж валу, за допомогою яких фіксуються елементи шнеку по цим клинам. Елементи, що використовуються в таких валах, є одинарними, на

внутрішньому діаметрі яких розміщено 5 каналів, за допомогою яких можна встановити елементи під різним кутом – 15, 30, 45, 60, 90º (рис. 7.38).

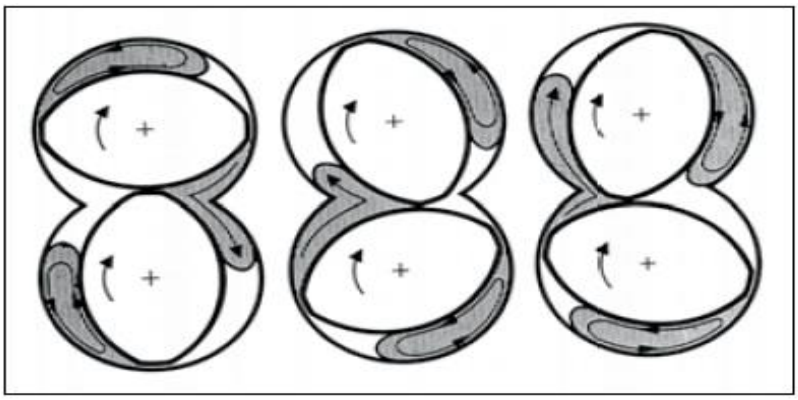


Рисунок 7.37 – Поперечні розрізи шнеків в зонах екструдера.

Рисунок 7.38 – Розміщення елементів на шнековому валу.

Елементи, що розміщуються на шнековому валі також характеризуються різною будовою, які описано нижче:

1. Гвинти подачі. Найбільш використовуваний в технології виготовлення порошкових фарб – це гвинт подачі, який становить 3/4 D (рис. 7.39). Даний тип гвинту призначений для транспортування змішаної суміші до зони диспергування. Довжина подавального гвинта зазвичай становить 4½ D.

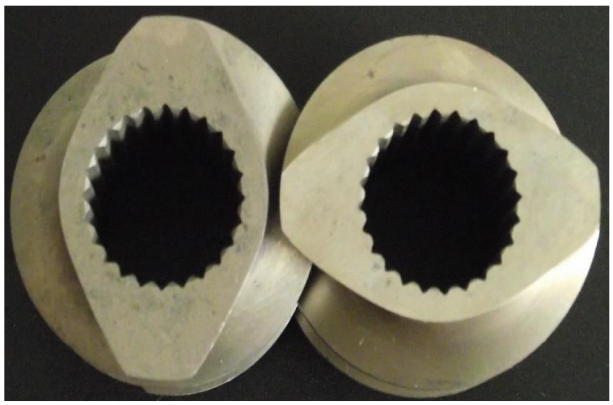


Рисунок 7.39 – Гвинти подачі.

2. Гвинти зони дисперсії. У цій зоні гвинти розміщуються групами під кутом 30, 45, 60º у напрямку обертання шнеків (рис. 7.40). Кожен з гвинтів має розмір D. Однак ця довжина може бути збільшена до розміру 2D в міру збільшення використання напівкристалічної смоли або при забезпеченні більшої тривалості дисперсія. Гвинти та кожух дисперсійної зони екструдера повинні бути виготовлені з матеріалу підвищеної твердості і зносостійкості, інакше вони дуже швидко зносяться.

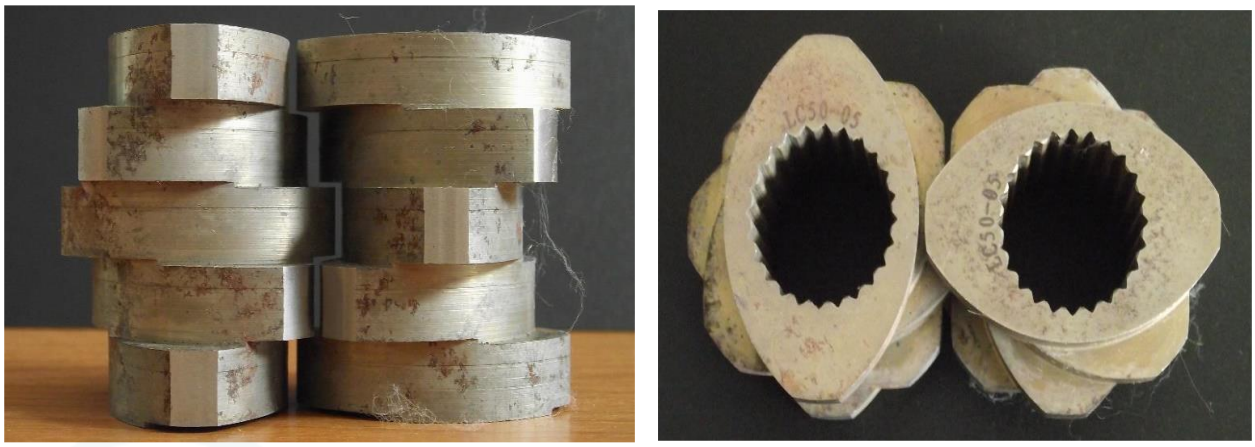


Рисунок 7.40 – Гвинти зони дисперсії.

3. Гвинти змішування (гомогенізації) – елементи, що застосовуються для більш однорідної гомогенізації суміші розплаву, характеризуються розміром D та розміщуються групами під кутом 90º у напрямку обертання шнеків (рис. 7.41). В деяких випадках можуть використовуватись більш тонкі гвинти гомогенізації, які характеризуються розміром ⅛ D.

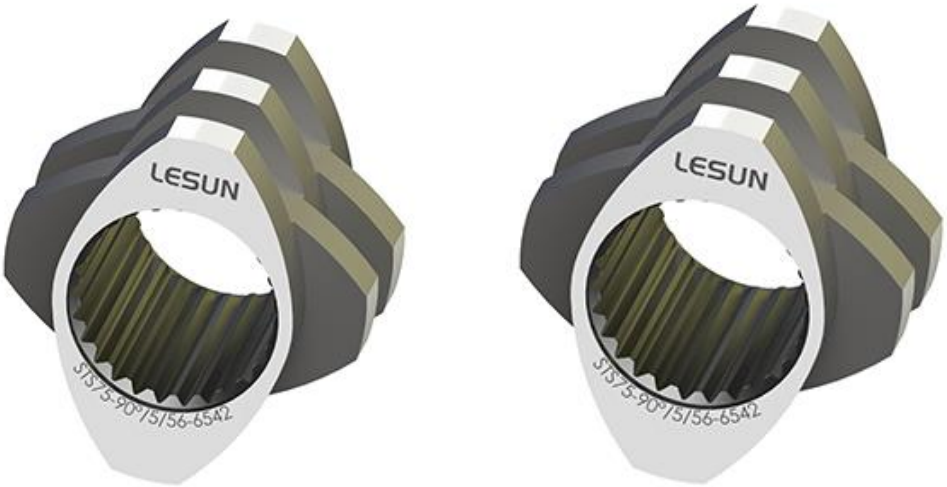


Рисунок 7.41 – Гвинти зони гомогенізації.

Слід відмітити, що в'язкість гомогенізованої суміші значно зменшується при її транспортуванні з зони дисперсії до зони змішування за рахунок

зростання її температури. Тому дисперсія в цій зоні майже відсутня. При цьому геометрія гвинта при куті розміщення 90º суттєво не впливає на напрямок руху вперед розплаву. Як видно, з рис. 7.42., синіми стрілками зображено ефект прямого руху. Проте в зоні гомогенізації, напрямок руху зображено кружком, оскільки не спостерігається суттєвий ефект руху вперед.

Рисунок 7.42 – Напрямок руху розплаву в зоні екструзії.

Після закінчення гомогенізації гарячий розплав видавлюється з розвантажувального отвору екструдера і стікає на охолоджуючі циліндри (вали) безперервного охолодження. Проходячи між двома циліндрами, розплав розкочується до виду стрічки товщиною 0,5-1,5 мм, остигає і переходить в твердий стан.

Виробництво порошкових фарб на двухшнекових екструдерах характеризується надзвичайно коротким часом перебування суміші під дією екструзії, яке в середньому становить від 10 до 20 секунд, і в той же час вузьким розподілом часу перебування, викликаним ефектом самоочищення. При цьому з огляду на те, що суміш перебуває в розплавленому стані тільки приблизно 65 % від довжини циліндра, це означає, що матеріал піддається відповідно більш короткій термічній обробці. Це забезпечує максимальну швидкість зсуву без попередньої реакції стандартних порошкових фарб або дбайливу обробку низькотемпературних або чутливих до температури порошкових фарб.

Планетарний роликовий екструдер.

Планетарний екструдер базується на зубчастій планетарній роликовій системі. Даний тип екструдера зазвичай використовуються для приготування термопластичних порошкових фарб. Загальний вигляд планетарного роликового екструдера наведено на рис. 7.43. У ньому використовується центральний (головний) вал зі спіральними канавками, оточений більш дрібними (планетарними) валами, аналогічної конструкції редуктора. При обертанні центрального валу маленькі планетарні вали рухаються по головному і зовнішньому циліндру (який також має гвинтові канавки) подібно до планет. Під час процесу екструзії суміш інгредієнтів витягується в зоні екструзії тонкими шарами і транспортується по спіралі під кутом 45° за рахунок занурення зубів валів в відповідний простір суміші. Іншими словами: змішування відбувається на стиках всіх валів (між поверхнями зачеплення).

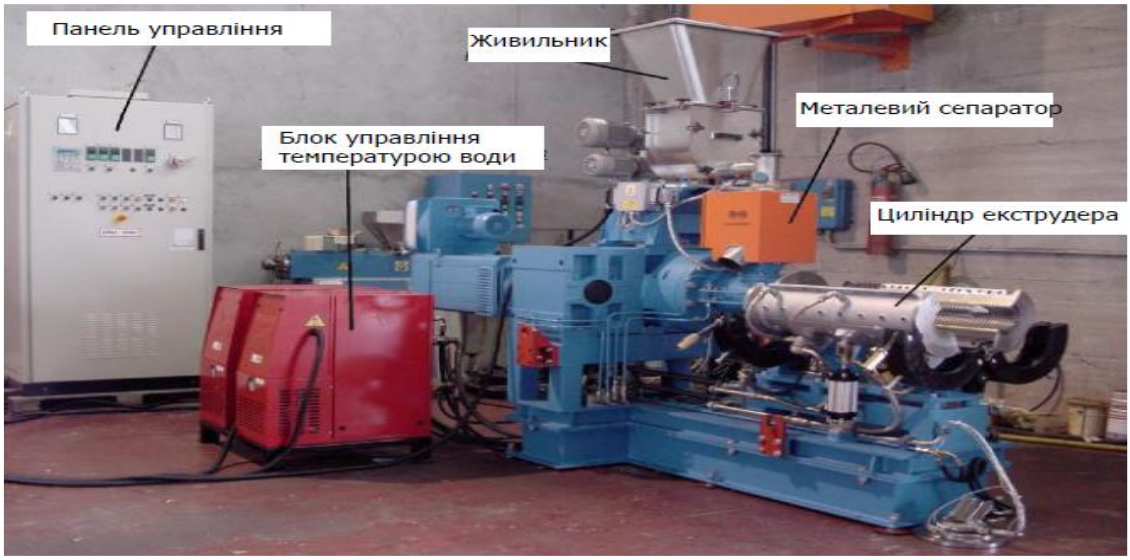


Рисунок 7.43 – Планетарний роликовий екструдер.

Зовнішній вигляд зони екструзії наведено на рис. 7.44, а. Поперечній переріз основного та більш дрібних валів наведено на рис. 7.44, б.

а) б)

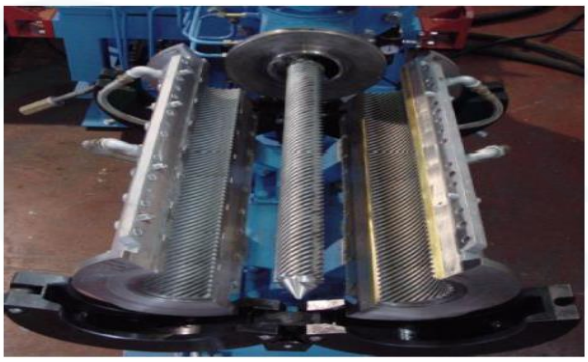


Рисунок 7.44 – Зона екструзії (а) та переріз валів (б).

Для забезпечення ефективної роботи екструдера, рекомендується дотримуватись наступних параметрів процесу екструзії:

- Необхідно підтримувати температуру в зоні подачі в діапазоні 15…20 ºС. При цьому температура не повинна бути нижче точки роси, що в свою чергу може призвести до накопиченню вологи в зоні подачі, та відповідно, до скупчення частинок пилу і блокування подачі суміші до зони екструзії, а також зниженню диспергуванню суміші.
- Температура зони диспергування повинна бути на рівні температури склування полімерного плівкоутворювача.
- Температура зони змішування встановлюється на рівні температури (95…110 ºС) плавлення суміші інгредієнтів порошкової фарби.
- Не допускати перевищення температури розплаву (не більше 140 ºС) на виході екструдера.

7.5. Процес охолодження розплаву порошкової фарби.

Важливою технологічною особливістю виготовлення порошкової фарби є швидке охолодження розплаву, що виходить із зон екструдера з температурою 120-140 °С. Для цього процесу розплав охолоджують і розподіляють його у вигляді стрічки із товщиною 1-1,5 мм, стискаючи його між двома циліндрами заданого діаметра, які обертаються в протилежних напрямках та охолоджуються холодною водою в середині корпусу (рис. 7.45).

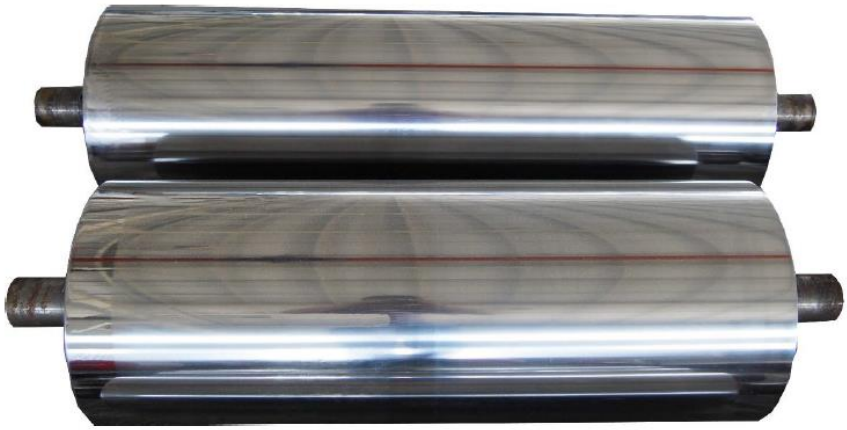


Рисунок 7.45 – Охолоджуючі циліндри розплаву порошкової фарби.

Схема розташування системи охолодження також може змінюватись залежно від системи вивантаження із зони екструдера. При нижньому вивантажуванні розплаву із зони екструдера, доцільно використовувати схему розташування охолоджувальних циліндрів, яку наведено на рис. 7.46, а. При цьому схему розміщення охолоджуючих циліндрів для переднього вивантажування розплаву із зони екструдера наведено на рис. 7.46, б.

а) б)

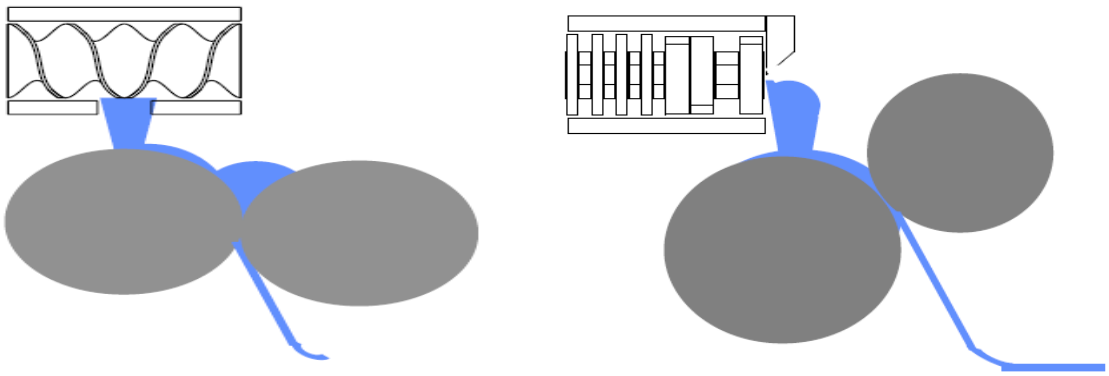


Рисунок 7.46 – Схеми розміщення охолоджуючих циліндрів.

Стрічка матеріалу, що виходить з охолоджуючих циліндрів, характеризуються температурою в межах 50-70 ºС. Далі стрічка переміщується по стрічковому конвеєрі повітряного охолодження, які можуть бути трьох типів:

1. ***Стрічковий конвеєр «Caterpillar»*** – це охолоджуючі стрічки, виготовлені з металевих блоків, з'єднаних один з одним рухомими з'єднаннями (рис. 7.47). Тут охолодження здійснюється за рахунок продувки повітрям за допомогою вентиляторів, що розміщуються над стрічкою матеріалу.

Рисунок 7.47 – Загальний вигляд стрічкового конвеєра «Caterpillar.

2. ***Стрічкові конвеєри з водяним охолодженням***. Нижче представлені дві стрічкові системи з водяним охолодженням (рис. 7.48).

Рисунок 7.48 – Стрічкові конвеєри з водяним охолодженням.

Негативним ефектом від використання стрічкових конвеєрів з водяним охолодженням є утворення конденсату на стрічці, що негативно може вплинути на якість порошкової фарби. Виникнення даного ефекту є найбільш поширене при виготовленні порошкової фарби в регіонах з високою температурою і вологістю повітря. Тому щоб уникнути цієї проблеми, температуру охолодження слід вибирати відповідно до місця, де буде встановлено обладнання, і максимальної точки роси в регіоні.

3. ***Компактні охолоджуючі системи.*** Вказані охолоджуючі системи ще називають охолоджуючими стрічками барабана. В більшості випадків дану систему охолодження використовують виробники, які обмежені площею цеху під виробництво порошкової фарби. Нижче представлена компактна охолоджуюча стрічка барабана (рис. 7.49).

Рисунок 7.49 – Компактна охолоджуюча система.

Схема охолодження з використанням компактної охолоджуючої системи зображено на рис. 7.49.

Основною проблемою при використанні вказаної системи охолодження, є можливе налипання продукту до стрічки, а також складне її очищення.

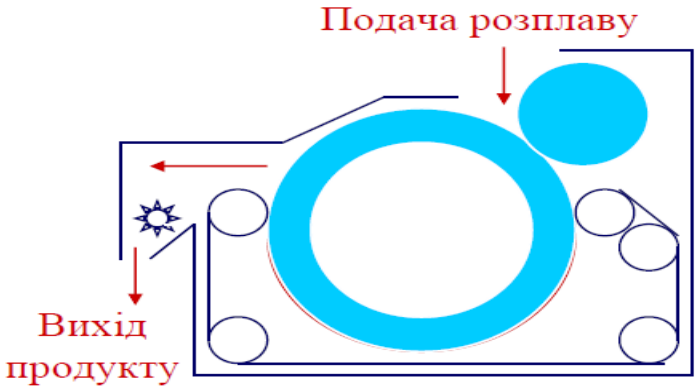


Рисунок 7.50. – Схема охолодження з використанням компактної системи.

7.6. Грубе подрібнення порошкової фарби.

Грубе подрібнення - це процес, що виконується в кінці охолодження стрічки продукту за рахунок використання спеціальної дробарки (рис. 7.51). Даний процес призначений для транспортування охолодженого матеріалу порошкової фарби в систему подрібнення і для забезпечення її ефективної роботи.

Рисунок 7.51 – Дробарка для грубого помелу матеріалу порошкової фарби.

Дробарка складається з двох обертових валів на поверхні яких розміщено подрібнювальні елементи (зубці), які обертаються в протилежних напрямках (рис. 7.52). Вал гарантує, що охолоджена стрічка продукту виходить з стрічкового конвеєра, розбивається, б'ючись по подрібнювальним зубцям валу. Стрічка продукту розбивається на частини або так звані «чіпси» з довжиною 1,0-2,5 см за допомогою спеціальних зубців.

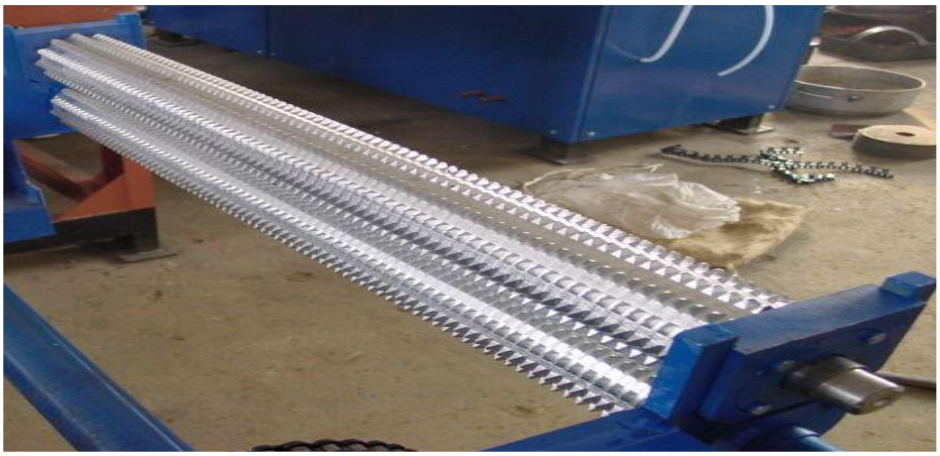


Рисунок 7.52 – Загальний вигляд валів із подрібнювальними елементами.

7.7. Процес помелу порошкової фарби.

Одним з найважливіших процесів при виготовленні порошкової фарби є процес помелу (рис. 7.53), який значною мірою впливає на формування технологічних властивостей порошкової фарби та фізико-механічні властивостей покриття. Тому даний процес, який безпосередньо впливає на якість покриття, вимагає знань та уваги. Оскільки весь процес відбувається у закритій системі, необхідно дуже добре знати будову та роботу обладнання системи, що використовується.

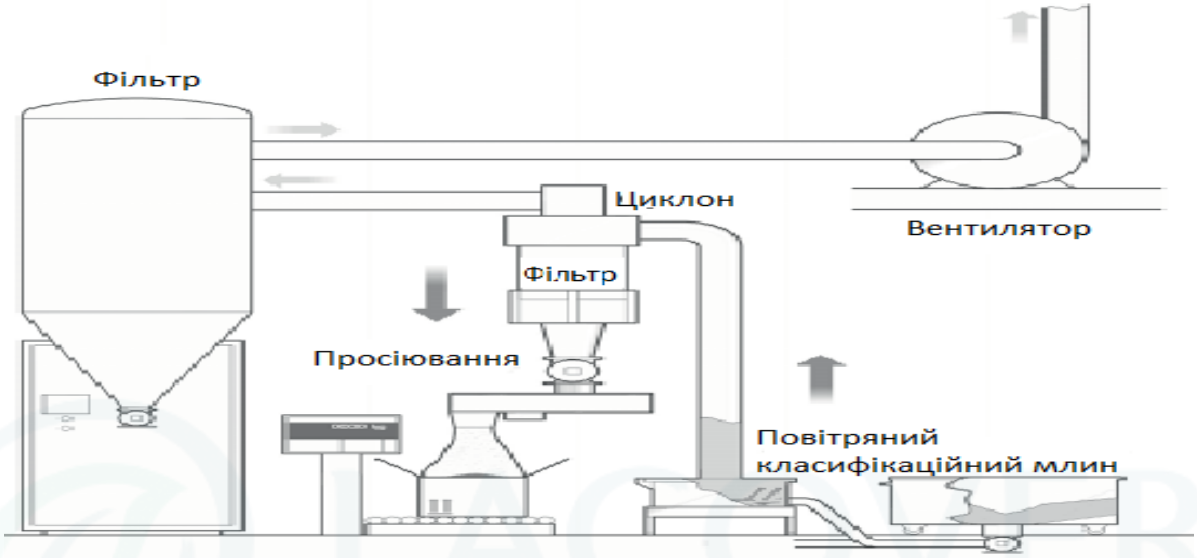


Рисунок 7.53 – Схема процесу помелу порошкової фарби.

Нижче наведено найбільш часто вживані типи помольних установок у галузі виробництва порошкових фарб.

Повітряний класифікаційний млин.

Повітряний класифікований млин (ПКМ) є найбільш часто використовуваним типом шліфувальних машин у промисловості порошкових покриттів. Хоча на ринку існує багато машин, більшість із них є копіями або імітаціями машини, виготовленої автором [329]. Цей млин є класичним ударним млином.

Процес подрібнення в млині здійснюється шляхом удару між штифтами або блоками, які розміщено на диску, і кожухом (футеровкою), що розміщується навколо зони подрібнення. Креслення млина в розрізі наведено на рис. 7.54.

На початкових етапах застосування класифікаційного млина, подача чіпсів здійснювалася за допомогою живильного шнека при подачі повітря тільки з нижньої частини обладнання. Цей метод вимагав досить високого підйому контейнера з чіпсами, щоб подати їх до камери подрібнення млина. В сучасних умовах виробництва чіпси подаються в камеру подрібнення

пневматично, регулюючи швидкість повітряного шлюзу за допомогою всмоктування з використанням рукава, відокремленого від повітряного каналу. Зменшення розміру чіпсів відбувається за рахунок удару частинок матеріалу об обертові шліфувальні поверхні та нерухомого кожуха. Повітря для охолодження, транспортування та класифікації, що втягується через млин вентилятором, захоплює матеріал який подається до обертового диска. Завдяки двом протилежним силам і різним масам частинок матеріалу в секції класифікації досягається поділ на грубу і дрібну фракції. Ті, що мають велику масу, відкидаються від диска під дією відцентрової сили. Відбраковані частинки повертаються в зону помелу. Дрібний матеріал переноситься з повітрям через класифікатор до вихідного патрубка. Якість помелу регулюється за допомогою швидкості диска та розміру штифтів (рис. 7.55). При цьому диск і сепаратор повинні обертатися в одному напрямку, інакше порушується відокремлення зерна, що унеможливлює отримання якісного подрібнення.

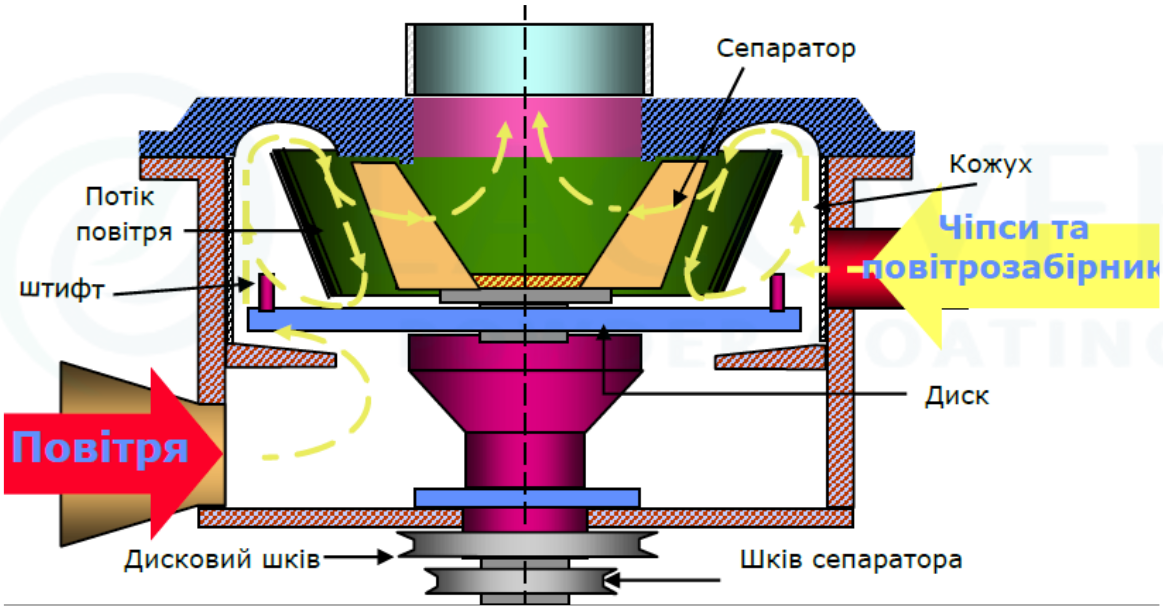


Рисунок 7.54 – Повітряний класифікаційний млин в розрізі.

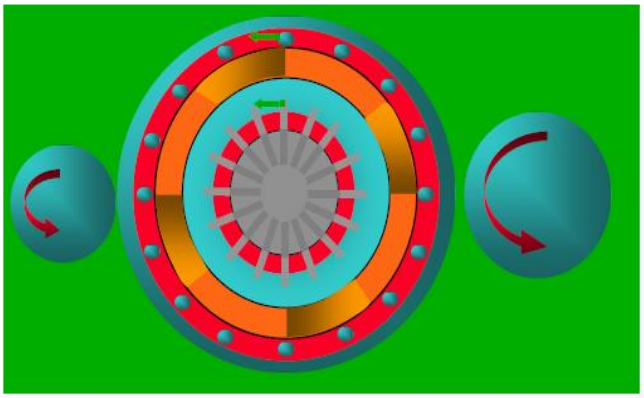


Рисунок 7.55 – Вид зверху диску та штифтів класифікаційного млина.

Конструкція сепараторів складається з диска та лопатей різного діаметра та кількості. Зовнішній діаметр конструкції сепаратору розширюється знизу нагору. Нижче наведено сепаратори різного діаметра та кількості лопатей (рис. 7.56). В оригінальних класифікаційних млинах кількість сепараторних лопатей кратна 12, наприклад 12, 24, 36 і 48.

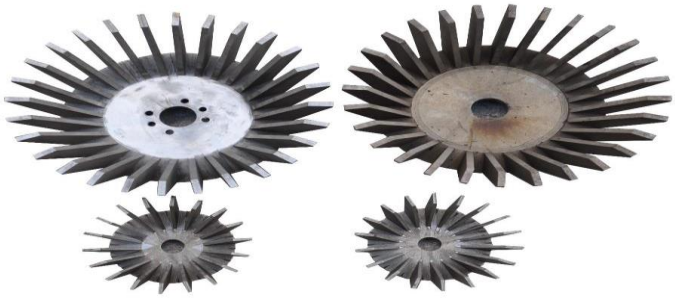


Рисунок 7.56 – Загальний вигляд сепараторів.

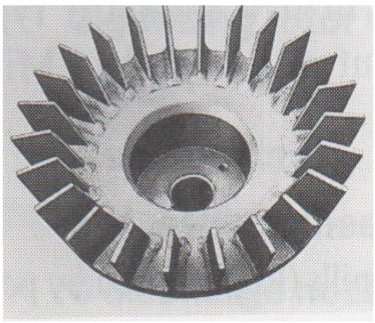
В загальному, лопаті які застосовуються можуть бути трьох довжин: короткі, середні та довгі (табл. 7.1)

Таблиця 7.1 – Характеристика лопатей

Тип млина	Розмір лопатей, мм		
	Короткі	Середні	Довгі
ПКМ 10/15	30	45	60
ПКМ 20/25	-	65	85
ПКМ 30/40	62	84	105
ПКМ 60/75	79	124	187

Нижче наведено короткі (рис. 7.57, а) та довгі лопаті сепаратора (рис. 7.57, б). У міру зменшення висоти лопаті швидкість повітря збільшуватиметься, а також збільшуватиметься діапазон гранулометричного складу. Для подрібнення зерна двигун сепаратора повинен обертатися швидше.

а)



б)

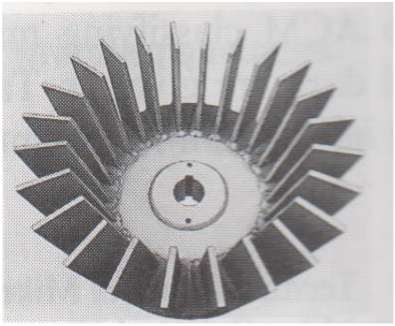


Рисунок 7.57 – Короткі (а) та довгі (б) лопаті сепараторів.

В якості подрібнювальних елементів ПКМ використовуються штифти (рис. 7.58), які виготовляються із стандартного зносостійкого металу. Проте останнім часом деякі виробники виготовляють штифти з керамічним покриттям штифти.

Рисунок 7.58 – Штифти ПКМ.

Наведені штифти фіксуються в заданій кількості на обертовий диск ПКМ залежно від його розміру.

Рисунок 7.58 – Візуальний вигляд обертового диску з штифтами ПКМ.

Наведені штифти фіксуються в заданій кількості на обертовий диск ПКМ залежно від його розміру.

Крім штифтових елементів, існують також блокові, які в основному використовуються для подрібнення абразивних порошкових матеріалів. Найкращим прикладом є однокомпонентне епоксидне покриття із затверджувачем. Даний тип покриття, переважно використовуються для покриття трубопроводів та в якості ґрунтувального шару фундаментних залізобетонних виробів. Лицьові грані цих блоків покриті зносостійким матеріалом.

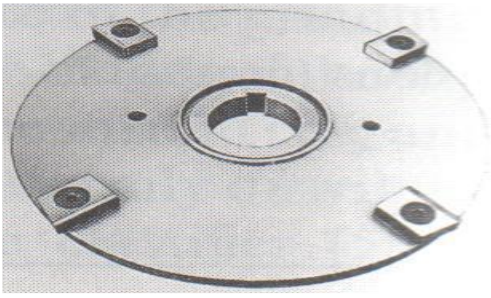


Рисунок 7.59 – Візуальний вигляд обертового диску з блоками подрібнення ПКМ.

В загальному, діаметри дисків зі штифтами і блоками в однієї і тієї ж ПКМ різні. Диски, у яких розташовані блоки, мають більший діаметр. Різниця відстані між штифтами та блоками до внутрішньої поверхні кожуха обладнання наведено на (рис. 7.60). Як видно, відстань від штифтів до внутрішньої поверхні кожуха становить приблизно 20 мм, в той час як при застосуванні блоків – 5 мм.

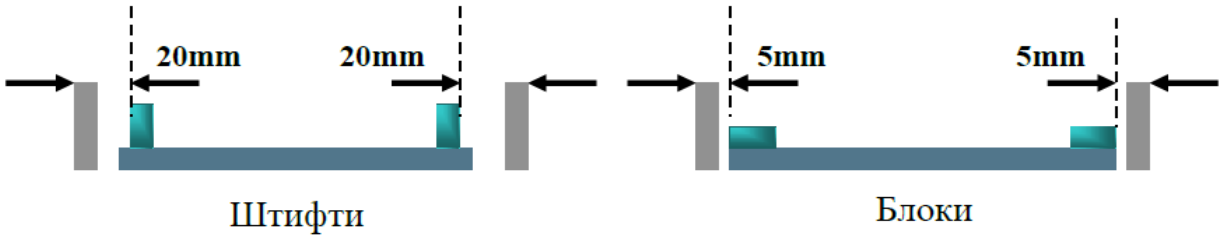


Рисунок 7.60 – Різниця відстані між штифтами та блоками до внутрішньої поверхні кожуха.

Ударний сепараційних млин.

Ударний сепараційний млин (УСМ) теоретично мало чим відрізняється від млинів ПКМ. Проте є деякі структурні зміни (рис. 7.61). Найбільш очевидною відмінністю від АСМ є те, що двигун сепаратора безпосередньо приводиться в дію двигуном над верхньою кришкою. Ще одна відмінність полягає в тому, що лопаті сепаратора прямокутні і вужчі, а на лопаті приварено кільце, що закриває лопаті.

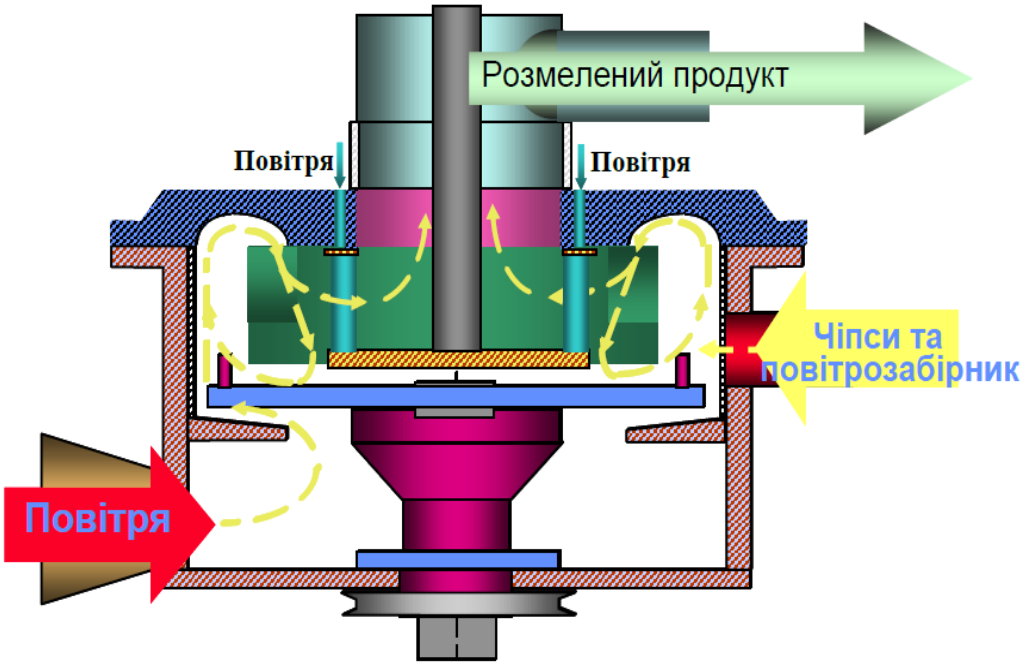


Рисунок 7.61 – Ударний сепараційний млин в розрізі.

Між кришкою та сепаратором створюється повітряна подушка за рахунок подачі повітря через сепаратор та повітропровід з лінією, відокремленою від повітрозабірника та повітроводу та розподільчих каналів, відкритих над кришкою. Метою цього є запобігання просоченню великих зерен фарби між сепаратором та кришкою з подальшим направленням їх на лопаті сепаратора.

Струминні млини.

У вищевказаних млинах основний механізм помелу передбачає контакт між частинами чіпсів, розмір яких необхідно зменшити, та подрібнювальним середовищем (штифтами, блоками стрижнями або дисками) і кожухом млина. В той час як струминні млини є системою, в якій частини чіпси піддаються помелу один об одного без використання подрібнювальних елементів. Технологія подрібнення заснована на методі взаємного зіткнення частин матеріалу на дуже високій швидкості. Отриманий таким чином розмір зерна фарби є досить малий, що становить від 15 до 35 мкм. В основному, вказаний вид млина застосовується переважно при отриманні порошкових покриттів низької товщини. Оскільки в цьому процесі для подрібнення використовується стиснене повітря, вартість помелу є дуже високою.

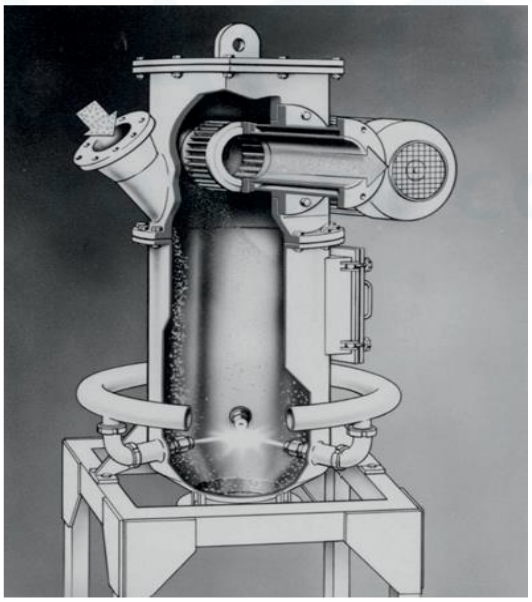


Рисунок 7.62 – Струминний млин в розрізі.

В якості подрібнювального газу переважно використовується стиснене повітря з температурою 20 °С і надлишковим тиском 6 бар, що забезпечує швидкість на виході із сопла близько 500 м/с.

7.8. Класифікація частин порошкової фарби за розміром.

Розмір частинок порошкової фарби є важливою характеристикою ефективності при нанесенні продукту.

Сучасне помольне обладнання зазвичай поставляється в комплекті з класифікатором. Продуктивність млина регулюється відповідно до потужності класифікатора та максимально допустимого розміру частинок. Однак використання помольного обладнання не забезпечують достатню класифікацію частинок, що в свою чергу потребує виконання додаткової стадії технологічного процесу.

Поділ частинок при помелі. Розмір частинок порошкового фарби є важливою характеристикою, як при їх нанесенні так і формуванні властивостей кінцевого продукту. Тому в подальшому наведено технологічні особливості отримання порошкових фарб при відсіюванні як мілких, так і крупних частин порошкової фарби та їх вплив на формування властивостей отриманого продукту.

7.8.1. Отримання порошкової фарби з ємності фільтрів.

У першій технологічній системі весь подрібнений матеріал для отримання порошкової фарби відбирається із резервуарів фільтра (рис. 7.63, а). Втрати при отриманні порошкової фарби у цій системі є дуже низькими. Проте, основним її недоліком є отримання низьких технологічних властивостей порошкових фарб та зниження якості готового продукту.

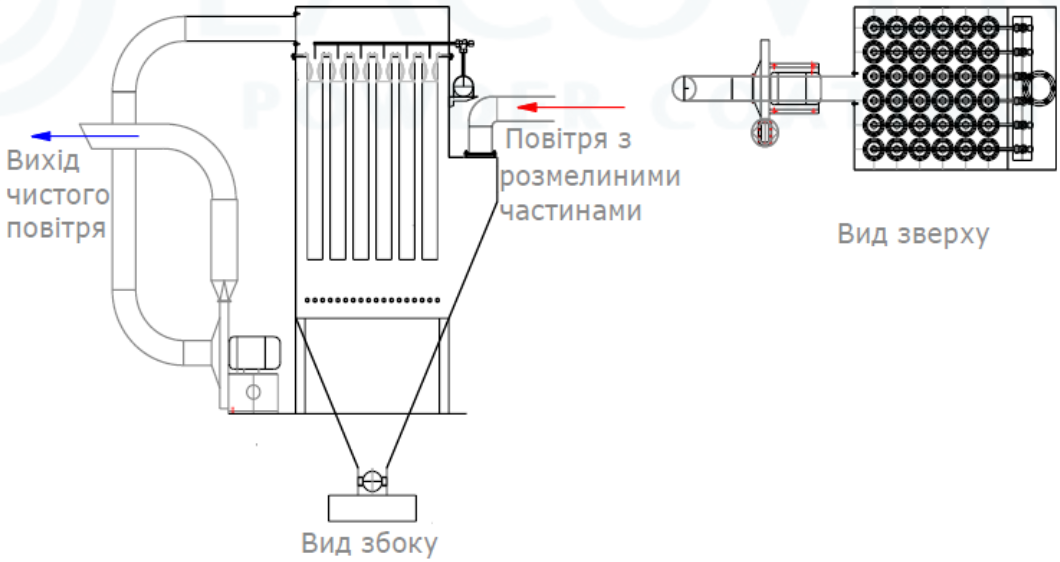


Рисунок 7.63, а – Вигляд системи забору фарби з ємності фільтрів.

В наведеній системі, повітря з розмеленими частинами, що всмоктується, проходить через рукавний фільтр, з подальшим уловлюванням частинок порошкової фарби на матеріалі рукава. Частинки, зібрані на рукаві, подаються стисненим повітрям через трубки Вентурі, з подальшим скиданням частин з

рукава фільтру в камеру за допомогою заданої кількості повітря. Тиск повітря знаходиться в межах 5…5,5 атм.

У той же час стан очищення фільтрів визначають шляхом вимірювання різниці тисків до та після фільтра. Якщо різниця тисків стає занадто великою, необхідно очистити поверхні фільтрів та внутрішню частину резервуара. Після очищення фільтрів необхідно повторно калібрувати вимірювач диференціального тиску і продовжити процес (рис. 7.63, б).

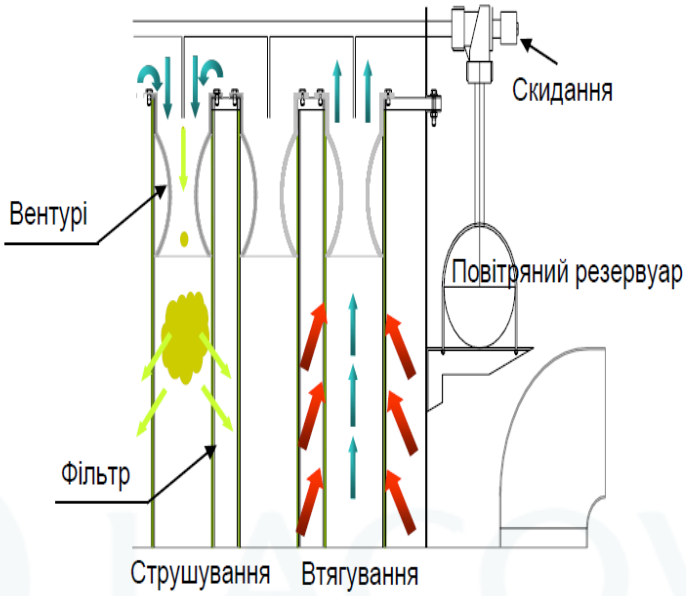


Рисунок 7.63, б –Детальна система забору фарби з ємності фільтрів в розрізі.

Рукавні фільтри розміщено на металевих каркасах в системі за допомогою фіксаторів для збереження їх форми під час втягування повітря з частинками порошку. Каркаси з рукавними фільтрами наведено на рис. 7.64.

Рисунок 7.64 – Каркаси з рукавними фільтрами.

На фінальній стадії, частини порошкової фарби, які осідають в камері після струшування рукавних фільтрів, потрапляють на лінію забору за допомогою поворотних розвантажувальних клапанів (рис. 7.65) або двох дискових затворів, що працюють один за одним.

Рисунок 7.65 – Розвантажувальні клапани.

7.8.2. Отримання порошкової фарби з циклону.

Дана система є найбільш традиційною в технології отримання порошкових фарб.

Циклонні конструкції можуть набувати різних форм, які формуються відповідно до брендів та підходів. Однак принцип однаковий у всіх циклонах – спосіб збирання частин порошкової фарби за рахунок прикладеної до зерен відцентрової сили. Принцип руху зерен в циклоні наведено на рис. 7.66.

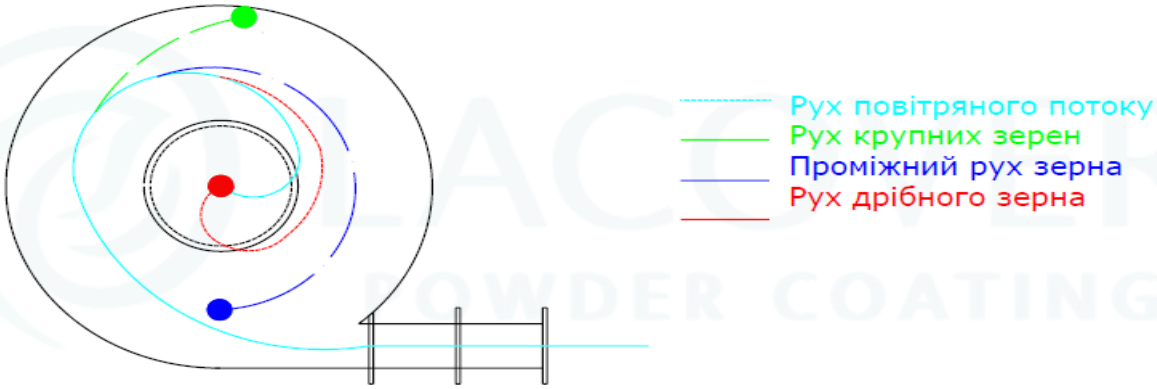


Рисунок 7.66 – Принцип руху зерен в циклоні.

Повітря, що надходить у камеру циліндра по дотичній до камери циклону, змушений рухатися по спіралі. При цьому великі зерна притягуються до стінки камери під дією відцентрових сил, що діють на них. У міру того, як зерна стають дрібнішими, вони прямують шляхом наближеним до повітряного потоку.

Отримана таким чином порошкова фарба з циклону має деякі переваги та недоліки порівняно з отриманням продукту з ємності, що фільтрує.

Переваги застосування циклону:

- Швидке очищення
- Відсутність забруднення волокнами з фільтрів
- Безперервний потік порошку, менш схильний до перепаду тиску
- Більш рівномірний розподіл зерна

- Не потрібна заміна фільтрів

Недоліки застосування циклону:

- Втрата адитивного матеріалу
- У міру збільшення частки дрібних зерен збільшуються втрати продукту.
- Неможливо контролювати втрати продукту під час роботи.

В загальному, вищезгадані переваги переважають недоліки. Разом з тим, можливе також використання подвійних циклонів, які переважно застосовують для отримання вищої якості продукту при зменшенні втрат під час його виготовленні. Переважно продукт, що зібраний з другого циклону, зберігається для повторного його застосування при виробництві нової партії порошкової фарби.

7.8.3. Отримання порошкової фарби із циклонного сепаратора.

Іншою розробкою в області виробництва порошкових фарб є збір продукту з циклонного сепаратора і збирання дрібних частин фарби за допомогою другого циклону при запобіганні витоку меншої кількості продукту в пилозбірник. Як було згадано вище, частини порошкової фарби, що взято з другого циклону можуть додаватись до преміксу під час отримання порошкової фарби, що знижує втрати на її виготовлення.

Завдяки використанню циклонного сепаратора забезпечується краще розділення частинок фарби за рахунок збільшення периферійних швидкостей подрібнених порошків, що надходять у сепаратор. Цей процес також називають процесом знепилювання.

На рис. 7.67 наведено порівняльних аналіз розміру частинок порошкової фарби, взятих різними методами збору продукту. Показано, що використання системи циклонного сепаратора сприяє отриманню порошкової фарби з найменшим вмістом дрібної фракції порошку. Нижче розглянуто різні типи систем циклонного сепаратора.

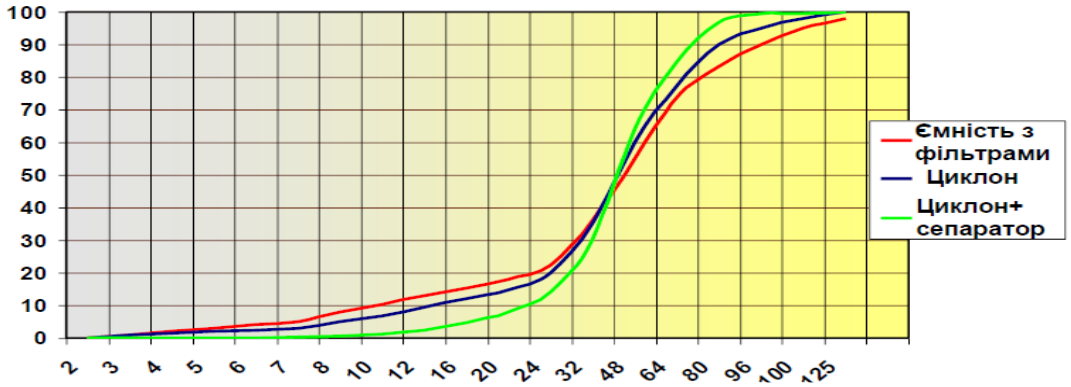


Рисунок 7.67 – Порівняльний аналіз розміру частин порошкової фарби взятих різними методами.

Циклонні сепаратори першого покоління. В даному поколінні циклонних сепараторів впускний отвір для вторинного повітря розміщено в конічній частині циклону біля його дна з кутом дев'яносто градусів до центру (рис. 7.68). Відразу під сепаратором знаходиться лоток, а під ним усічений конус і труба, прикріплена до нього. Ця трубка закінчується усіченим конусом.

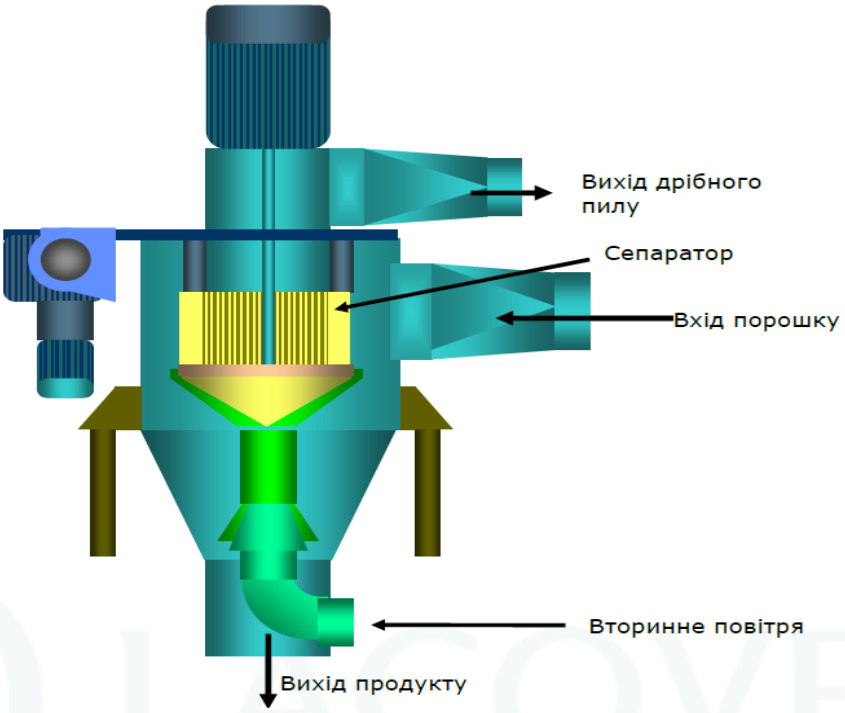


Рисунок 7.68 – Циклонний сепаратор першого покоління в розрізі.

Трубка із входом вторинного повітря закінчується конусом так, що він входить у конус, що йде зверху, а між цим конусом і коліном поміщаються наконечники, з метою регулювання висоти між конусами (рис. 7.69). Зменшення відстані між конусами сприяє витягуванню дрібних частинок порошкової фарби, що проходять між стінкою конічного циклону та верхнім конусом вторинного повітря за допомогою ефекту Вентурі, та дозволяє їм рухатися назад до сепаратора.

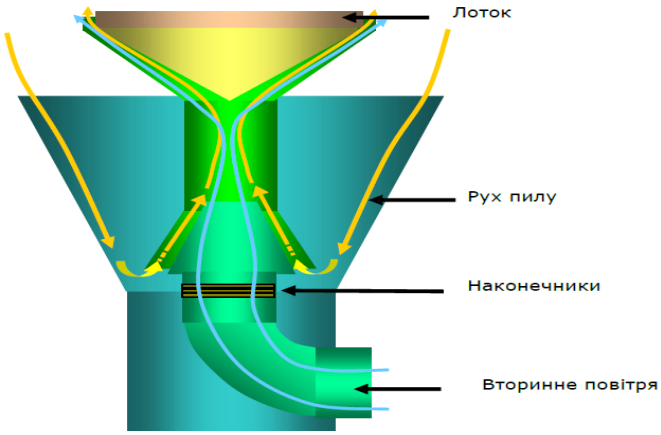


Рисунок 7.69 – Розріз лотка циклонного сепаратору.

Циклонні сепаратори другого покоління. Циклонні сепаратори другого покоління - це конструкція, яка посприяла полегшенню проблеми очищення та скидання частинок порошкової фарби з циклонного сепаратора.

Покращенням в даному сепараторі вважається використання системи перехідного конуса (на відміну від першого сепаратору - система всмоктування за допомогою подвійного конуса), ефективність якого полягає в тому, що вторинне повітря, що всмоктується знизу, на високій швидкості стикається з пиловою сумішшю, в результаті чого вторинне повітря рухається у протилежному напрямку а дрібні частинки рухаються вгору до перехідної зони сепаратору. Це підвищує якість фракціонування порошкової фарби при мінімізації застосування додаткових деталей сепаратора.

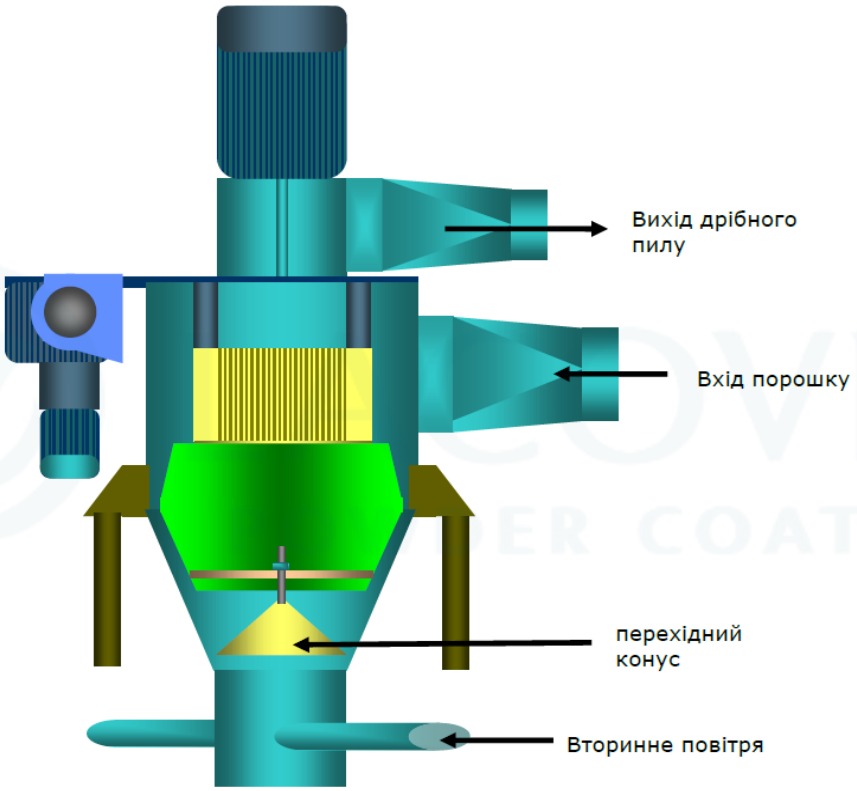


Рисунок 7.70 – Циклонний сепаратор другого покоління в розрізі.

Вторинний повітряний потік, проходячи навколо звужуючого конуса, направляє дрібні частинки вгору через направляючу оболонку всередині циклону до сепаратора рис. 7.71. Із зустрічного пилового потоку, частинки, що вилітають із області сепаратора, рухаються вниз з великою окружною швидкістю поблизу внутрішньої стінки. Частинки, які рухаються до вихідного отвору, знову стикаються з тангенціальним вторинним потоком повітря, де відбувається часткове захоплення цим потоком мілких частинок.

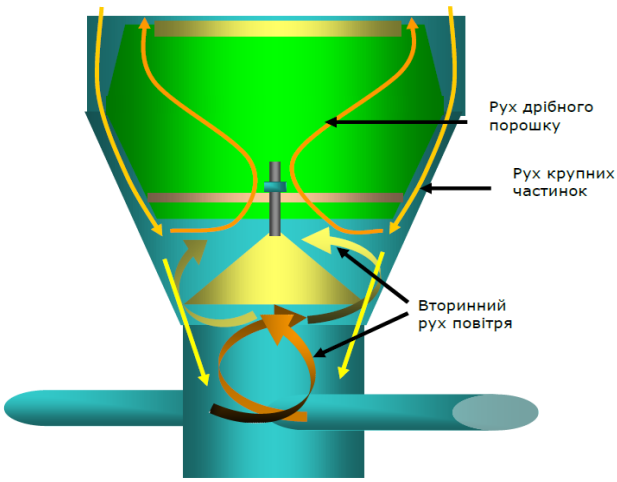


Рисунок 7.71 – Напрям руху повітря та порошку в циклонному сепараторі.

Циклонні сепаратори третього покоління. Основною особливістю циклонних сепараторах третього покоління є застосування всередині циклону з’єднувального кільця, яке розміщена в такий спосіб, що змінює область транспортування порошку (рис. 7.72). Ця частина зменшує або розширює зону транспортування порошку, з можливістю її регулювання в трьох положеннях вгору і вниз за допомогою трьох наборів штифтів, з'єднаних з корпусом циклону.

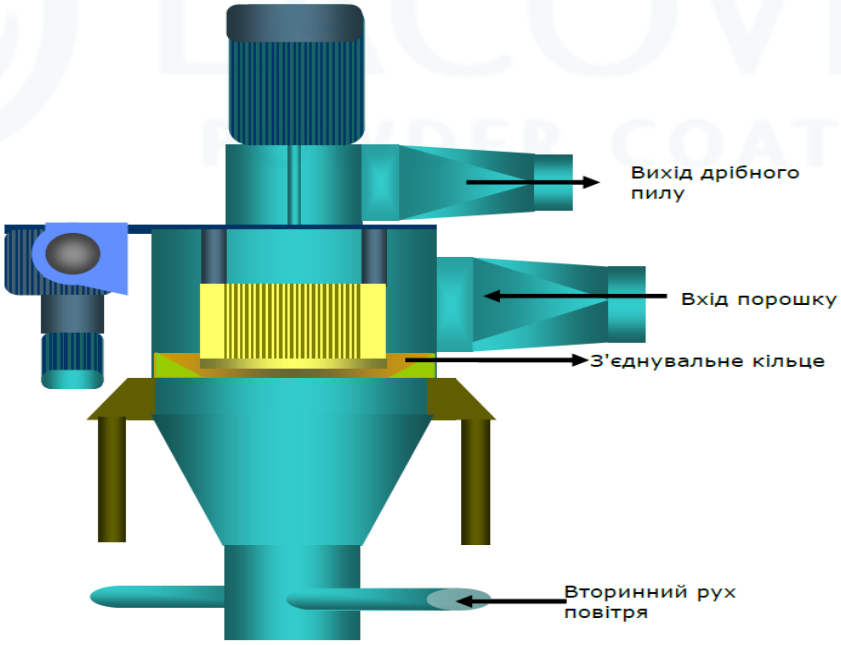


Рисунок 7.72 – Циклонний сепаратор третього покоління в розрізі.

В даній системі процес поділу частин порошку наведено на рис. 7.73. Суміш повітря та частини порошку після потрапляння в циклон, направляються до сепаратора та з’єднувального кільця. Проходячи між з’єднувальним кільцем та основою сепаратора, дрібні частинки стикаються з

вторинним повітрям і повертаються до сепаратора, зменшуючи свою периферійну швидкість. Разом з тим, дрібні частинки, що вилетіли з цього простору, уловлюються потоком вторинного повітря і прямують назад у сепаратор.

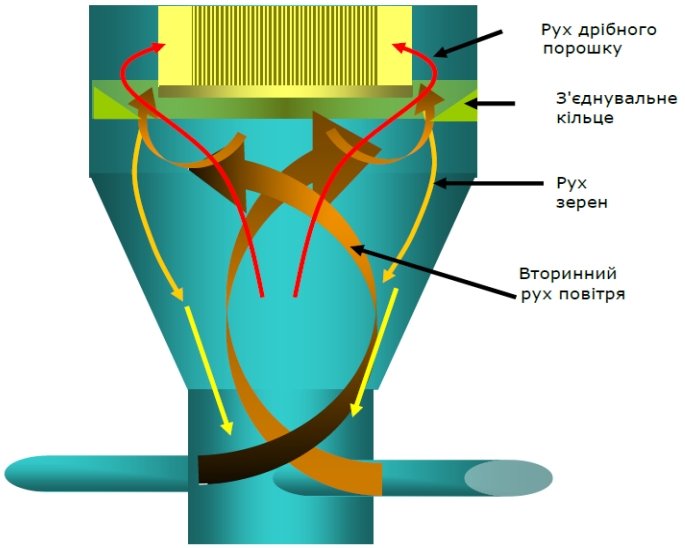


Рисунок 7.73 – Напрям руху повітря та порошку в циклонному сепараторі.

Особливістю циклонного сепаратора третього покоління є також зменшення периферійної швидкості порошкоподібної повітряної суміші, яка рухається з дотичним паралельним вхідним отвором, що сприяє збільшенню кількості відділення дрібної фракції із порошкоподібної суміші за рахунок зменшення діаметра з'єднувального кільця.

Циклонні сепаратори третього покоління стали найбільш вживаним обладнання в технології отримання порошкової фарби завдяки простоті використання та очищення обладнання, а також мінмімізації втрат при отриманні продукту по аналогії із циклонним сепаратором другого покоління.

Разом з тим циклонні сепаратори третього покоління можна використовувати як для знепилювання, так і для сепарації грубого зерна. Даний режим роботи можна використовувати для отримання тонкоплівкових покриттів. Однак було помічено, що в досліджуваних таким чином системах споживається багато енергії, і ця енергія викликає попереднє затвердіння порошкового покриття. Тому для такого роду робіт необхідно створити кріогенне середовище.

7.9. Фінальне фракціонування порошкової фарби. Відсіювання.

В попередньому розділі описано технологічні процеси, що використовуються для розділення дрібних частинок порошкової фарби. Проте

контроль розміру для виявлення наявності грубого зерна порошкової фарби, є досить важливим для отримання якісного продукту.

Для контролю розміру крупних частин порошкової фарби використовуються різні системи сит, які наведено нижче.

Ротаційні (відцентровані) сита

Ротаційні сита є однією з найбільш використовуваних ситових систем при фракціонуванні порошкової фарби рис. 7.74.

Рисунок 7.74 – Загальний вигляд ротаційного сита.

Частинки порошку, що вивантажуються із помольної системи контрольованим чином, направляються в тканинне сито за допомогою шнека, що подає (рис. 7.75). Оберти шнеку, надають частинкам порошку відцентровий ефект з подальшим направленням зерен на натягнуту сітку сита, яка піддається частковій вібрації. Якщо зерна менше розміру зазору сита, вони проходять через ситове полотно на пакування. Однак якщо зерна більше розміру зазору сита, вони проходять через камеру просіювання на повторний помел.

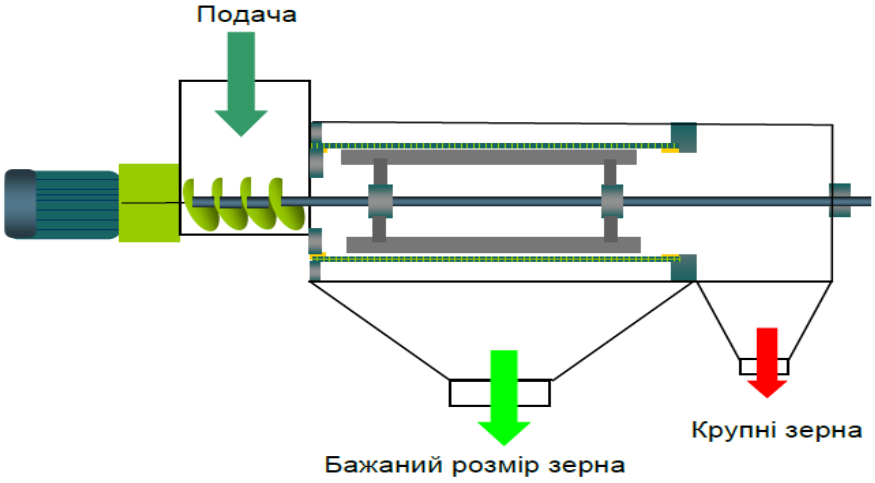


Рисунок 7.75 – Ротаційне сито в розрізі.

Важливим критерієм є регулювання та якість натягу тканинного ситового полотна. Пори тканинного полотна, які не перебувають у належному натягу, за короткий проміжок часу можуть забитися, що не забезпечить ефективне просіювання порошку. При цьому ситове полотно з потрібним натягом полегшує просіювання порошку і запобігає закупорці пір.

Дані сита, зіткані переважно з поліефірного матеріалу, що підходить для використання в цій системі. Основною проблемою застосування тканинних сит є їх досить швидке ослаблення та обрив через знос ниток ситової тканини, що провокує можливе потрапляння волокон сит та крупних частин порошкової фарби на пакування продукції.

З цієї причини система сит повинна ретельно контролюватись під час фракціонування порошкової фарби, для виявлення проколів сита, якості натягування полотна, та наявності крупної фракції у готовому продукті.

Незважаючи на наявність металевих сит на ринку, вони не використовуються у даній системі фракціонування. Через те, що металеві ситові полотна не піддаються ефективній вібрації, що провокує їх досить швидке закупорювання.

Вібросита.

Вібраційні сита на відміну від відцентрованих сит займають більше виробничого місця (рис. 7.76). Однак їх продуктивність є набагато вищими порівняно з відцентрованими.

Рисунок 7.76 – Загальний вигляд вібросита

Разом з тим, використання вібросит потребує спеціальної системи очищення, яка може виконуватись наступними трьома способами: очищення кільцями; очищення повітрям; ультразвукова система очищення.

Нижче наведено розвантажувальний бункер системи вібросита (рис. 7.77, а) з системою очищення кільцями (рис. 7.77, б). На рис. 7.78. наведено розміщення металевого сита та шківа.

а) б)

Рисунок 7.77 – Розвантажувальний бункер системи вібросита (а) та система очищення кільцями (б).

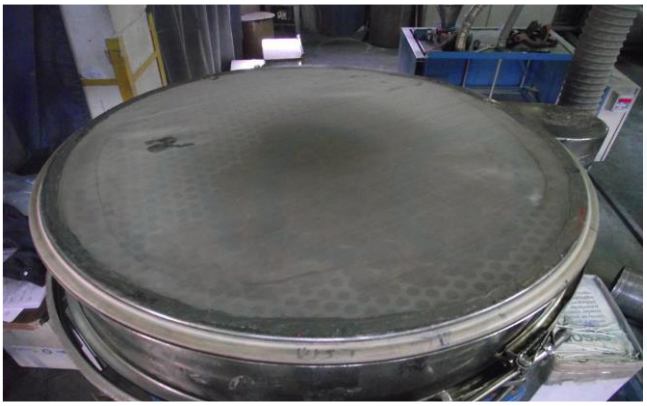


Рисунок 7.78 – Розміщення металевого сита.

Наступним способом очищення є продування повітрям, яке виконується під ситом за допомогою важелів, що обертаються. Нижче наведено зображення повітряної системи (рис. 7.79).

Рисунок 7.79 – Візуальний вигляд повітряної системи очищення.

Найбільш ефективною при застосуванні вібросит для отримання порошкової фарби є система ультразвукового очищення. В системі використовується генератор ультразвуку, що наведено нижче (рис. 7.80, а), датчик якого фіксується до ситового шківа (рис. 7.80, б).

а) б)

Рисунок 7.80 – Генератор ультразвуку (а) та ситовий шків (б).

Нижче наведено зображення системи в цілому (рис. 7.81). При цьому слід бути обережними при використанні ультразвукової системи очищення, у зв'язку з тим, що занадто висока енергія вібрації може призвести до того, що частинки порошку будуть розм'якшуватись і навіть злипатися.

Рисунок 7.80 – Загальний вигляд вібросита із ультразвуковою системою очищення.

7.10. Пакування порошкової фарби

Фінальною частиною виробничого етапу є пакування. Зазвичай, розміщення коробки, встановлення поліетиленового пакета всередині коробки, закриття поліетиленового пакета та коробки є ручним процесом.

Тому, найпоширенішого застосування набула система автоматичного зважування та ручного розміщення ящиків та мішків з подальшим їх закриттям, як показано нижче (рис. 7.81).

Рисунок 7.81 – Загальний вигляд виробничої системи з пакування.

У цій системі оператор підносить упаковані ящики під автоматизовану зону наповнення з подальшим контролем заповнення. Коли наповнення закінчено, він штовхає заповнену коробку вперед і розміщує нову коробку на її місці та виконує процес зав'язування мішків усередині заповнених коробок, закриває коробки. Через задані інтервали часу відбираються зразки фарби із заповнених коробок для контролю якості готового продукту.

Інша система пакування, яка може наповнювати та пакувати більше ніж одну коробку наведено нижче (рис. 7.82). У цій системі коробки розміщуються на приводному ремені. Коли система працює, одна із підготовлених коробок за допомогою важеля переміщується до секції зважування. Система, яка фіксує, що коробка встановлена на своє місце, активує пневматичну систему для наповнення – відкриває дросельну заслінку та автоматично наповнює її. Далі заповнена коробка переміщується до похилого несучого конвеєра за допомогою важеля та вільно рухається до кінця конвеєра.

Рисунок 7.82 – Система пакування.

У вказаній системі пакування цього типу можливо збільшити зони подачі і наповнення коробок відповідно до ефективності лінії. Для цього, подовжують секції подачі порожніх ящиків і повних коробок, а також трохи підвищуючи секцію наповнення. При цьому система провокую збільшення інтервалу контролю.

ГЛАВА 8
КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ ПОРОШКОВИХ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ

В даному розділі описано методи випробування порошкових фарб та покриттів на її основі, які поділено на контроль якості основних властивостей порошкових фарб під час їх виробництва та додатковий контроль якості продукту.

Контроль якості при виробництві - це процес, який проходить паралельно з виробничим процесом і контролем основних властивостей виробленого продукту і, якщо потрібно, корекцією факторів, що впливають на виробництво. Контролю якості переважно виконують у відповідності до стандартних нормативних документів (ДСТУ ISO, ASTM та BS), але деякі методи випробування не мають нормативів та не є обов'язковими, проте їх доцільно описати в цьому розділі, оскільки вони, як правило, призначені для запобігання майбутніх проблем з якістю продукту.

8.1. Контроль кольору.

Контроль за кольором - це досить трудомісткий процес, особливо у новостворених рецептах, а також при зміні джерел сировини і партій. В основному контроль кольору визначається за двома методами: перший - це візуальна перевірка кольору; другий метод - перевірка за допомогою спектроскопії.

8.1.1. Візуальний контроль кольору.

Метою цієї перевірки є візуальне визначення різниці кольорів між стандартною кольоровою панеллю та тестовою панеллю при різних джерелах світла у відповідності до ДСТУ ISO 3668: 2015 «Фарби та лаки. Візуальне порівняння кольору фарб».

Інструменти та матеріали. Для визначення різниці кольорів між стандартною кольоровою панеллю та тестовою панеллю при різних джерелах світла використовується кольорова шафа (рис. 8.1) відповідно до ASTM 1729, стандартна панель товщиною покриття не менше 60 мкм, еталонні картки Ral classic 840 або NCS (рис. 8.2).

Камера порівняння кольорів представляє собою пристрій, у якому не проникає стороннє світло ззовні. Пристрій висвітлюється джерелом зі спектральним розподілом енергії, падаючої на випробуваний зразок, приблизно рівним розподілом стандартизованих джерел світла відповідно до Міжнародної комісії по освітленості (МКО). Рівень освітленості в камері порівняння кольору повинен бути від 1000 до 4000 лк, при цьому значення, що

наближаються до верхньої межі, слід використовувати для темних кольорів. Використання джерела світла з відмінним спектральним розподілом має бути вказано або узгоджено між зацікавленими сторонами.

Внутрішня поверхня камери загального призначення повинна бути пофарбована в нейтральний сірий матовий колір з коефіцієнтом відбиття близько 15 % (наприклад, еталони кольорів системи Манселла N 4 і 5). Однак при порівнянні, в основному, світлих і близьких до білого кольорів внутрішня частина камери може бути забарвлена в такий колір, щоб коефіцієнт відображення дорівнював 30 % або вище (наприклад, еталон Манселла N 6) для забезпечення більш низького відмінності в яскравості з досліджуваним кольором.

Рисунок 8.1 – Кольорова шафа

а) б)

Рисунок 8.2 – Еталонні картки: а) Ral classic 840; б) NCS

Методика випробування.

Випробовувані зразки і еталони порівняння кольору повинні бути плоскими, розміром не менше 120х50 мм. Субстратом для випробовуваних

зразків покриттів можуть служити біла жерсть, твердий алюміній, сталь або скло.

Пластинки готують у відповідності до ДСТУ ISO 3668: 2015. Покриття наносять узгодженим або детально викладеним методом, так як метод нанесення і товщина покриття можуть в значній мірі вплинути на колір зразка.

Перед випробуванням зразки досліджуваних покриттів, витримують в нормальних атмосферних умовах (Т - 20±2 °С, W - 50±5 %) не менше 16 год при вільній циркуляції повітря, виключаючи можливість потрапляння прямих сонячних променів. Товщину досліджуваного покриття визначають в мікрометрів згідно нормативних документів.

Потрібне джерело світла кольорової шафи включається за допомогою перемикача на панелі. Пластинки зразків кольорів та стандартні картки, що підлягають порівнянню, піддають візуальній перевірці в одній площині, на відстані принаймні 60 см від ока та під кутом приблизно 60 ° між оком та кольоровою площиною, щоб не перекривати одна одну.

Результати спостережень визначаються кольоровим простором як червоніший, жовтіший, синіший, зеленіший, світліший і темніший. Колір оцінюється методом візуального порівняння кольору стандартних пластин та еталонних карток при різних джерел кольорів. Якщо колір сильно відхиляється при різному освітленні, значить є метамерія, тому використовувані пігменти в рецептурі порошкової фарби необхідно змінювати. Якщо колірна корекція виконується в новому кольорі або продукті, рекомендується додати пігмент, який буде слідувати цьому напрямку в рецепті кольору, в залежності від того, який напрямок потрібно.

Картки стандартних кольорів дійсні до закінчення терміну придатності, який вказано на них. Ці картки не використовуються після закінчення терміну придатності. Під час їх використання не можна торкатися пофарбованих поверхонь еталонних кольорових стандартів і, якщо це не можливо, слід використовувати м’яку бавовняну тканину для їх протирання.

Стандартні панелі, вироблені виробником, повинні бути оновлені протягом одного року і зберігатись у прохолодному, вільному від сонця середовищі, та уникати їхнього тертя.

8.1.2. Контроль кольору за допомогою спектроскопії.

Метою цієї перевірки є визначення різниці кольорів між еталонної кольоровою карткою та тестовою панеллю покриття за допомогою методу кількісної спектроскопічної оцінки колірних відмінностей у відповідності до ISO 7724-3:1984. «Paints and varnishes — Colorimetry — Part 3: Calculation of colour differences».

Окрім випробування покриття, ці вимірювання також можна проводити під час контролю сировини (смоли, наповнювачів), зокрема пігментів. Якщо колір вхідної смоли та наповнювачів сильно відрізняється від попередніх партій, досліджується, чи впливають ці матеріали на колір покриття. Особливо для пігментів, цей тест проводиться, коли виробник повідомляє про будь-яку різницю в кольоровій стабільності пігменту, або коли спостерігається різниця кольорів при використанні інших партій пігменту. Відповідно до результату випробування, вносяться зміни до складу порошкових фарб, для отримання необхідного кольорового спектру покриття.

Одиниця вимірювання різниці кольорів за допомогою спектрофотометра (рис. 8.3) визначається у кольоровому просторі (CieLab):

$$dE = f\ (dL,\ da,\ db)$$

де, dL = світло / темрява, da = червоний (позитивний [+]) / зелений (негативний [-]), db = жовтий (позитивний [+]) / синій (негативний [-]).

Рисунок 8.3 – Спектрофотометр із комп’ютерним забезпеченням

У спектрофотометрі використовується двопроменева оптична схема. За допомогою інтегруючої сфери реалізована геометрія освітлення / спостереження (D / S). Як джерело освітлення використовується імпульсна ксенонова лампа. Джерело світла відповідає джерелам освітлення типу D 65 (відповідно до рекомендацій МКО). В приладі використовуються наступні апертури для вимірювання коефіцієнта відбиття: LAV, SAV, USAV, MAV, XUSAV. Передбачена функція автоматичного розпізнавання використовуваної апертури. Є функція ультрафіолетової авто-калібрування для вимірювання флуоресцентних зразків з загороджувальним УФ фільтром (400 нм, 420 нм, 460 нм).

Геометрія сфери спектрофотометра дозволяє вимірювати колір як плоских, так і текстурованих зразків. Визначення блиску дозволяє визначити блиск зразка, щоб забезпечити ідеальне формулювання кольору.

Спектрофотометр працює з комп'ютером і спеціалізованим програмним забезпеченням для отримання результатів випробування та можливості моделювання необхідного кольору покриття згідно зразка пластин. Основні технічні характеристики спектрофотометра наведено в таблиці 8.1.

Таблиця 8.1 – Основні технічні характеристики спектрофотометра

Геометрія освітлення / спостереження:	D/8◦
Спектральний діапазон, нм:	360 - 700
Діапазон вимірювань : координат кольору	X = 2,5 109,0; Y = l, 4 - 98,0; Z = 1,7-118,1; x = 0,004 - 0,734 y- 0,005 - 0,834
Межа допустимого значення абсолютної похибки вимірювання координат кольору	AX = AY = AZ = 1,0
Габаритні розміри, мм, не більше (Висота х ширина х довжина (включаючи тримач для зразків))	325 х 312х471
Маса, кг, не більше	15
Робочі умови використання: - температура навколишнього середовища, °С, відносна вологість, %	5-40 °С, відносна вологість 85 %

Різниця кольорів виражається через значення dE відповідно до CieLab. Прийняте значення dE для кожного покриття вказано у стандартній формі продукту для цього покриття. Якщо візуальний огляд кольору не відповідає результату вимірювання за допомогою спектрофотометра, візуальний огляд береться за основу.

8.2. Контроль якості поверхні.

Метою цієї перевірки є спостереження можливих дефектів на поверхні порошкового покриття, при рекомендованій товщині нанесення.

Не існує національного чи міжнародного нормативного документу, який би визначав цей метод.

Показниками контролю якості поверхні, які слід розглянути та перевірити, є: товщина покриття, зазначеної в специфікації, візуальна різниця в кольорів порівняно зі стандартною панеллю (див. розділ 9.1.1.), ефект «апельсинової кірки», засміченість на поверхні покриття, утворення кратерів (ям), голчасті отвори за рахунок виходу газу з поверхні, помутніння покриття та збільшення його блиску.

Оцінка якості поверхні покриття проводиться шляхом порівняння з еталонними панелями, що визначають кожен з критеріїв якості, або з випробувальною панеллю першого затвердженого зразка отриманого покриття. Можуть також використовуватись довідкові панелі, що визначають

нижню і верхню межу дефекту на покритті. У зв'язку з цим оцінка проводиться відповідно до специфікацій продукції, особливо з урахуванням запитів споживачів.

Ефект «апельсинової кірки». Апельсиновою кіркою називають брижі на поверхні плівки, що нагадують зовнішній вигляд апельсинової шкірки. Контроль апельсинового ефекту на поверхні покриття здійснюється шляхом візуального порівняння його з підготовленими еталонними панелями. У цьому огляді особливу увагу слід приділити товщині плівки, яка є найважливішим фактором.

Контроль засміченості покриття. Утворення засміченості на поверхні плівки, можуть бути спричинені затверділими перед випаленням або нерозплавленими частинками фарби, пухом, частинками пилу, частинками металу, або неідентифіковані домішки, що викликають виступи на поверхні плівки.

На контрольованій поверхні покриття також можуть бути домішки, крім визначених вище "засміченостей", які можуть спричинити такий самий дефект поверхні. Це можуть бути частинки ворсу, іржа, лупа або частинки фарби іншого покриття (забруднення кольором). Тому поверхневі дефекти, які створюють виступи на поверхні, ефективно досліджувати під стереомікроскопом, щоб зробити правильне визначення, оскільки заходи, які слід вжити, можуть бути різними згідно з визначенням.

Контроль засміченості здійснюється за допомогою панелей з товщиною покриття від 40 до 60 мкм. Порівняння засміченості проводиться з еталонними панелями, на яких перераховані вищевказані засміченості різних концентрації (від меншого до більшого) на поверхні покриття. Якщо панель зразку покриття ідентична для більшості еталонних панелей, це реєструється із наведенням в технічних характеристиках продукту.

У ситуаціях, коли поверхневі дефекти, спричинені змішуванням іншого покриття, пилу, ворсу та подібних домішок з навколишнього середовища, важко помітити на тестових панелях невеликого типорозміру (особливо випадків, коли їх мало і їх швидкість розповсюдження на широкій поверхні, рекомендується виконувати контроль засміченості покриття за допомогою великої панелі, один раз на виготовлену партію товару.

Наявність кратерів/отворів. Невеликі поглиблення на плівці, подібні до тих, що знаходяться на місячній поверхні, називаються отворами, які спричинені виділенням газів і нагадують ефект голки, що стирчить із поверхні. Ризик появи точкових отворів прямо пропорційний товщині плівки. Якщо товщина плівки порошкового покриття перевищує зазначену межу

специфікації, ризик утворення отворів є високим, оскільки гази не можуть належним чином виходити в момент плавлення.

При візуальному огляді перевіряється, чи немає на поверхні покриття кратерів та отворів. Вирішальним фактором тут є розмір та частота їх повторюваності на покритті, відповідно до еталонних панелей. При цьому масштабування від меншого до більшого не існує, як це має місце при контролі засміченості покриття.

Мерехтіння. Цей поверхневий дефект нагадує велику кількість крихітних отворів, які подібні до частинок пилу, інтенсивно розкиданих по поверхні покриття. Даний ефект може відбуватись внаслідок поганої дисперсії порошкової системи (смола не ефективно змочує пігменти та наповнювачі під час екструзії - повністю не обволікаючи кожну частинку) або при забрудненні порошкової системи попереднім порошковим покриттям під час її виготовлення, що і викликає несумісність систем. Даний ефект надає мерехтливий вигляд покриттю завдяки різниці тонів, спричиненій деформацією поверхні, яку він створює.

Бажано, щоб на поверхні не було мерехтіння. Цей контроль не застосовується для покривів зі зморшками, грудками, молотком та сухими сумішами та напівфабрикатів.

Помутніння покриття. Контроль помутніння проводиться лише для глянцевих покриттів. Матовий ефект, який видно в момент порівняння із заданою еталонною панеллю на глянцевій поверхні, називається тьмяністю, який є небажаним дефектом на глянцевій поверхні покриття та може виникати через недотримання рекомендованого режиму затвердження або несумісністю між собою порошкових систем.

Контроль помутніння повинен проводитися при звичайному кімнатному освітленні (люмінесцентні лампи розжарювання). Під час перевірки не слід тримати поверхню панелі покриття особливо до світла.

При звичайному вимірюванні блиску (при 60◦), проведеному за допомогою блискоміру, важко виміряти помутніння покриття. Тому його переважно виявляють за допомогою візуального огляду покриття. Потрібна особлива увага для візуального виявлення помутніння покриття на невеликій за розміром контрольній панелі, особливо у білих глянцевих покриттях на основі поліефіру. Також слід дотримуватись рекомендованої товщини плівки згідно зазначеної специфікації.

8.3. Контроль блиску покриття.

Метою даного випробування є вимірювання блиску покриттів із застосуванням трьох варіантів геометрії у відповідності до ДСТУ ISO

2813:2015 «Фарби та лаки. Визначення блиску під кутом 20°, 60° І 85°». Даний метод є основним для всіх лакофарбових покриттів, проте не застосовується для текстурованих поверхонь. Кут 60° є найбільш широко використовуваним кутом для вимірювання блиску у галузі порошкового покриття. Це первинна перевірка з контролю якості покриття.

Принцип вимірювання блиску базується на вимірюванні світла, відбитого у певному напрямку. У цьому сенсі його інтенсивність вимірюється в певному кутовому полі навколо кута відбиття. Інтенсивність відбитого світла залежить від матеріалу поверхні і кута падіння. Відповідно, на поверхнях з покриттям при збільшенні кута падіння відбивається більше світла. Решта світла заломлюється на межі розподілу повітря/покриття з розсіюванням та/або поглинанням всередині покриття.

Значення блиску залежать не від інтенсивності падаючого світла, а від відбивної здатності чорного полірованого скляного стандарту з певним показником заломлення.

Сприйняття блиску може змінюватись в широких межах залежно від кута спостереження. Наприклад, матові поверхні можуть здаватись блискучими при ковзному падінні світла і малому куті спостереження, оскільки в таких умовах багато світла відбивається направлено, а інтенсивність розсіювання незначна.

На рис. 8.4. зображено співвідношення між сприйняттям блиску зразків покриттів, однакових за візуальною класифікацією (від матових до глянцевих), та відповідними значеннями блиску для кутів вимірювання 20°, 60° і 85°.

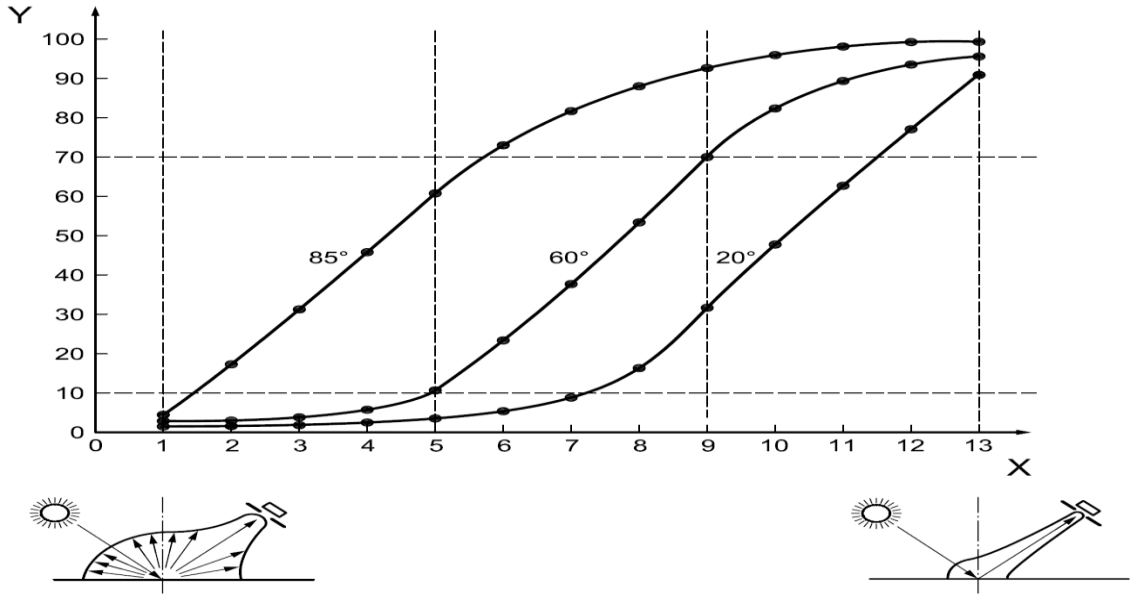


Рисунок 8.4 – Кути вимірювання: X – значення блиску; Y – сприйняття блиску, що збільшується від матового до глянцевого

Приклад. Візуальна класифікація 9 (по осі x) відповідає блиску 35 % під кутом 20°; 70 % під 60°; 95 % під 85°.

Приклад. Візуальна класифікація 9 (по осі x) відповідає блиску 35 % під кутом 20°; 70 % під кутом 60°; 95 % під кутом 85°.

Внаслідок нелінійності характеристичних кривих згідно з рисунком 1, блиск для кожного кута вимірювання можливо розрізнити лише у певному діапазоні. На практиці – залежно від ступеня блиску поверхні зразка – рекомендовані наступні кути вимірювання (рис. 8.5.):

- 20° геометрія для високоглянцевих поверхонь;
- 60° геометрія для напівглянцевих поверхонь;
- 85° геометрія для матових поверхонь;

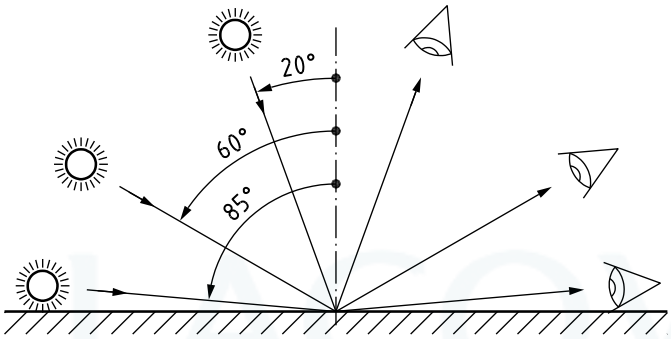


Рисунок 8.5 – Кути вимірювання.

Тому для кожного значення блиску повинна бути вказана відповідна геометрія.

Методика випробування. Матеріал пластини (субстрат) обирають з тих, що вказані в ISO 1514, залежно від призначення лакофарбового матеріалу щодо практичного застосування. Пластини для випробування повинні бути рівними та без дефектів. Перед випробуванням пластини з покриттям витримують за температури (23 ± 2)°C і відносної вологості повітря (50 ± 5)% не менше 16 годин. Інші умови кондиціювання повинні бути узгоджені і вказані в протоколі випробувань.

Відбитки пальців, пил або інші забруднення поверхні призводять до змінених та/або неточних значень блиску. Отже, випробовувані пластини з покриттям потрібно зберігати та поводитись з ними належним чином.

Визначення блиску покриття виконують за допомогою приладу у вигляді блискоміру, який зображено на рис. 8.6.

Рисунок 8.6 – Блискомір.

Прилад калібрують перед початком кожного періоду вимірювань та під час проведення вимірювань з інтервалами, досить частими для того, щоб забезпечити коректні показання приладу.

Блискоміром виконують вимірювання у принаймні п'яти репрезентативних позиціях на досліджуваному покритті з відповідною геометрією в узгодженому напрямку вимірювання. Якщо відхилення значень менше 5 GU, вказують середнє значення, округлене до цілого, як значення блиску. В іншому випадку, виконують додаткові вимірювання і вказують середнє з усіх значень.

Вимірювання блиску на вигнутих або нерівних поверхнях можливо лише з метою порівняння. Порівняльні вимірювання на опуклих криволінійних поверхнях (рис. 8.7.) можливі для зразків покриття однакового типу і параметрів нанесення, а також в одному напрямку і положенні блискоміру. Тим не менше, виміряні значення часто не відповідають візуальному сприйняттю блиску і значенням блиску того самого покриття на рівних випробувальних пластинах.

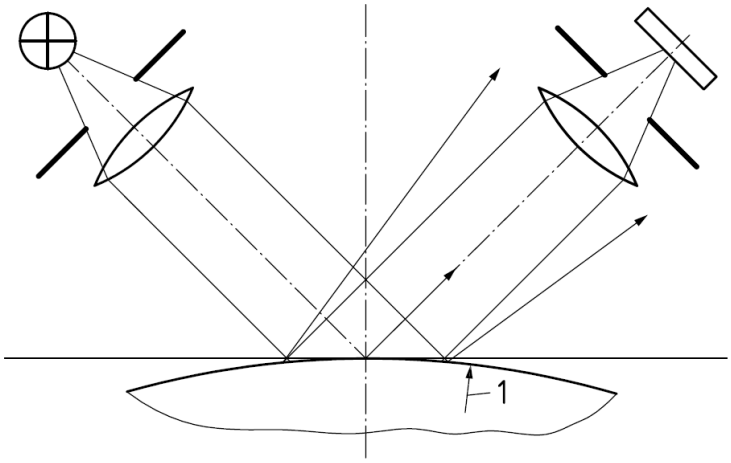


Рисунок 8.7 – Вимірювання блиску на вигнутій поверхні.
(позначення: 1 – радіус кривизни).

8.4. Контроль розміру зерна порошкової фарби.

8.4.1. Визначення розміру зерен порошку методом просіювання.

Розмір зерен фарби впливає на здатність переносити частинки порошку на субстрат, електричний заряд і також властивості покриття. Тому в порошкових фарбах розмір зерен є одним із важливих факторів, який постійно контролюється. Ситовий аналіз порошкової фарби проводиться відповідно до ДСТУ ISO 8130-1:2019 (ISO 8130-1:2019, IDT) «Порошкові лакофарбові матеріали. Частина 1. Визначення розподілу частинок за розміром просіюванням».

Даний метод застосовується, зокрема, для визначення матеріалів з перевищеними розмірами або присутності забруднення, а також він може використовуватися як процедура контролю якості шляхом перевірки кількості порошку, затриманого одним ситом.

Наступні розміри частинок типові для порошків для покриття, однак, залежно від області застосування, розміри частинок можуть мати відхилення:

— тонкоплівкова технологія: від 1 мкм до 63 мкм
— електростатичне покриття: від 10 мкм до 200 мкм
— метод покриття псевдорідким шаром: 100 мкм і більше.

Методика випробування. Зважену кількість порошку покриття розділяють за фракціями за допомогою одного або декількох сит і визначають масу затриманої на ситі фракції. Аналіз за вмістом сит може здійснюватися шляхом застосування окремих сит або набору сит як вручну, так і машинним способом. Перенесення частинок порошків покриття крізь сітку сита відбувається за рахунок сили тяжіння, сил зсуву і/або потоку.

В якості обладнання використовується вібраційна установка з випробувальними ситами та піддоном, круглої форми з областю просіювання діаметром 200 мм (рис. 8.8). Рама і сітка випробувальних сит виготовляються з металу. Діапазон номінальних розмірів комірок сіток становить від 32 мкм до 300 мкм, або застосовуються узгоджені розміри, які відповідають вимогам ISO 565 до додаткових розмірів.

Рисунок 8.8 – Вібраційна установка (а) з випробувальними ситами (б).

Процес просіювання зваженої порошкової фарби триває протягом 3 хвилин. Після того, як система повністю зупиниться, фарба, що залишається на ситі, зважується з подальшим розрахунком частки затриманої фарби, R, вираженої як відсоткова частина маси, за допомогою рівняння (8.1):

$$R = \frac{m_2 - m_0}{m_1} \cdot 100$$

де, m_0 маса, в грамах, випробувального сита; m_1 маса, в грамах, випробовуваної фарби; m_2 маса, в грамах, випробувального сита та порошкової фарби, затриманої після операції просіювання.

8.4.2. Визначення розмірів частинок за допомогою методу лазерної дифракції.

Метою цього контролю є визначення гранулометричного складу порошкової фарби та порошкоподібних сировинних матеріалів з використанням методу відхилення лазерного випромінювання, який виконує аналіз розподілу зерен порошкових матеріалів від 0,1 до 330 мкм. Розмір частинок матеріалу за вказаним методом контролю визначається відповідно до ДСТУ ISO 8130-13:2019 (ISO 8130-13:2019, IDT) Порошкові лакофарбові матеріали. Частина 13. Аналіз розмірів частинок за допомогою методу лазерної дифракції.

Методика випробування. Зразок порошкової фарби аналізується за допомогою динамічного розсіювання світла. Частинки порошку розсіюють світло, а їх інтенсивність вимірюється під різними кутами багатофакторним детектором для отримання картини розсіювання. Потім візерунок трансформується у числові значення, використовуючи відповідну оптичну модель та математичну процедуру, щоб отримати частку загального обсягу частинок для дискретного числа класів розміру, що утворюють об'ємний розподіл за розмірами частинок.

В якості обладнання використовується:

1. Лазерно-дифракційний аналізатор (рис. 8.9) розміру частинок з діапазоном розмірів від 1 мкм до 300 мкм. Прилад повинен знаходитись у чистому середовищі, що не має протягу, щоб уникнути забруднення твердими частинками та бути без вібрацій, щоб співвідношення сигнал / шум не було порушено.

2. Компресор для підготовки стисненого повітря або вакуум для диспергування частинок порошку, при цьому важливо, щоб в стислому повітрі не було забруднень, які можуть вплинути на вимірювання.

3. Комп’ютер для зберігання оптичної моделі для аналізу, зазвичай у вигляді матриці моделі, що містить вектори світлорозсіювання на одиницю

об'єму по класу розміру, масштабовані відповідно до геометрією і чутливістю детектора, а також для розрахунку розподілу за розмірами частинок.

Рисунок 8.9 – Лазерний аналізатор.

Оцінка результату випробування. Основні показники, на які слід звернути увагу при оцінці результатів:

1) Значення d50. Це значення демонструє 50 % об'ємного розміру частинок порошку в мкм. Даний розмір повинен відповідати значенню покриваності, яке встановлено на субстраті покриття, тобто мінімальною товщиною плівки покриття, яку потрібно отримати.

2) Ще одним важливим показником, на який слід звернути увагу, - це частинки порошку розміром менше 5 і 12 мікрон. Зокрема, частинки менші 5 мікрон, які повиснули в повітрі під час нанесення, в більшості випадку потрапляють в резервуар для збору пилу, що в кінцевому підсумку впливає до збільшення відходів та відповідно зростанню витрати порошкової фарби при отриманні 1 м^2 покриття. При цьому по мірі збільшення відсоткової кількості частинок порошку розміром менше 12 ефективність використання фарби знижуються, що спричиняє зниження стабільності матеріалу, збільшення кількості відходів при використанні, підвищення засміченості шлангів і форсунок для транспортування порошку, а також спікання порошку через тертя.

4) Наступним моментом, на який слід звернути увагу, є значення, вказане як інтервал (span). Це значення є важливим параметром, особливо для гладких і глянцевих покриттів. Якби був розподіл частинок абсолютно однакової товщини, то інтервал би дорівнював значенню 1,00. Однак не рекомендується мати абсолютно однаковий розмір частинок в дисперсії, оскільки це призведе до додаткового використання дегазуючих добавок для видалення великої кількості защемленого повітря з утвореної плівки покриття. Тому для

ефективного заповнення проміжків між зернами, рекомендується забезпечувати розподіл частинок порошкової фарби з інтервалом від 1,2 до 1,5, що сприяє отриманню високої якості плоских покриттів.

8.5. Контроль затвердіння покриття (тест на розчинник).

Метою даного контролю є визначення ступеня затвердіння порошкового покриття шляхом вимірювання його стійкості до розчинників. Даний метод контролю, проводиться як вторинний тест, при виявленні погіршення фізико-механічних властивостей покриття, або на вимогу замовника. Якість затвердіння покриття за вказаним методом контролю визначається відповідно до ASTM D4752 – 20 «Standard Practice for Measuring MEK Resistance of Ethyl Silicate (Inorganic) Zinc-Rich Primers by Solvent Rub». Даний стандарт описує методику протирання розчинників у вигляді метилетилкетона (МЕК), метилізобутилкетона та ацетона на поверхні покриття та оцінку його стійкості (рис. 8.10).

Слід відмітити, що для епоксидних та епоксидно-поліефірних покриттів, рекомендується використовувати розчинник у вигляді метилетилкетона, а для поліефірних систем розчинни у вигляді метилізобутилкетона або ацетона.

Рисунок 8.10 – Тест розчинників.

Методика випробування.

На поверхні покриття слід вибрати прямокутну область випробувань не менше 150 мм^2, очистити її поверхню водопровідною водою, виміряти товщину плівки в вибраній області відповідно до нормативних документів та позначити контуром тестову область за допомогою олівця або стійкого до розчинників маркера.

Далі необхідно взяти ватний тампон та занурити його в середовище метилетилкетону протягом 5…10 с. Після цього зафіксувати вказівним пальцем змочений ватний тампон під кутом 45 ° до випробувальної поверхні покриття та легким натисканням розпочати протирання позначену контуром тестову область. Стартовий рух протирання ватним тампоном насиченим метилетилкетоном відбувається в протилежну сторону від оператора, що випробовує з подальшим зворотнім рухом протирання назад до оператора (в початкову точку). Загальний час стартового і зворотного руху (подвійне протирання) повинно тривати близько 1 с. Випробування завершується після 50 подвійних протирань плівки покриття, або поки не оголиться підкладка субстрата.

Оцінка результату випробування. Одразу після завершення випробування перевіряється зміна блиску покриття, а також зміна твердості з використанням набору випробувальних олівців. Крім того, перевіряється наявність на ватному тампоні залишків досліджуваного порошкового покриття.

Висновок за результатами тесту, повинен містити наступну інформацію:

а) код порошкової фарби, тип субстрату на який наноситься порошок, та режим затвердніння покриття;

б) Значення кількості подвійних протирань

в) Оцінка стійкості дослідженого порошкового покриття до розчинника, яке класифікується згідно табл.1.

Таблиця 8.2 – Класи стійкості покриття до розчинників.

Класи покриття	Опис результату випробування
A0	Без зміни блиску та твердості покриття
A1	Незначна зміна блиску, твердість не змінюється
A2	Незначна зміна блиску, твердість частково знижується
A3	Висока втрата блиску, легко подряпати нігтем
A4	Висока втрата блиск, часткове видалення покриття
A5	Повне видалення покриття

8.6. Контроль часу гелеутворення.

Час гелеутворення є показником проходження реакції під час створення покриттів або визначення сумісності їх при змішуванні. Даний метод контролю зазвичай застосовується для визначення часу гелеутворення в’яжучих речовин та покриттів на їх основі при нагріванні та твердінні. При

цьому даний метод проводиться з метою запобігання проблемам адаптації, які можуть виникнути внаслідок зміни сировини в рецептурі порошкових фарб або змін під час технологічного виготовлення їх виробничих партій. Контроль часу гелеутворення визначається відповідно до ISO 8130-6:1992 «Coating powders — Part 6: Determination of gel time of thermosetting coating powders at a given temperature».

Час гелеутворення, визначений цим методом, не має прямого відношення до часу затвердіння порошкового покриття в практичному застосуванні.

Методика випробування. Заданий обсяг (0, 25 мл) зразку випробуваної порошкової фарби нагрівають в поглибленні нагрівального обладнання при заданій температурі і визначають час, при якому з розплаву вже не може бути витягнута нитка фарби.

В якості нагрівального обладнання використовується пристрій (рис. 7.11), що складається з масивного електронагрівального сталевого елемента, що забезпечує підтримку заданої температури в діапазоні від 130 до 250 ° С з похибкою ± 1 ° С. Температуру задають за допомогою терморегулятора. У центрі поверхні нагрівального пристрою знаходиться поліроване сферичне поглиблення діаметром (16 ± 0,1) мм і радіусом вигину (10 ± 0,1) мм, в яке поміщають випробуваний зразок.

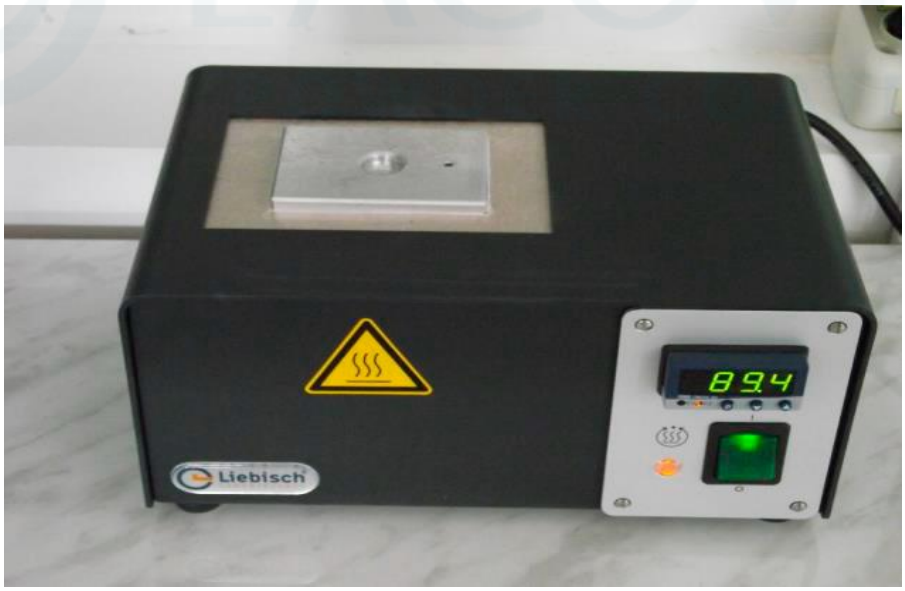


Рисунок 8.11 – Прилад для визначення гелеутворення

За допомогою спеціальної ложки об’ємом (0,25 + 0,01) мл для перенесення випробуваного зразка в поглиблення нагрівального пристрою поміщають 0,25 мл випробуваної фарби. Перед початком випробування пристрій повинен досягти заданого значення температури, згідно специфікації на порошкову фарбу. Після того, як вся проба розплавиться, включають

секундомір. Розплавлену пробу розмішують невеликими круговими рухами за допомогою зубочистки або металевої голки діаметром 1 мм. Після того як проба починає загусати, помішування продовжують, піднімаючи зубочистку вверх через кожні 2-3 с на 10 мм від розплавленої проби. Як тільки нитка при формуванні стає крихкою, вимикають секундомір і записують час з точністю до 1 с. Цей час є часом гелеутворення. Випробувану пробу відразу видаляють з нагрівального пристрою, використовуючи скребок, вживаючи заходів обережності від пошкодження поверхні сферичного поглиблення. Визначення повторюють з новою випробуваної пробою. Якщо розбіжність між двома паралельними визначеннями відрізняється менше ніж на 5 %, розраховують середнє арифметичне значення і записують його. Якщо розбіжність між двома паралельними визначеннями перевищує 5 %, проводять третє визначення, розраховують середнє арифметичне значення результатів трьох визначень і записують результат з точністю до 1 с.

8.7. Контроль ударної стійкості покриття.

Метою даного контролю є випробування на швидку деформацію порошкових покриттів і оцінку їх міцності до розтріскування і / або відшарування від поверхні, що фарбується, коли вони піддаються деформації під впливом падаючого вантажу зі сферичним бойком. Це один із основних методів контролю порошкового покриття. Контроль ударної стійкості визначається відповідно до ДСТУ ISO 6272-2: 2015 «Фарби та лаки. Випробування швидкої деформацією (ударна міцність). Частина 2. Випробування падаючим вантажем, індентор малої площі».

Методика випробування. Є два види випробування покриття: прямий удар – падаючий вантаж потрапляє на поверхню плівки покриття; зворотний удар – падаючий вантаж потрапляє на субстрат зі зворотної сторони покриття.

Прилад (рис. 8.12) для випробування на міцність при ударі складається з наступних елементів: підставка масою, достатньою для стійкості приладу при випробуванні; падаючий вантаж з бойком, що має вигляд сферичного сегмента діаметром (20,0 ± 0,3) або (12,7 ± 0,3), або (15,9 ± 0,3) мм, масою (1000 ± 10) м. Для того щоб вантаж утримувався в направляючої трубі, з одного боку до нього прикріплений штифт таким чином, щоб він міг вільно ковзати по прорізу направляючої труби і служити рукояткою, за допомогою якої вантаж може бути піднятий і скинутий, а також служити для визначення висоти, з якої він скинутий.

Рисунок 8.12 – Прилад для визначення ударної стійкості покриття.

Перед початком випробування слід виміряти товщину плівки порошкового покриття. Оскільки товщина плівки покриття і ударостійкість обернено пропорційні між собою. Тому, величину ударостійкості, отриману в результаті випробування, слід оцінювати з урахуванням товщини плівки, нанесеної на панель.

Випробувальну пластинку розміщують на ковальні і утримують в цьому положенні за допомогою притискної муфти. Далі регулюється положення висоти падаючого вантажу з бойком таким чином, щоб його нижня точка (кулька) збігалася з точкою «0», коли фіксується панель між опорним кільцем і кулею. Потім звільняють вантаж і дозволяють йому впасти на випробувану пластинку або на бойок, що лежить на платівці.

Оцінка результату випробування. Після завершення випробування випробувану пластинку виймають з пристрою і оглядають за допомогою лупи поверхню покриття, піддану удару, для виявлення тріщин і / або відшаровування від пофарбованої поверхні. Якщо немає тріщин і / або не відбулося відшаровування, повторюють випробування, поступово збільшуючи висоту на 20 мм, поки не з'являться тріщини і / або відшаровування. Відзначають висоту, при якій вперше з'явилися тріщини і / або відбулося відшаровування. За результат випробування міцності при ударі приймають мінімальне значення висоти (мм), з якої падає вантаж, і маси вантажу (кг), при яких відбулося перше утворення тріщин (рис. 7.13).

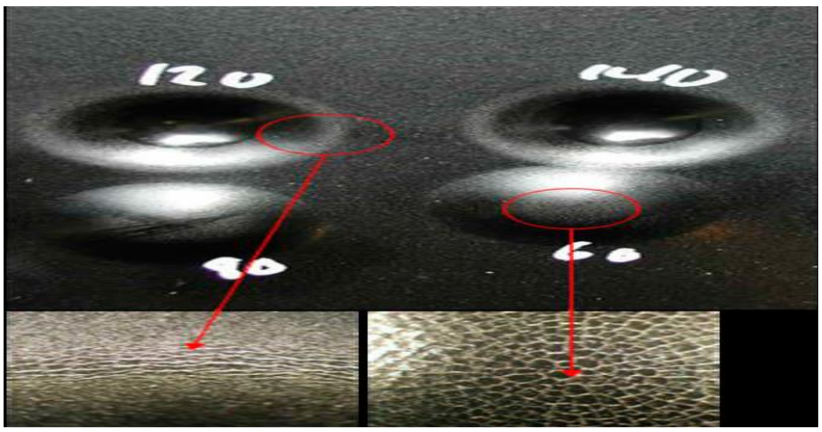


Рисунок 8.13 – Тріщини на поверхні покриття після випробування.

8.8. Контроль адгезії покриття.

Метою даного контролю є визначення адгезії (стійкості до відшарування) одношарового, багатошарового порошкових лакофарбових покриттів і системи покриттів до поверхні, що фарбується і / або між шарами при решітчастому надрізі (прямокутні грати). Контроль адгезії покриття визначається відповідно до ДСТУ ISO 2409:2015 «Фарби та лаки. Випробування методом решітчастих надрізів».

Даний метод контролю не застосовується при товщинні порошкового покриття більше 250 мкм, а також для текстурованих (шорсткуватих) покриттів.

Методика випробування. Контроль адгезії покриття слід проводити через 16 годин після отримання порошкового покриття.

В якості адгезиметра використовується ріжучий інструмент з 6 ріжучими кромками для різання покриття поперечною сіткою (рис. 8.14).

Перед випробуванням слід виміряти товщину плівки покриття згідно нормативних документів та записати дані. Розміри випробувального покриття повинні бути втричі більші за розмір поперечного зрізу. Відстань поперечних зрізів до країв випробувального покриття повинно становити не менше 5 мм.

Рисунок 8.14 – Адгезіометр.

Відстань між надрізами в кожному напрямку має бути однаковим і залежить від товщини покриття і твердості субстрату, на якому нанесено покриття: - до 60 мкм - відстань 1 мм для твердих поверхонь (наприклад, металу і пластмаси); - до 60 мкм - відстань 2 мм для м'яких поверхонь (наприклад, деревини і штукатурки); - від 61 до 120 мкм - відстань 2 мм для твердих і м'яких поверхонь; - від 121 до 250 мкм - відстань 3 мм для твердих і м'яких поверхонь. Для покриттів товщиною більше 250 мкм використовують метод визначення адгезії Х-подібним надрізом відповідно до ISO 16276-2:2007.

Число надрізів довжиною не менше 20 мм в кожному напрямку решітчастого малюнка (рис. 8.15) повинна бути більше шести.

Леза ріжучого інструменту фіксують перпендикулярно до поверхні досліджуваного покриття з подальшим виконанням зрізів по ширині інструменту. При рівномірному тиску на різальний інструмент, наносять на покриття надрізи із заданою швидкістю різання в напрямку від оператора довжиною не менше 20 мм. Зазначену операцію повторюють під кутом 90 ° до первинних надрізів для отримання решітки з чітко вираженими точками перетину (рис 8.15).

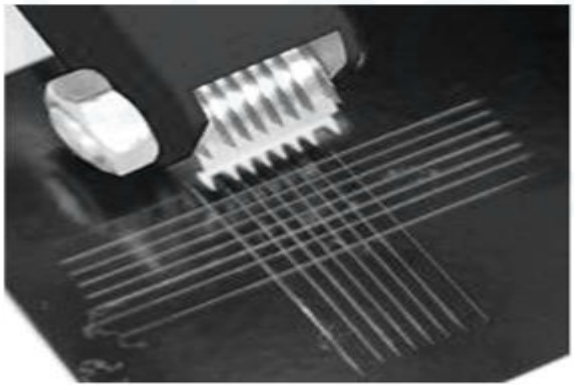


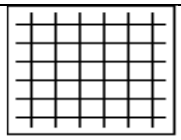
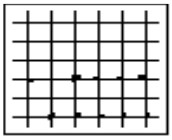
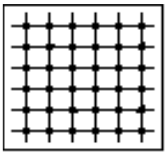
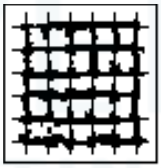
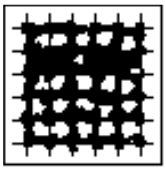
Рисунок 8.15 –Вигляд решітчастого малюнка.

Всі надрізи повинні доходити до поверхні, що фарбується. Якщо через твердість покриття неможливо прорізати його до поверхні, що фарбується, випробування вважають недійсними, що відзначають в протоколі випробувань.

Покриття, що відшарувалось з площі надрізів видаляють за допомогою поліамідної щітки уздовж діагоналей квадратних решіток. Далі клейка стрічка наклеюється на випробувальну решітку паралельно одному з напрямків надрізів, з подальшим її розгладженням по поверхні решітки. Через 1 хвилину клейка стрічка повільно відтягується, зберігаючи кут 45° між решіткою і матеріалом.

Оцінка результату випробування. Одразу після завершення випробування визначається клас адгезії покриття згідно з табл. 8.3.

Таблиця 8.3.– Класи адгезії покриття.

Класи в балах	**Опис результату випробування**	**Зовнішній вигляд поверхні надрізів з відшаруванням**
0	Краї надрізів повністю гладкі; жоден з квадратів в ґратках не відшарувався	
1	Відшарування дрібних лусочок покриття на перетині надрізів. Площа відшарування не перевищує 5 % площі решітки	
2	Покриття відшарувалося уздовж країв і / або на перетині надрізів. Площа відшарування перевищує 5 %, але не більше 15 % площі решітки	
3	Покриття відшарувалося уздовж країв надрізів частково або повністю широкими смугами і / або відшарувалося частково або повністю на різних частинах квадратів. Площа відшарування перевищує 15 %, але не більше 35 % площі решітки	
4	Покриття відшарувалося уздовж країв надрізів широкими смугами і / або деякі квадрати відокремилися частково або повністю. Площа відшарування перевищує 35 %, але не більше 65 % площі решітки	
5	Будь-яка ступінь відшаровування, яку не можна класифікувати за 4-м класом	

8.9. Контроль міцності на згин покриття.

8.9.1. Тест на згин навколо конічного стержня.

Метою цього тесту є оцінка стійкості порошкових покриттів до розтріскування і (або) відшаровування від субстрату (підкладки) при згині навколо конічного стержня при стандартних умовах. Контроль тесту на вигин покриття навколо конічного стержня визначається відповідно до ASTM D522

/ D522M - 17 «Standard Test Methods for Mandrel Bend Test of Attached Organic Coatings».

Методика випробування. В якості обладнання використовується тестер конічного згинання, що складається з металевого конуса довжиною l = 200 мм з меншим діаметром d_0 = 3 мм і великим діаметром d_1 = 38 мм, обертової рукоятки, що згинає панель, і фіксаторів панелей (рис. 8.16).

Рисунок 8.16 – Тестер конічного згинання.

Панель з покриттям затискається між обертовою рукояткою та металевим конусом так, щоб поверхня покриття, було зафіксована в бік обертової рукоятки та щільно прилягала до частини металевого конуса меншого діаметру. Далі рукоятку слід перемістити на 180° з постійною швидкістю за 15 секунд.

Оцінка результату випробування. Візуально перевіряється, чи немає тріщин по всій плівці, і виявляється найбільше значення діаметра, де відбувається розтріскування. З місця, де починається розтріскування з точки зору конічного діаметра, вимірюється відстань до закінчення утвореної тріщини. Це відстань використовується для обчислення подовження. Діаметр конуса, при якому припиняється розтріскування, приймається за величину опору розтріскування.

8.9.2. Тест на згин навколо циліндра.

Метою цього тесту є оцінка стійкості порошкових покриттів до розтріскування і (або) відшаровування від субстрату (підкладки) до згину. Відмінність від тесту на згин навколо конічного циліндра полягає в тому, що під час проведення даного методу використовується лише один діаметр циліндру. Контроль тесту на згин покриття навколо циліндричного стержня визначається відповідно до ДСТУ ISO 1519:2015 Фарби та лаки. Випробування на згин (навколо циліндричного стрижня).

Методика випробування. В якості обладнання використовується згинальний випробувальний прилад (рис. 8.17), який оснащений комплектом шарнірів, кожен з яких з'єднаний з циліндричним стрижнем відповідного діаметру: 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 16, 20, 25 і 32 мм з точністю ± 0,1 мм. Даний тип приладу застосовується для випробування пластинок товщиною не більше 0,3 мм.

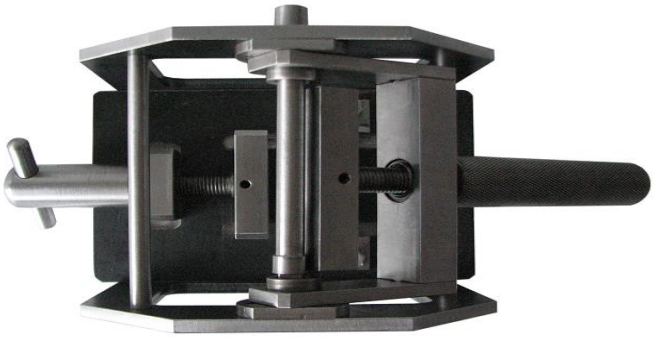


Рисунок 8.17 – Прилад для випробування покриття на згин навколо циліндра.

Пластину з покриттям для випробування вставляють через верх між згинального деталлю і стрижнем, таким чином, щоб вона прилягала до випробувального стрижня та згодом могла бути вигнута пофарбованою стороною назовні. Обертанням регулювального гвинта фіксують пластину покриття так, щоб вона перебувала у вертикальному положенні, щільно прилягаючи до стрижня. Далі рукоятка пристрою повертається на 180 градусів протягом 1-2 секунд, згинаючи пластинку випробовуваного покриття на 180 °.

Оцінка результату випробування. Зігнуту панель знімають з пристрою і перевіряють, чи немає тріщини на поверхні. Якщо покриття тріскається під час згинання, діаметр випробувального стрижня змінюють в більший бік. Якщо тріщини немає, процес продовжують, використовуючи стрижні меншого діаметру. Цей процес продовжується до розміру стрижня, через який покриття починає розтріскуватись. Мінімальний діаметр стрижня при якому, не виникає тріщини в покритті визначається як точка міцності.

8.10. Контроль на витягування покриття.

Метою даного контролю є оцінка стійкості лакофарбових покриттів до розтріскування і / або відшарування від поверхні субстрату при поступовому вдавлюванні індентора при стандартних умовах. В результаті випробування визначається глибина вдавлювання індентора. Контроль на витягування

покриття визначається відповідно до ДСТУ ISO 1520:2015 «Фарби та лаки. Випробування на витягування».

Методика випробування. В якості обладнання використовується штамп Ерікссона (рис. 8.18), що складається з штампа, фіксувального кільця, індентора, що має напівкруглу форму і діаметр 20 мм, вимірювальний пристрій (точність при вимірі глибини відбитка 0,1 мм і товщини панелі до 0,01 мм), мікроскоп або збільшувальна лупа.

Для випробування використовуються панелі покриття наступних розмірів: товщина не менше 0,3 мм і не більше 1,25 мм, ширина і довжина не менше 70 мм. Центр поглиблення, отриманий при випробуванні, повинен знаходитися на відстані мінімум 35 мм від краю панелі покриття.

Випробування панелей покриття проводиться шляхом вдавлювання індентора на певну глибину зі швидкістю руху в межах від 0,1 мм / с до 0,3 мм / с), Під час випробування за допомогою візуального огляду або з використанням лупи, виявляється утворення перших тріщин на поверхні покриття та / або ознаки його відшарування (допускається при наближенні до цієї точки знижувати швидкість проникнення індентора). Коли на плівці спостерігається відбувається розтріскування або розшарування покриття, випробування припиняється.

Рисунок 8.18 – Штамп Ерікссона.

Оцінка результату випробування. Після випробування на панелі покриття визначається глибина відбитка з точністю до 0,1 мм, при якій почалося відшарування або розтріскування покриття, а також ступінь його руйнування.

8.11. Контроль твердості покриття.

8.11.1. Твердість за Бухгольцем.

Метою цього випробування є визначення твердості плівки порошкового покриття шляхом вимірювання його стійкості при вдавлюванні в покриття індентора приладу Бухольца з подальшою оцінкою результатів випробування. Довжина відбитка, що утворюється при вдавлюванні в покриття індентора, служить характеристикою залишкової деформації покриття. Результат випробування виражається у вигляді функції зворотної величини довжини відбитка, і ця величина зростає зі зростанням опору вдавлення. Контроль твердості за Бухгольцем визначається відповідно до ISO 2815:2003 «Paints and varnishes — Buchholz indentation test».

Методика випробування. Для проведення випробувань використовуються плоскі пластини покриття розміром не менше 120x90 мм. Перед початком випробування отриманні пластини покриття слід витримати протягом 16 годин при кімнатній температурі (20 ± 2° С) з подальшим вимірюванням товщини покриття, яка повинна становити 80 ± 5 мкм.

В якості обладнання використовується прилад Бухгольца (рис. 8.19) який складається з прямокутного корпусу, виконаного з нержавіючої сталі, індентора і двох загострених ніжок. Індентор виконаний у вигляді колеса з загартованої інструментальної сталі з гострою кромкою, заточеною під кутом 120°. Зверху твердоміра розташований рівень. Вага твердоміра становить (1000 ± 5) г. Індентор розташований таким чином, щоб при розміщенні твердоміра на рівну горизонтальну поверхню покриття загальне навантаження індентора на покриття становить (500 ± 5) г.

Рисунок 8.19 – Прилад Бухгольца.

Прилад Бухгольца встановлюється на поверхні покриття, так, щоб спочатку розміщуються опори приладу, а потім плавно опускається індентор та починається відлік його вдавлювання, тривалість якого повинно становити

30 ± 1секунду. По закінченні часу випробування плавно піднімається індентор із поверхні покриття. Далі на пластину покриття розміщується шаблон для визначення довжини відбитку від індентора.

Оцінка результату випробування. За допомогою збільшувальної лупи або мікроскопа вимірюється довжина відбитка на покритті, утворена вдавлюванням індентора протягом 30 с. Довжину вдавлювання реєструють з точністю до 0,1 мм з подальшим використанням таблиці згідно ISO 2815:2003 для визначення опору вдавленню.

8.11.2. Твердість покриття за олівцем.

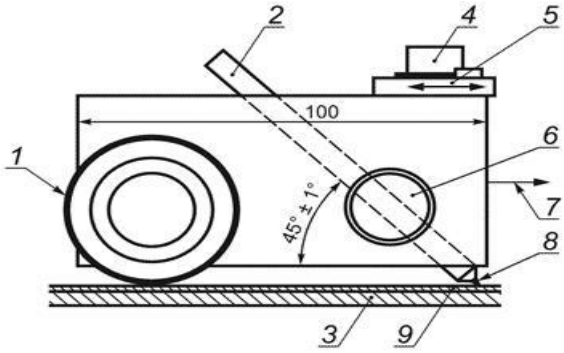
Метою цього випробування є визначення твердості лакофарбових покриттів (одношарового покриття або зовнішнього шару лакофарбової системи) з використанням олівців різної твердості. Даним метод застосовується лише для випробування твердості гладких лакофарбових покриттів. Контроль твердості покриття за олівцем визначається відповідно до ДСТУ ISO 15184:2015 «Фарби та лаки. Визначення твердості плівки за допомогою олівця».

Методика випробування. В якості обладнання використовується механічний пристрій для випробувань (зображення якого представлено на рис. 8.20, а), який складається з:

- металевого блоку, оснащеного двома коліщатками, по одному з кожного боку. Посередині металевого блоку є циліндричний отвір, нахилене під кутом 45 ° ± 1 °;

- зажиму, за допомогою якого олівці в пристрої закріплюють таким чином, що вони завжди знаходяться в однаковому становищі.

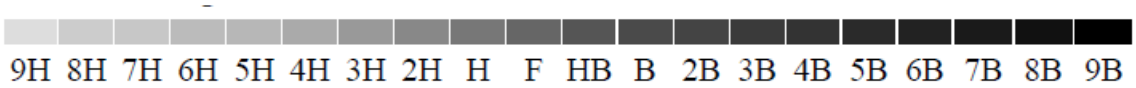
Пристрій повинен бути сконструйовано таким чином, щоб в горизонтальному положенні грифель олівця передавав на лакофарбове покриття навантаження, рівну (750 ± 10) гр.



1 - гумове кільце ущільнювача; 2 - олівець; 3 – субстрат; 4 - рівень; 5 - невеликий рухливий вантаж; 6 - зажим; 7 - напрямок руху пристрою; 8 – грифель олівця; 9 - лакофарбове покриття

Рисунок 8.20, а – Прилад для випробування твердості покриття.

Набір дерев'яних креслярських олівців повинен володіти твердістю, яку зображено на рис. 8.20, б



Найбільш м’який----------Найтвердіший

Рисунок 8.20, б – Твердість креслярських олівців.

Механічною точилкою знімають приблизно 5-6 мм дерева від кінчика олівця таким чином, щоб грифель залишався недоторканим, неушкодженим, гладким, в формі циліндра. Далі олівець розміщують в пристрій для випробувань і зажимають в потрібному положенні. Пристрій повинен бути розташований горизонтально на поверхні покриття, а кінець грифеля повинен бути щільно притиснутий до поверхні покриття. Після цього пристрій з олівцем штовхають по випробувальній пластині покриття в напрямку від оператора зі швидкістю (0,5-1) мм / с на відстань не менше 7 мм.

Оцінка результату випробування. Для оцінки пошкоджень від пристрою з олівцем можна використовувати лупу або мікроскоп (з 6 або 10-кратним збільшенням). Якщо ушкоджень не виявлено, випробування повторюють на нових ділянках пластинки, використовуючи олівці більшої твердості, до тих пір, поки не буде виявлено пошкоджень на покритті.

За твердість покриття приймають позначення твердості олівця з грифелем, який не залишив пошкоджень на поверхні випробуваного лакофарбового покриття.

8.12. Контроль потоку (розрідження) порошково-повітряної суміші.

Система подачі порошкової фарби при нанесенні використовує стиснене повітря для «розрідження» порошку, його перенесення до сопла пістолета зі створенням належного ступеня розпилення. Тому переносимість і ефективність застосування порошкових фарб залежать від їх властивостей сипучості в масі і від їх здатності до розрідження з повітрям.

Метою цього контролю є вимірювання кількості перенесеного порошку повітряним потоком при стандартних умовах за допомогою спеціального обладнання, що означає кількісну оцінку властивостей вільного потоку порошку. Контроль розрідження визначається відповідно до ДСТУ ISO 8130-5:2019 Порошкові лакофарбові матеріали. Частина 5. Визначення властивостей потоку порошково-повітряної суміші.

Методика випробування. В якості обладнання використовується прилад для визначення здатності до розрідження (рис. 8.21) у вигляді флюїдиметра «AS 100 Sames», секундомір, аналітичні ваги та шпатель.

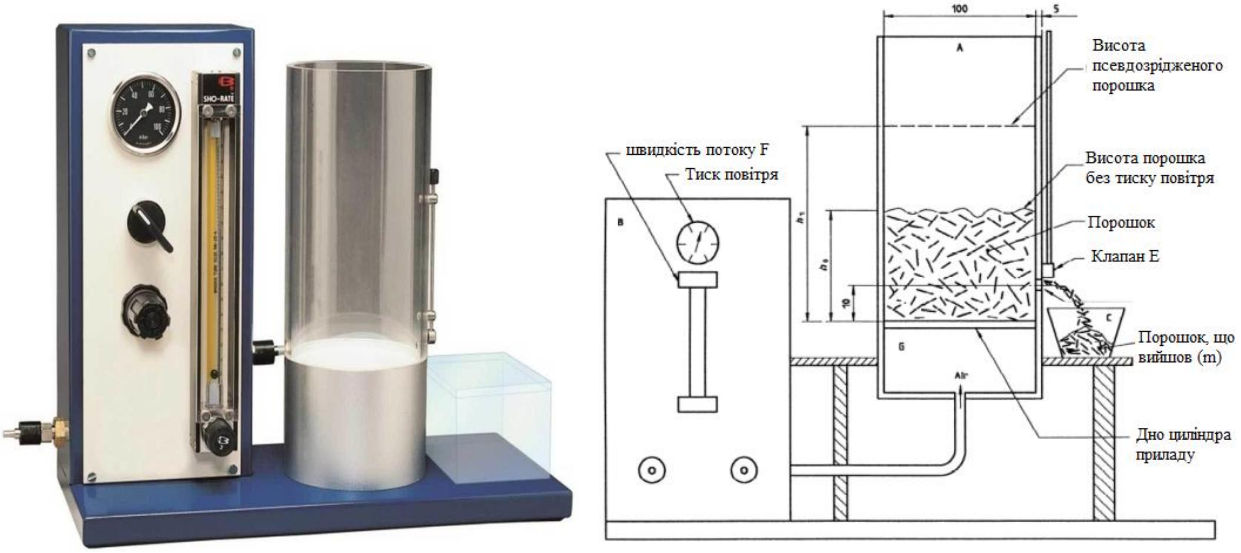


Рисунок 8.21 – Флюїдиметр «AS 100 Sames».

Випробування проводять з використанням двох паралельних проб порошкової фарби, загальна маси якої становить 0,5 кг.

Відібрану пробу порошку зважують у кількості 250 ± 10 г та розміщують в прилад через верхній отвір циліндра. Далі через пористе дно апарату подають повітря для розрідження порошку з витратою 200 ± 10 л / год. Після подачі повітря за допомогою шпателя рівномірно розподіляють порошкову фарбу по об’єму циліндра для досягнення постійного рівня розрідження та вимірюють лінійкою висоту підйому порошку в трьох точках. По закінченні вимірювання виключають подачу повітря та залишають в "стані спокою" (без тиску повітря) досліджувану пробу порошку протягом 30 с із подальшим вимірюванням висоти осілого порошку в трьох точках. Далі повторно подають повітря для розрідження порошку з витратою 200 ± 10 л / год, рівномірно розподіляють пробу по об’єму та відкривають клапан в приладі для витікання порошку і включають секундомір. Через 30 ± 1с клапан закривають і зважують відібраний порошок з точністю до 0,1 г.

Оцінка результату випробування. Показник розрідження визначають за формулою:

$$\phi = \frac{h_1}{h_0}$$

де h_0 - висота шару порошку в спокої, мм; h_1 - висота розрідженого шару, мм;

Кількість перенесеного порошку визначають за формулою:

$$R = m*ф$$

де, m- маса порошку, який пройшов через клапан в приладі, м

За результат приймають середнє арифметичне значення між двома паралельними вимірами, в тому випадку якщо вони не відрізняються більш ніж 5%.

Коефіцієнт потоку (значення R), знайдений в результаті цього випробування, демонструє ефективність до розрідження порошково-повітряної суміші згідно таблиці 8.4.

Таблиця 8.4 – Характеристика коефіцієнту потоку порошково-повітряної суміші

R	***Рейтинг***
≥140	Дуже високий
120…139	Високий
80…119	Середній
≤79	Низький

8.13. Контроль сумісності з попередньою партією виробленої порошкової фарби.

Метою даного контролю є перевірка сумісності змішуванню двох партій покриттів вироблених з використанням сировини одного типу, але що належать до різних партій.

Даний тест застосовується один раз у системі контролю якості порошкового покриття для того, щоб перевірити, чи існує проблема сумісності між двома партіями порошкової фарби, виробленими послідовно. Проте даний метод контролю не застосовується для матових та напівматових покриттів.

Не існує стандарту, що визначає даний метод контролю. Проте опис методу, наведено в публікація PCI (Інститут порошкового покриття), "Рекомендована інструкція щодо сумісності порошкових покриттів", 1987 р.

Методика випробування. Покриття, що підлягають випробуванню, готують зважуванням у рекомендованих кількостях, що наведено в табл. 8.5

Порошки А та Б, зважені у зазначених вище кількостях, змішують шляхом перемішування до однорідної маси у щільно закритих ємностях струшуванням з подальшим їх нанесення на тест-панель та затвердінням покриття.

Таблиця 8.5 – Рекомендовані склади суміші для випробування

№ суміші	Порошок А, гр.	Порошок Б, гр.	Коефіцієнт змішування
1	100	-	100/0
2	95	5	95/5
3	50	50	50/50
4	5	95	5/95
5	-	100	0/100

Оцінка результату випробування.

Тестові панелі покриття перевіряються за наступними критеріями: наявність кратера; наявність отвору; зміна яскравості; зміна механічних властивостей; забруднення на поверхні покриття.

Результат контролю можна вважати позитивним, якщо панель тестування покриття: відповідає специфікаційним умовам при візуальному зовнішньому огляді поверхні; зміна яскравості не повинна перевищувати 5 %; поверхня покриття не повинна бути забруднена; механічні властивості покриття повинні відповідати технічній специфікації на продукт.

8.14. Контроль щільності.

Метою даного контролю є вимірювання щільності порошкової фарби за допомогою пікнометра (вимірювача щільності). Контроль щільності визначається відповідно до ДСТУ ГОСТ ИСО 8130-3:2007 «Фарби порошкові. Частина 3. Визначення щільності із застосуванням рідинного пікнометра».

Методика випробування. В якості обладнання використовується пікнометр (рис. 8.22.) із внутрішнім об’ємом 100 мл.

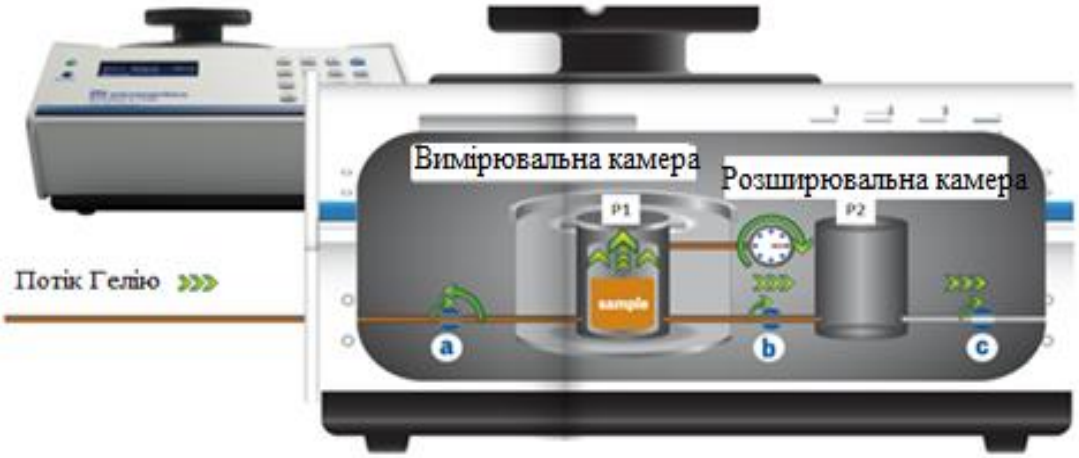


Рисунок 8.22 – Пікнометр.

Конструктивно пікнометр виконаний у вигляді автоматичного настільного лабораторного приладу і складається з вимірювальної й розширювальної камер з каліброваними обсягами, системи продувки і заповнення гелієм, датчика надлишкового тиску, керуючого і обчислювального електронного блоку, рідкокристалічного дисплея і клавіатури управління.

Перед початком випробування виставляється тиск на регуляторі газу пікнометра. На вході в прилад вона повинна складати 20 psi, на виході - 2 psi.

Потім готується досліджуваний зразок, який слід висушити в сушильній шафі протягом 2 годин при температурі 40…45 °С та охолодити в ексикаторі до кімнатної температури. Далі висушений зразок зважується і розміщується в гелевий пікнометр.

Принцип вимірювання піктометром заснований на витіснення гелію аналізованої зразком проби з вимірювальної камери в розширювальну. Обсяг витісненого гелію оцінюється по зміні тиску гелію в розширювальній камері і дорівнює обсягу твердої фази аналізованого зразка. Значення маси зразка вводиться оператором за допомогою клавіатури. На підставі цих даних в обчислювальному електронному блоці пікнометра проводиться розрахунок щільності аналізованого зразка. До складу пікнометра входять перевірочні заходи, що представляють собою металеві кулі з відомими величинами об'ємів і призначені для повірки пікнометра.

Оцінка результату випробування.

В ході експерименту вводиться на дисплей маса зразка, знімаються показання датчика тиску, визначається об’єм зразка, та розраховується його щільність, значення якого буде виведено на дисплей приладу по закінченню випробування.

8.15. Стійкість до подряпин порошкового покриття.

Зскрібання покриття, нанесеного на металеву поверхню при заданому навантаженні голки приладу, визначає стійкість цього покриття до подряпин. Стійкість до подряпин порошкового покриття визначається відповідно до ДСТУ ISO 1518-1: 2020 «Фарби та лаки. Визначення стійкості до подряпин. Частина 1. Метод постійного навантаження».

Методика випробування. Суть методу полягає в нанесенні подряпини на випробувальне покриття з наступною візуальною оцінкою стійкості покриття до механічного впливу. В якості випробувального обладнання використовується механічний прилад (рис. 8.23), забезпечений голкою діаметром 1 мм.

Рисунок 8.23 – Автоматичний тестер для подряпин.

Панелі для випробувань повинні мати прямокутну форму з розмірами ≥ 125 × 50 мм. Випробування повинні проводитися в стандартних умовах при температурі 23 ± 20 ◦С і відносній вологості 50 ± 5 %.

Панель з нанесеним порошковим покриттям закріплюють в приладі так, щоб подряпина за допомогою голки приладу наносилась паралельно довшій стороні панелі, з подальшим навантаженням покриття спеціальними гирями, які фіксуються над голкою приладу та вимірюванням стійкості до подряпин покриття. При випробуваннях довжина подряпини повинна бути не менше 60 мм, швидкість руху голки по поверхні покриття повинна становити 3…4 см/с).

Оцінка результату випробування.

В ході експерименту проводиться оцінка подряпин покриття неозброєним оком або з застосуванням лупи та визначається мінімальне навантаження, при якому голка починає дряпати покриття.

8.16. Стійкість порошкового покриття до миючих засобів.

Метою даного випробування є визначення стійкості покриття до миючих засобів при заданій температурі та концентрації. Стійкість до миючих засобів порошкового покриття визначається відповідно до ASTM D 2248-01a «Стандартна практика стійкості до миючих засобів органічних покриттів».

Методика випробування. Суть методу полягає у витримуванні в сушильній шафі досліджуваних панелей порошкового покриття в 2 % тестовому розчині Persil при заданій температурі та часі. Тип товщини панелі та плівки, які будуть використовуватися для випробуваних покриттів, регламентується замовником. Якщо така специфікація не вказана,

використовуються холоднокатані листові металеві панелі із фосфатованим залізом та товщиною плівки 60-90 мкм. Випробування панелей порошкового покриття в сушильній шафі проводяться при температурі 70 ◦С та тривалості протягом 96 годин.

Перед початком випробування відбувається нагрівання 2 % тестовому розчині Persil до температури 70 ◦С з подальшим зануренням в розчин випробувальних панелей порошкового покриття наполовину їх площі. Відстань між досліджуваними панелями повинна бути не менше 25 мм між ними. Контейнер для випробування герметично закривається алюмінієвою фольгою для запобігання випаровуванню під час дослідження. Після закінчення випробування панель порошкового покриття промивають струменем дистильованою води. Панелі слід перевіряти через 1 годину.

Оцінка результату випробування.

В ході експерименту проводиться оцінка зміни кольору, блиску, твердості та наявності дефектів порошкового покриття та визначається стійкість порошкового покриття до миючих засобів.

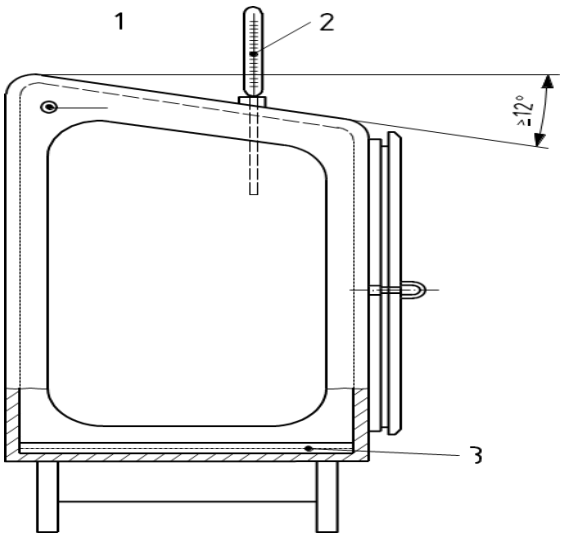
8.17. Вологостійкість порошкового покриття.

Метою даного випробування є вимірювання вологостійкості порошкового покриття, шляхом створення штучної водяної пари та конденсації. Вологостійкість порошкового покриття визначається відповідно до ISO 6270-2:2015 «Лакофарбові матеріали - Визначення стійкості до вологості - Частина 2: Процедура експонування зразків у атмосфері конденсованої води».

Методика випробування. В якості обладнання використовується кліматична камера (рис. 8.24), яка побудована з хімічно стійких матеріалів і складається, по суті, з водяної бані з електричним нагріванням, сконструйованою таким чином, щоб поверхня досліджуваних покриттів піддавалась впливу досліджуваного середовища.

Типовий розмір досліджуваних зразків становить 75 мм × 150 мм або 100 мм × 150 мм. Покриття, що підлягає випробуванню, наноситься на панелі із товщиною 80-90 мкм. Перед тим, як панелі з покриттям піддають випробуванню, їх слід витримувати при кімнатних умовах (23 + 2 ºС) протягом 16 годин. Вода, яка використовується для випробування, повинна бути демінералізованою або дистильованою.

Перед початком випробування на дослідженій поверхні панелей покриття, гострим ножем виконуються два діагональних надріза із товщиною 1 мм (рис. 8.25).



Позначення: 1 – базова шафа; 2 – датчик вимірювання температури; 3 – відсік наповнений водою.

Рисунок 8.24 – Кліматична камера визначення вологостійкості.

Рисунок 8.25 – Вигляд надрізів на поверхні покриття.

Зразки досліджуваних порошкових покриттів розміщуються в кліматичній камері під кутом (70 ± 5)° до горизонталі, щоб забезпечити відведення конденсованої води, а також унеможливити контакт між зразками.

Вибір умов випробування зразків покриття, що підлягають дослідженню проводиться відповідно до трьох різних стандартних тестових циклів (табл.8.6):

КК – Незмінна температура і вологість навколишнього середовища;

КТВ – Змінна температура, постійна вологість навколишнього середовища;

КФВ – Постійна температура, змінна вологість навколишнього середовища.

Загальна тривалість випробування, як правило, становить від 21 до 30 днів. Параметрами для перевірки проміжного контролю порошкового покриття після кожного циклу випробування є: твердість плівки; яскравість; наявність пухирців на поверхні покриття (утворення бульбашок), адгезія.

Таблиця 8.6 – Тестові цикли

Позначення	Тривалість циклу, год		Температура, °С	Вологість, %
	Тестовий період	Загальний		
КК	Від початку до закінчення витримки	24	40 ± 3	100
КТВ	8 год. нагрів	24	40 ± 3	100
	16 год. охолодження		18 °С до 28 °С	100
КФВ	Від початку до закінчення витримки	24	40 ± 3	75

Оцінка результату випробування.

В ході експерименту проводиться оцінка періоду випробування або проміжного контролю. Якщо один із контрольованих параметрів, опускається нижче контрольних значень, випробування припиняється.

8.18. Стійкість порошкового покриття до дії сольового туману.

Корозійна стійкість порошкових покриттів в першу чергу залежить від властивостей навколишнього середовища. Тому нижче наведено, набір методів випробування по вивченню поведінки матеріалу та покриття в зазначених корозійних умовах шляхом імітації різних середовищ:

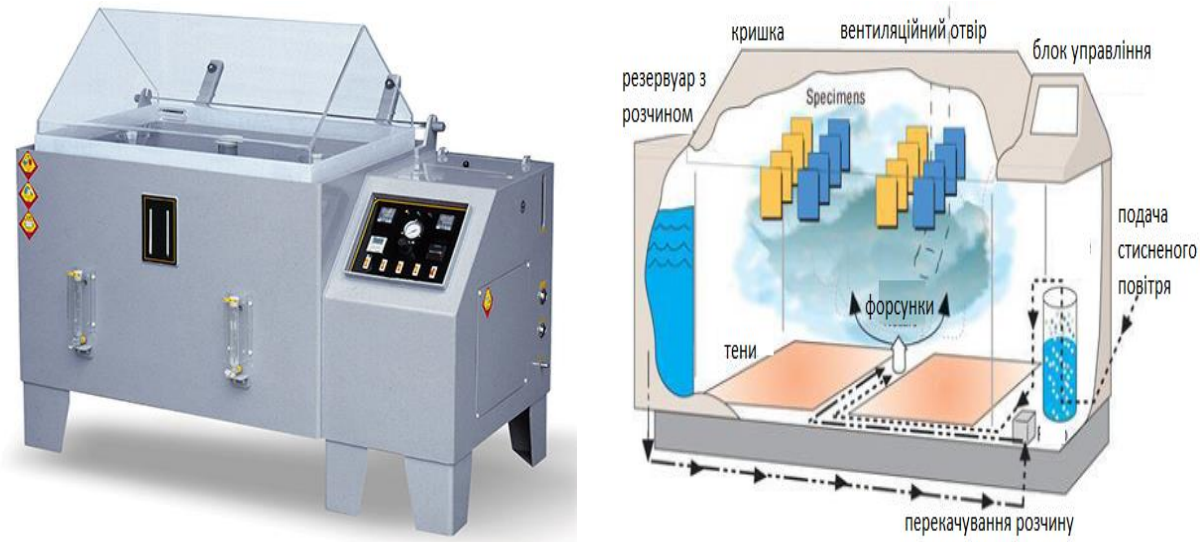
1. Стійкість до дії нейтрального сольового туману;
2. Стійкість до розчину солі оцтової кислоти;
3. Стійкість до мідно-сольового туману.

Стійкість порошкового покриття до дії сольового туману визначається відповідно до ДСТУ ISO 9227: 2015 «Випробування на корозію у штучних атмосферах. Випробування соляним туманом», з використанням камери для розпилення сольового розчину (рис. 8.26).

Випробування до дії нейтрального сольового туману в загальному застосовується до металів і їх сплавів; металевих покриттів (анодні і катодні); конверсійні покриття; анодно-оксидні покриття; органічні покриття на металевих матеріалах.

Випробування до дії сольового туману оцтової кислоти особливо корисно для тестування декоративних покриттів з міді + нікелю + хрому або нікелю + хрому. Він також був визнаний придатним для випробування анодних покриттів на алюмінії.

Випробування до дії мідно-сольового туману оцтової кислоти також використовується для тестування декоративних покриттів з міді + нікелю + хрому або нікелю + хрому. Він також був визнаний придатним для випробування анодних покриттів на алюмінії.



Позначення: 1 – базова шафа; 2 – датчик вимірювання температурри; 3 – відсік поповнений водою.

Рисунок 8.26 – Камера для розпилення сольового розчину.

Методика випробування. Підготовка нейтрального сольового розчину (НСР) відбувається шляхом розчинення заданої маси хлориду натрію в дистильованій або деіонізованій воді з провідністю не вище 20 мкСм / см при 25 ± 2 ° С, щоб отримати концентрацію 50 г / л ± 5 г / л. Концентрація хлориду натрію в отриманому розчині повинна становити 50 г / л ± 5 г / л. Діапазон питомої ваги для розчину 50 г / л ± 5 г / л становить від 1029 до 1036 г/см^3 при 25 ° С. Водневий показник (pH) отриманого розчину солі повинен становити 6,5-7,2 при 25 ± 2 ° С.

Для приготування сольового розчину оцтової кислоти використовується готовий НСР з додатковим введенням певної кількості крижаної оцтової кислоти, при забезпеченні pH в діапазоні від 3,1 до 3,3.

Для приготування мідно-сольового розчину оцтової кислоти необхідно розчинити достатню кількість дигідрату хлориду міді (II) ($CuCl2{\cdot}2H_2O$) в готовому НСР, із отриманням концентрації 0,26 г/л ± 0,02 г/л [еквівалент (0,205 ± 0,015) г $CuCl_2$ на літр].

Пристрій для розпилення сольового розчину містить подачу чистого повітря з регульованим тиском і вологістю, резервуар для розпорошування розчину та форсунки.

Стиснене повітря, що подається до форсунок, повинно проходити через фільтр для видалення масла або твердих речовин, а тиск розпилення повинен становити від 70 кПа до 170 кПа.

Щоб запобігти випаровуванню води з крапель, що розприскуються, повітря повинно бути зволожене перед входом в розпилювач шляхом проходження через бак насичення, який містить гарячу дистильовану воду або

деіонізовану воду з температурою на 10 °С вище температури води в шафі. Задана температура в шафі залежить від використовуваного тиску і типу форсунків розпилювача і повинна бути відрегульована таким чином, щоб швидкість забору розчину в шафі і концентрація зібраного розчину підтримувалися в встановлених межах згідно табл. 8.7. В якості збираючого пристрою використовуються градуйовані циліндри або інші аналогічні ємності, що мають діаметр 100 мм та розміщуються в зоні шафи, поруч з впускним отвором для розпилення.

Таблиця 8.7 – Характеристики сольового розчину забору

Метод випробування	**Нейтральний сольовий спрей**	**Сольовий спрей оцтової кислоти**	**Мідно-сольовий спрей оцтової кислоти**
Температура	35 ± 2 °С	35 ± 2 °С	50 ± 2 °С
Середня швидкість забору розчину при горизонтальній площі збору 80 см^2	1,5 мл / год ± 0,5 мл / год		
Концентрація хлориду натрію (зібраного розчину)	50 г / л ± 5 г / л		
pH (зібраного розчин)	6,5…7,2	3,1…3,3	3,1…3,3

Досліджувані пластини з порошковим покриттям, що підлягають випробуванню, повинні бути виготовлені з полірованої сталі, що відповідає вимогам ISO 1514, та розмірами 150 мм × 100 мм × 1 мм.

Зразки для випробування розміщуються в камері для розпилення під кутом від 15 ° до 25 ° по вертикалі, а також так, щоб вони не знаходились по прямій лінії поширення спрею з розпилювача. При цьому зразки для випробування повинні бути розташовані в камері для розпилення таким чином, щоб вони не контактували між собою та зі стінками камери, і щоб поверхні, що підлягають випробуванню, піддавалися вільному циркулюванню розпилення.

Період витримування зразків в камері розпилення становить: 2 год., 6 год., 24 год., 48 год., 96 год., 168 год., 240 год., 480 год., 720 год. та 1000 год. Розпилення зразків не повинно перериватися протягом встановленого періоду випробування. Камера для розпилення повинна бути відкрита лише для коротких візуальних оглядів досліджуваних зразків і для поновлення сольового розчину у резервуарі.

Періодичний візуальний огляд випробовуваних зразків може проводитись протягом вищевказаного періоду часу, але випробовувані

поверхні покриття не повинні порушуватися, а період, протягом якого камера відкрита, повинен бути мінімальним.

В кінці періоду випробування зразки виймаються з шафи, дають підсохнути протягом 0,5…1 год, з подальшим видаленням залишку розчину розпилювача з поверхні покриття, шляхом промиванням або зануренням зразків у чисту проточну воду при температурі не вище 40 °С та негайним їх висушуванням в потоці повітря при надлишковому тиску, що не перевищує 200 кПа, і на відстані приблизно 300 мм.

Оцінка результату випробування.

В ході експерименту проводиться оцінка результатів випробування за наступними критеріями:

а) зовнішній вигляд після випробування;

б) зовнішній вигляд після видалення продуктів поверхневої корозії;

в) кількість і поширення дефектів корозії, тобто ямки, тріщини, відшарування, бульки, іржа або повзучість від подряпини згідно ISO 4628, частини 1, 2, 3, 4, 5 і 8.

г) час до появи перших ознак корозії;

д) зміна маси;

е) зміна механічних властивостей.

8.19. Стійкість порошкового покриття до УФ-променів.

Даний метод випробування імітує вплив природніх погодних умов, такі як денне світло, температура, дощ та вологість на стійкість до старіння порошкового покриття. Як правило, застосовуються два різні методи випробування. Перший – це метод випробування покриття з використанням ксенонових дугових ламп при різній довжині хвиль. Другий метод випробувань – використання люмінесцентних ламп ультрафіолетового випромінювання і води (QUV камера), які імітують штучне кондиціонування повітря та вологи.

Стійкість порошкового покриття до УФ-променів визначається відповідно до ISO 11341. «Лаки і фарби. Випробування на вплив штучного клімату та штучного випромінювання. Витримка в відфільтрованому випромінюванні ксеноновою дугою», а також до ISO 11507: 2007 «Фарби та лаки. Вплив штучних атмосферних умов на покриття. Вплив люмінесцентних ламп ультрафіолетового випромінювання і води».

Методика випробування.

Критерій старіння покриття визначається за зміною властивостей покриття під час впливу природних умов. Одним із показників старіння є

опромінення (H) в діапазоні довжин хвиль, наприклад 340…400 нм. Поведінка старіння покриттів, що піддаються штучному вивітрюванню або штучному випромінюванню, залежить від типу покриття, умов впливу покриття, та його властивостей, обраних для контролю процесу старіння.

Опромінення (H) – кількість енергії випромінювання, якій піддалася випробувальна панель покриття, отримана наступною формулою:

$$\mathrm{H} = \int \mathrm{E}\ dt$$

де, E – енергетична освітленість на квадратний метр, Ват; dt – час експозиції, в секундах.

Штучне вивітрювання покриттів або опромінення покриттів відфільтрованим випромінюванням ксенонової дуги проводиться для того, щоб отримати ступінь зміни обраних властивостей покриття після певного їх опромінення H та / або опромінення, яке потрібно для отримання певного ступеню старіння.

Під час природного вивітрювання сонячне випромінювання вважається основною причиною старіння покриттів. Те саме стосується впливу випромінювання під склом. Тому при штучному вивітрюванні та впливі штучного випромінювання особливе значення надається моделюванню цього параметра.

В якості випробувального обладнання для визначення стійкості до старіння порошкового покриття використовується камера прискореного вивітрювання (QUV), яка відтворює шкоду, завдані сонячним світлом, дощем та росою (рис. 8.27). За кілька днів або тижнів QUV може спричинити таку ж деградацію, яка відбувається протягом місяців або років на відкритому повітрі. QUV випробовує покриття, піддаючи їх чергуванню циклів ультрафіолетового (УФ) світла та вологи при контрольованих, підвищених температурах. QUV імітує вплив сонячного світла за допомогою флуоресцентних ультрафіолетових ламп, а також імітує росу та дощ за допомогою конденсаційної вологості та / або водяного розпилення.

QUV характеризується наявністю різних типів УФ-ламп які використовуються для різних типів покриттів:

1. QUV з лампами UVA-340 + забезпечує найбільш реалістичне моделювання сонячного світла в короткохвильовій частині ультрафіолетового спектра від 365 нм до 295 нм. Ця область сонячного спектру найбільше шкодить лакофарбовим матеріалам, що в результаті є відмінною кореляцією з результатами на відкритому повітрі.

2. Лампи UVB 313 випромінюють більш сильне короткохвильове УФ-випромінювання, яке зазвичай виявляється на поверхні землі. Лампи UVB-313

найбільш корисні для прискореного контролю якості та дослідження розробок покриттів.

3. UVA 351 має довжину хвилі, відповідну сонячного випромінювання, що проходить через скло. Зазвичай він використовується для випробування внутрішніх покриттів.

4. QFS40 - це тип лампи, який в основному використовується для тестування для порошкових покриттів автомобільної промисловості.

Рисунок 8.27 – Камера прискореного вивітрювання.

Зазвичай для вивчення прискореного вивітрювання покриття використовують зразки з розміром 75 х 300 мм або 75 х 150 мм.

Існує два різні методи роботи QUV. Перший - вологий період з конденсатом, а другий - вологий час з водяним розпилювачем.

Перший метод роботи QUV включає витримування досліджуваних зразків покриття шляхом їх висушування під впливом УФ-ламп при температурі 60 ± 3 °С протягом 4 годин з подальшим періодом їх конденсації при 50 ± 3 °С протягом 4 годин. По закінченню одного циклу випробування перевіряється зміна властивостей дослідженого покриття. Цикли випробування продовжуються до встановлених вимог на покриття.

Другий метод з водним розпиленням включає витримування досліджуваних зразків покриття на рівні температури 50 ± 3 °С з УФ-опромінюванням при вмісті вологи 15 % та тривалістю протягом 5 годин. Далі УФ-опромінювання покриття відбувається при температурі 25 ± 3 °С із вологістю ≥ 90 % протягом 1 години з подальшим підсушуванням покриття при температурі 30 °С протягом 5 годин.

Проте саме перший спосіб конденсація вологи є найбільш реалістичнішим для імітації впливу вологи на вулиці.

Оцінка результату випробування.

В ході експерименту проводиться оцінка результатів випробування досліджених пластин порошкового покриття в камері прискореного вивітрювання порівняно із контрольними зразками за наступними критеріями:

а) Вимірювання блиску ISO 2813;

б) оцінка різниці кольорів ISO 7724-1

в) виявлення поверхневих дефектів ISO 4628-1

г) оцінка подряпин ISO 4628-8

8.20. Стійкість порошкових покриттів до хімічних речовин.

Даний метод випробування використовується для перевірки стійкості порошкових покриттів до хімічних речовин. Стійкість порошкового покриття до хімічних речовин визначається відповідно до ISO 2812-3 «Фарби та лаки - Визначення стійкості до рідин - Частина 3: Метод із застосуванням абсорбуючого середовища».

Методика випробування. В якості випробувальних зразків використовуються пластини розміром 70 х 150 мм і товщиною 0,5-1.0 мм, Досліджувані порошкові покриття наносять на обидві сторони пластин. Товщина плівки покриття повинна знаходитися в рекомендованому діапазоні 70...90 мкм. Перед початком випробування панелі покриття слід зберігати при кімнатних умовах (23 ± 2 ^{o}C) протягом 1 години.

Для випробувань використовуються наступні хімічні речовини: 8 %-вий розчин оцтової кислоти (CH_3COOH); 25 %-вий розчин сірчаної кислоти (H_2SO_4); 25 %-вий розчин соляної кислоти (HCl; 25 %-вий розчин азотної кислоти (HNO_3); 3 %, 5 % і 10 %-вий розчин гідроксиду натрію (NaOH); 5 %-вий розчин хлориду натрію (NaCl); мінеральне масло та бензин.

Існує два основних метода визначення стійкості порошкових покриттів до хімічних речовин:

Метод 1: Занурення досліджуваних пластин покриттів.

В Контейнер / ексикатор з хімічною рідиною вертикально занурюють досліджувані пластини покриття на 2/3 висоти так, щоб відстань між ними і до стінок контейнера було не менше 10 мм. Для забезпечення вертикального положення досліджуваних пластин покриття їх розміщують між двома скляними паличками, які опираються на стінки контейнера. Далі контейнер для випробування герметично закривається кришкою або алюмінієвою фольгою для запобігання випаровуванню. Під час випробування, якщо кількість хімічних речовин у контейнері зменшується через витік, зменшена кількість поновлюється. Випробування пластин покриття на стійкість до

мінерального масла, бензину, води і розчинів солей проводять при температурі (20 ± 2) ºС протягом 24 год. При випробуванні пластин покриття на стійкість до кислот і лугів ексикатор із зразками розміщують в сушильну шафу, та витримують при температурі (60 ± 2) ºС протягом 8 год з подальшим витягуванням ексикатору з термошафи та витримуванням при температурі (20 ± 2) ° С протягом 16 год. По закінченню часу випробування, досліджувані пластини покриття, які піддавались впливу мінерального масла, протирають ваткою, злегка змоченою уайт-спіритом (до повного видалення слідів масла). Після випробувань в розчинах солей, кислот і лугів зразки промивають проточною водою і сушать за допомогою фільтрувального паперу.

Метод 2: Занурення досліджуваних пластин покриттів.

На горизонтально розташовану пластину покриття на відстані не менше 20 мм від краю і один від одного поміщають два тампона, змочених хімічною речовиною, які накривають склом відповідного розміру, для уникнення випаровування речовини. Тривалість випробувань стійкості пластин порошкового покриття при впливі відібраних хімічних речовин проводять протягом 7 діб при температурі (20 ± 2) ºС. По закінченню часу випробувальні пластини покриття, які піддавались впливу мінерального масла, протирають ваткою, злегка змоченою уайт-спіритом (до повного видалення слідів масла). Після випробувань в розчинах солей, кислот і лугів зразки промивають проточною водою і сушать за допомогою фільтрувального паперу.

Оцінка результату випробування.

В ході експерименту проводиться оцінка результатів випробування досліджених пластин порошкового покриття в різних хімічних речовинах порівняно із контрольними зразками за наступними критеріями:

а) вимірювання блиску ISO 2813;

б) оцінка різниці кольорів ISO 7724-1;

в) твердість покриття за грифельними олівцями;

г) адгезія покриття.

8.21. Стійкість порошкових покриттів до SO_2.

Суть методу полягає в прискоренні корозійного процесу порошкових покриттів при впливі сірчистого газу, також відомий як тест Вестерніша. Пари SO_2 в атмосфері поєднуються з вологістю повітря, утворюючи сірчану кислоту (H_2SO_4), що викликаю утворення кислотних дощів. Стійкість порошкового покриття до SO_2 визначається відповідно до ISO 6988: 1985 «Металеві та інші неорганічні покриття. Випробування на діоксид сірки із загальною конденсацією вологи».

Методика випробування. В якості випробувальних зразків використовуються металеві пластини із товщиною 0,5-1.0 мм. Досліджувані порошкові покриття наносять на обидві сторони пластин. Рекомендована товщина плівки покриття знаходитися в діапазоні 80...120 мкм. Перед початком випробування панелі покриття слід зберігати при кімнатних умовах (23 ± 2 ºС) протягом 7 діб.

В якості обладнання використовується випробувальна камера сірчистого газу з герметичними дверцятами, об'ємом не менше 0,3 м^3 (рис.8.28).

Рисунок 8.28 – Камера сірчистого газу.

Камера, виготовлена з матеріалів, стійких до впливу сірчистого газу, має: пристрій для введення газу ззовні, яке розташоване зліва (рис. 1) на висоті 50 мм від дна камери і забезпечує рівномірність надходження газу до камери, а також не допускає пряме попадання струменя газу на зразки; пристрій, який розташовано справа, для відбору проб і видалення відпрацьованого газу з камери з наступною нейтралізацією його; пристрій для контролю температури, встановлений у верхній частині камери.

Досліджувані панелі покриття розміщують в камері шляхом їх підвішування вертикально на нитках або гачках з полімерних або інших неметалічних матеріалів. Відстань між зразками повинно бути не менше 20 мм, відстань від стінок або верхній частині камери - 100 мм, а відстань від дна камери - 200 мм. Досліджувані зразки повинні займати не більше 30 % від загального об’єму камери. Після того, як випробувальна камера щільно закрита, подається 2 літри де-іонізованої води або води, обробленої зворотним осмосом. Одразу після встановлення режиму випробування - температура (35±2) ºС, відносну вологість - (75 ± 5) %, в камеру подається діоксид сірки, який вступаючи у взаємодію з де-іонізованою водою утворює сірчисту кислоту. В результаті на зразках виступає конденсат схожий по взаємодії з

кислотними дощами. Концентрація діоксиду сірки в камері становить (75±15) мг/м^3, яку підтримують безперервно за допомогою газоаналізатора.

Випробування покриття при заданій температурі і вологості триває протягом 8 годин. Потім починається 16-годинна фаза вентиляції. Цей 24-годинний період називається циклом. Зазвичай тест займає 15 циклів.

Оцінка результату випробування.

В результаті п’ятнадцяти циклів випробування по 24 години оцінюється утворення червоної іржі на поверхні пластин покриття, яке повинно становити не більше 15 % від загальної площі покриття.

8.22. Випробування покриття до катодного розділення.

Суть методу полягає у випробуванні порошкового покриття на корозійну стійкість, які використовуються для підземних покриттів, епоксидних покриттів наплавлених на труби і покриттів виготовлених для залізобетонних конструкцій. Це метод, при якому випробовується катодна стійкість покриття в ґрунті та бетоні до корозії. Це одне з первинних випробувань у виробництві покриттів наплавлених на залізобетонні труби. Корозійна стійкість порошкового покриття методом катодного розділення визначається відповідно до Canadian Standard CAN / CSA - Z 245, 20 - 02 «Зовнішнє епоксидне покриття для сталевих та залізобетонних труб».

Методика випробування. В якості обладнання використовується блок постійного струму з керованою вихідною напругою (рис. 8.29), а також лабораторна сушильна шафа, температура якої регулюється з точністю до 3 °С.

Рисунок 8.29 – Блок постійного струму з керованою вихідною напругою.

Панелі з порошковим покриттям, що підлягають випробуванню, готують шляхом гарячого нанесення з наступною послідовністю: гарячекатані сталеві пластини розміром 100х150х3 мм та 80х200х3 мм піддають хімічній або механічні очистці з подальшим їх витримуванням в сушильній шафі при температурі 200 °С протягом 30 хвилин. Як тільки пластини буде вийнято з

сушильної шафи, без їх охолодження, відбувається миттєве нанесення порошкової фарби з обох сторін досліджуваних пластин.

Далі пофарбовані пластини розміщують у сушильній шафі з подальшим режимом затвердіння порошкового покриття при температурі 200 °С та тривалості 5 хв. По закінченню режиму твердіння пластини виймають з духовки і дають охолонути до кімнатної температури. Товщина плівки покриття після затвердіння повинна знаходитись в межах 150…200 мкм. Випробування не застосовується до пластини покриття, товщина плівки якої перевищує вказані межі.

По середині зразка пластини отриманого порошкового покриття за допомогою свердла виконується отвір діаметром 3,0…3,2 мм до початку оголення сталевої основи. Далі над просвердленим отвором по центрі на поверхні покриття фіксується пластиковий циліндр (діаметром 75 ± 3 мм) та герметично приклеюється за допомогою силіконового клею.

Після висихання силіконового клею досліджувану пластину покриття розміщують на нагрівальну плиту або в сушильну шафу, яка забезпечує температуру 65 + 3 °С. У пластиковий циліндр наливають 3 % розчин NaCl об'ємом 300 мл попередньо нагрітого до температури випробування. Рівень розчину в пластиковому циліндрі підтримується додаванням/поновленням розчину не рідше ніж один раз на день. Далі в розчин розміщується електрод з подальшим підключення його до плюсового (+) проводу від джерела живлення постійного струму, а мінусовий (-) провід від джерела постійного струму підключають до оголеного місця підготовленого на зразку для підвіски у верхній-середині пластини покриття за допомогою дротяного затиску або гвинта. Потім на випробувальну панель покриття подається напруга 3,5 В з витримування постійної температурі 65 + 3 °С протягом 48 годин. По закінченню випробування пластина порошкового покриття виймається з дослідної камери та охолоджується при температурі 20 °С протягом 30 хв з подальшою оцінкою характеристики катодного розділення зразка покриття протягом 1 години після зняття з тепла.

Далі, за допомогою спеціального леза з отвору в центрі пластини покриття виконують радіальні подряпини (рис. 8.30). Довжина подряпин повинна бути не менше 20 мм від центру із глибиною до початку оголення сталевої основи.

Далі, обережно видаляють (адгезійно) ослаблене покриття лезом ножа, яке розташовується з початку утвореного отвору на поверхні пластини покриття, під кутом до границі покриття/субстрат та з напрямом зусилля від центу до краю пластини покриття. Підйомне зусилля триває до точки, в якій плівка чинить опір відшаруванню. Виконується кілька вимірів в напрямку

радіального зрізу, і розраховується середнє значення відстані відшарування покриття.

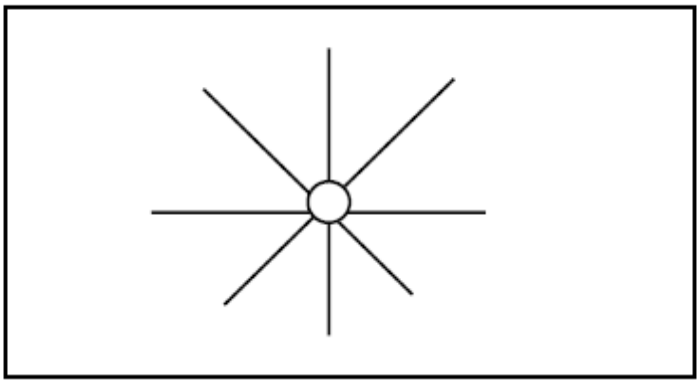


Рисунок 8.30 – Вигляд радіальних подряпин на поверхні покриття.

Оцінка результату випробування.

В результаті катодного розділення випробувального порошкового покриття оцінюється середнє значення відстані відшарування покриття, яке повинно не більше 8 мм.

8.23. Стійкість порошкового покриття до будівельного розчину.

Даний метод випробування охоплює оцінку стійкості порошкових покриттів, що застосовуються для екструдованих алюмінієвих підкладок, до будівельного розчину. Стійкість порошкового покриття до будівельного розчину визначається відповідно до ДСТУ EN 12206-1:2015 «Фарби та лаки. Покриття алюмінію і алюмінієвих сплавів для архітектурних цілей. Частина 1. Порошкові покриття».

Методика випробування. В якості випробувальних зразків використовуються металеві або алюмінієві пластини розміром 150 мм х 100 мм із товщиною 0,8…1,0 мм. Досліджувані порошкові покриття наносять на обидві сторони пластин. Рекомендована товщина плівки покриття знаходитися в діапазоні 80...120 мкм. Перед початком випробування панелі покриття слід зберігати при температурі (23 ± 2) ° С та (50 ± 5)% відносної вологості протягом 1-ї години.

В якості будівельного розчину використовується суміш з 15 г гашеного вапна, 41 г цементу та 244 г піску до якої додається водопровідна вода, поки вона не досягне м’якої консистенції/пасти згідно EN 12206-1.Далі відбувається нанесення чотирьох порцій отриманого будівельного на покриття випробувальної панелі розчину з діаметром 15 мм і товщиною близько 6 мм.

Досліджувані пластини покриття з будівельним розчином розміщується на 24 години в середовищі з температурою 38 ± 3 ° С та відносною вологістю 95 ± 5 %. По закінченні цього періоду пластини охолоджують до температури (23 ± 2) ° С та ручним способом знімають будівельний розчин з поверхні покриття. Далі фільтр діаметром 55 мм змочують 1,5 мл 10 % HCl і наносять на область залишків будівельного розчину з подальшим його витримуванням протягом 15 хвилин. Потім область ретельно очищають деіонізованою водою, промивають і сушать.

Оцінка результату випробування.

Стійкість випробувальних пластини покриття до будівельного розчину, оцінюють візуально, як на рис. 8.31, що наведено нижче.

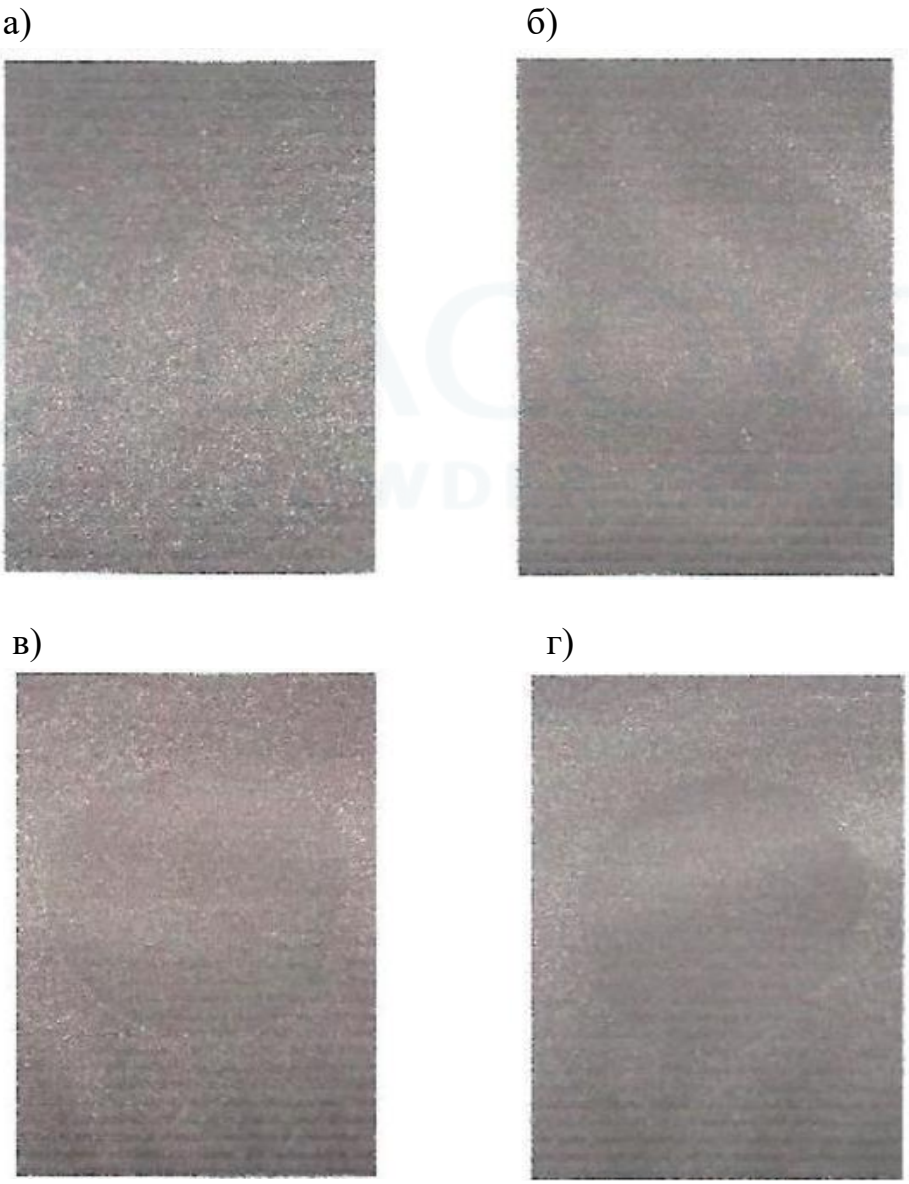


Рисунок 8.31 – Вигляд (а, б, в, г) порошкових покриттів після випробування.

Основною вимогою до полімерного порошкового покриття є те, що будівельний розчин повинен легко видалятись з поверхні та не повинні з'явитись зміни в зовнішньому вигляді / кольорі дослідженого покриття. Будь-яке механічне пошкодження покриття від частинок піску до уваги не приймається. Таким чином покриття, що зображено на рис. 8.31 а, б, пройшли випробування на стійкість до будівельного розчину в той час, як покриття на рис. 8.31 в, г, випробування не пройшли.

8.24. Корозійна стійкість покриття методом Мачу.

Метод Мачу - це прискорене випробування на корозію (випробування зануренням) пластин покриття відповідно до специфікацій Qualicoat. Тест Мачу дає можливість оцінити вплив погодних умов на довговічність систем порошкового покриття, вицвітання пігментів, помутніння плівки і втрату блиску плівки. Даний метод є прискореним випробуванням покриття на стійкість до корозії, спеціально необхідний для отримання QUALICOAT та GSB. Міжнародного стандарту на випробування не існує.

Методика випробування. В якості обладнання використовується випробувальна ванна Machu (рис. 8.32) об’ємом 11 літрів, включно з верхньою кришкою. Крім цього в якості додаткового обладнання використовується фіксатор тест-панелей з пластиковою ємністю (рис. 8.33, а), та прилад для подряпин тест-панелей (рис. 8.33, б).

Для випробувальних зразків використовуються сталеві, алюмінієві або оцинковані пластини розміром 150 мм х 70 мм, 100 х 70 мм, 70 х 70 мм із товщиною 0,8…1,0 мм. Досліджувані порошкові покриття наносять на обидві сторони пластин. Рекомендована товщина плівки покриття знаходитися в діапазоні 80...100 мкм.

Перед початком випробування на поверхні отриманого покриття виконується діагональний надріз «хрест-навхрест» із товщиною до початку оголення сталевої основи за допомогою приладу для подряпин. Якщо розміри зразка менше 70 х 70 мм, уздовж покриття виконується лише один повздовжній надріз. Далі тестові панелі покриття розміщують на фіксатор у пластиковому контейнері, який наповнюють хімічним розчином до повного занурення досліджуваних зразків.

Хімічний розчин для випробування стійкості на корозії порошкового покриття готують залежно від виду металевої підкладки (субстрату). Так, при використанні сталевої та алюмінієвої підкладки для порошкового покриття застосовують розчин з pH – 3,0…3,05, який складається з: NaCl – 50 ± 1гр, оцтова кислота CH_3COOH – 10 ± 1 мл, 30 % H_2O_2 – 5 ± 1 мл. При використанні

оцинкованої підкладки для порошкового покриття застосовують розчин з pH – 6,0 який складається з: NaCl – 50 ± 1гр та 30 % H_2O_2 – 10 ± 1 мл.

Далі пластиковий контейнер з досліджуваними зразками розміщують у випробувальну ванну Мачу, щільно закривають кришкою, щоб запобігти забруднення розчину на водяній бані та підігрівають до температури 37 ± 1 ° С. Тривалість випробування при заданій температурі становить 48 ± 0,5 годин. По закінченню випробування досліджувані пластини покриття промивають під проточною водою з подальшим їх підсушуванням.

Рисунок 8.32 – Випробувальна ванна Мачу.

а) б)

Рисунок 8.33 – Пластиковий фіксатор тест-панелей (а), прилад для подряпин тест-панелей (б).

Оцінка результату випробування.

Оцінка корозійної стійкості випробувальних пластин покриття методом Мачу визначається шляхом вимірювання ділянок відшарування покриття за допомогою леза ножа Стенлі, яке розташовується під кутом до границі покриття/субстрат та з напрямом зусилля для видалення покриття з субстрату.

Розміри найбільшим ділянок відшарування, що виміряні від кромки хрестового надрізу до закінчення підриву покриття повинні відповідати вимогам згідно QUALICOAT ≤ 0,5 мм та згідно GSB ≤ 1,0 мм.

ВИСНОВОК

За результатами досліджень встановлено, що порошкові лакофарбові матеріали – продукти які є ефективними для створення техніко-економічного та екологічного захисного покриття із заданими властивостями для захисту металевих та залізобетонних виробів і конструкцій. Отримання заданих властивостей порошкового покриття при забезпеченні високої довговічності матеріалу залежать від багатьох факторів, таких як хімічна структура та щільність зшивання плівкоутворювача, типу затверджувача, хімічної природи наповнювача та функціональних добавок, в яких кожен з компонентів бере участь в процесі структуроутворення та вносить суттєвий вклад в технологічні та експлуатаційні властивості матеріалу. Так, плівкоутворювач є основою отримання покриття, що здатний з'єднувати в одне ціле компоненти системи та визначає основні властивості матеріалу, залежно від хімічної структури, функціональності, в'язкості та індексу розплаву, температури склування та кислотного числа. При цьому для кожного типу плівкоутворювача використовуються різні типи затверджувачів, завдяки яким утворюється необоротно зшита полімерна мережа різної структури. Наповнювач сприяє регулюванню фізико-механічних і експлуатаційних властивостей матеріалу із врахуванням хімічної природи, морфології, розміру частинок та поверхневої активності наповнювача щодо взаємодії з полімерною матрицею. Хімічні добавки різних функціональних груп, такі як агенти розтікання для можливості регулювання в'язкості в розплавленої фазі та покращення обробки поверхні, дегазатори для регулювання виділення летких сполук під час затвердіння (наприклад, води), воски для підвищення фізико-механічних властивостей матеріалу і т.д.

Доведено можливість отримання порошкових лакофарбових матеріалів із регульованими фізико-механічними властивостями та високою корозійною стійкістю за рахунок системного поєднання карбоксиловмісної плівкоутворюючої речовини, затверджувача, силікатного наповнювача, комплексних хімічних добавок реологічної-дегазуючої та антикорозійної дії з врахуванням специфіки індивідуального впливу і механізму структуроутворюючої дії кожного компоненту на властивості порошкових систем з одержання покриттів для антикорозійного захисту будівельних металевих виробів і конструкцій.

Встановлено особливості структуроутворення систем термореактивних порошкових покриттів із високим антикорозійним захистом будівельних виробів і конструкцій при застосуванні методу електрохімічної імпедансної спектроскопії, які полягають у забезпеченні високих імпедансних

характеристик, в т.ч. показників опору пор та ємнісного опору системи покриття до проходження електроліту шляхом формування низькопористої, бездефектної структури полімерної матриці при високому рівні зшивання системи покриття «карбоксильований поліефірний плівкоутворювач – гідроксіалкіламід» під час затвердіння і заповнення вільних просторів на межі поділу «покриття – метал».

Встановлено позитивну роль силікатних наповнювачів у вигляді метакаоліну та тальку в складі порошкового лакофарбового матеріалу, яка полягає у підвищенні міжфазної взаємодії частинок наповнювачів і полімеру шляхом високої поверхневої енергії і реакційної здатності функціональних груп наповнювачів, що сприяє утворенню міцних міжфазних зв'язків в полімерній матриці, підвищує щільність структури та імпедансних характеристик порошкового покриття та, відповідно, забезпечує високу корозійну стійкість матеріалу.

Визначено особливості формування структури термопластичних порошкових лакофарбових матеріалів, і показано, що використання поліденфторидного плівкоутворювача сприяє отриманню високих фізико-механічних властивостей при забезпеченні високої корозійної стійкості покриттів шляхом формування низькопористої, бездефектної структури полімерної матриці при високому рівні заповнення вільних просторів на межі поділу «покриття – залізобетон» під час їх затвердіння.

Розроблено та оптимізовано склади порошкових лакофарбових матеріалів, що характеризуються міцністю до дії зворотного удару ≥ 70 см/кг, міцністю на згин навколо циліндричного стрижня ≤ 8 мм, міцністю на витягування ≥ 7 мм, твердістю – 4Н, адгезією методом решітчастого надрізу класу 0, адгезією методом відриву ≥ 17 МПа, твердістю покриття за од. Шора ≥ 58 МПа.

Розроблено склади лакофарбових матеріалів, які згідно категорій атмосферної корозійної агресивності відповідають класу С3….С5 із забезпеченням високого класу довговічності (Н) від 15 до 25 років.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Harriet Standeven, “Cover the World: A History of the Manufacture of Household Gloss Paints in Britain and the United States from the 1930s to the 1950s,” Modern Paints Uncovered, Tate Modern, 16-19th May 2006.
2. Щодо обмеження викидів летючих органічних сполук унаслідок використання органічних розчинників у певній діяльності та установках : Директива Ради від 11.03.1999 № 1999/13/ЄС. Про обмеження викидів летючих органічних сполук шляхом використання органічних розчинників у певних фарбах і лаках та продукції полірування транспортних засобів та внесення змін і доповнень до Директиви 1999/13/ЄС : Директива Європейського Парламенту та Ради від 21.04.2004 № 2004/42/ЄС.
3. Bocchi, G. J., Modern Paints and Coatings, 76, 44, 1986.
4. R. Mafi, S. M. Mirabedini, R. Naderi, and M. M. Attar, “Effect of curing characterization on the corrosion performance of polyester and polyester/epoxy powder coatings,” Corrosion Science, vol. 50, no. 12, pp. 3280–3286, 2008. [Бліхарський З. Я. Реконструкція та підсилення будівель і споруд. Львів: Видавництво Львівської політехніки. 2008. 107 с.
5. Улиг Г.Г., Реви Р.У. Коррозия и боротьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Под. ред. А.М. Сухотина: пер. с англ.- Л.: Химия. - 1989. – 456 с.
6. C. Zanella, Writer, Organic Coatings. [Performance]. JTH, 2017; L. Veleva and R. Kane, "Atmospheric corrosion, Corrosion: Fundamentals. Testing, and Protection, Vol 13A," in ASM Handbook- Online, ASM International, 2003, pp. 196-209.; Решетняк О.В., Горбачевська Х.Р., Крупак І.М. Антикорозійний захист металевих виробів: Лабораторний практикум // - Львів: ЛНУ імені Івана Франка. - 1999. – 42 с.
7. Кривенко П.В. Будівельне матеріалознавство / П.В. Кривенко, К.К. Пушкарьова, В.Б. Барановський та ін. // Будівельне матеріалознавство: Підручник. – К.: ТОВ УВПК «ЕксОб», 2004. – 455 с.
8. Белеевский В.С., Куделин Ю.И. Защита металлов. Т. XXY. 1. 1989. с.80−85 с.
9. Томатов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: АН СССР, 1960. – 590 с.
10. Ульянин Е. А Коррозионностойкие стали и сплавы. / Е. А Ульянин. Справочник – М.: Химия. 1995. – 213 с.
11. Структура и коррозия металлов и сплавов. Атлас. Справочник. Под редакцией Е.А. Ульянина. М., Металлургия, 1989, 232 с; Проскуркин Е.В., Геловани В.А., Сонк А.Н. Диффузионные цинковые покрытия: свойства,

области применения: справочник под ред. Е.В. Проскуркина, Д.А. Сухомлина. – М.: Наука, 2017. – 310 с.
12. ГОСТ 15150-69 Машини, прилади і інші технічні вироби. Виконання для різних кліматичних районів. Категорії, умови експлуатації, зберігання і транспортування в частині дії кліматичних чинників зовнішнього середовища. 1971, 84 с.
13. ДСТУ Б В.2.6-193: 2013 Захист металевих конструкцій від корозії. Вимоги до проектування; СНиП 2.03.11-85 Защита строительных конструкций от коррозии (Захист будівельних конструкцій від корозії) / Госстрой СССР. — М.: ЦИТП Госстроя СССР. 1986. — 48 с.] та категоріями корозії [ISO 12944:2007 Paints and varnishes — Corrosion protection of steel structures by protective paint systems (Лаки і фарби. Захист від корозії сталевих конструкцій системами захисних покриттів).
14. Зрунек М. Противокоррозионная защита металлических конструкцій /М. Зрунек– М.:Машиностроение, 1984.–136 с.; J. Snodgrass, "Corrosion Resistance of Aluminum Alloys, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A," in ASM Handbook - Online, ASM International, 2003, pp. 689-691; Брок Т., Гротэклаус М., Мишке П. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. 2-е изд. стереотип. М.: Пэйнт-Медиа. 2007. 548 с.
15. Лаки, краски, защитные материалы. // Промышленно - строительное обозрение,№ 4(94), 2006, сс. 84-89.
16. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии—М.: Физматлих, 2006. – 336 с.
17. ДСТУ Б В.2.6-193:2013 Защита металлических конструкций от коррозии. Требования к проектированию.
18. Волосюк В. Ф. Гаряче або холодне цинкування Електронний ресурс. - Мінськ, 2012. - 6 с.
19. Зарубіна Л. П. Захист будівель, споруд, конструкцій і устаткування від корозії. Біологічний захист. - М .: Инфра-Інженерія, 2015. - 224 с.
20. Sandelin, R. W. Galvanizing characteristic of different types of steel / R. W. Sandelin // Wire and wire product. – 1940. – 15. – p. 655-660.
21. Проскуркин, Е. В. Диффузионные цинковые покрытия. - М.: Металлургия, 1972. - 248 с.
22. Проскуркин Е. В. Анализ качества горячеоцинкованной продукции / Е. В. Проскуркин, В. А. Шанилов, А. И. Сухомлин // Сталь. – 1998. - № 2. - С. 56-59.
23. Проскуркин Е. В., Попович В. А., Мороз А. Т. Цинкование. Справ. изд. – М.: Металлургия, 1988. – 528 с.

24. Игнатенко Т. Ставка на качество // Металлоснабжение и сбыт. - 2014. - № 7-8. - С. 101-104.
25. Улиг Г., Реви Р. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. -Л.: Химия. - 1990. - 455 с.;, Beczkowiak H. Thermal Spraying and Thermal Sprayed Coatings. -N.Y.: Dekker. - 1992 - 264 p.
26. Г.В. Похмурська, М.М. Студент, В.І. Похмурський. Газотермічні покриття : навчальний посібник. - Львів, 2017.- 180 с; Інженерія поверхні: Підручник / К. А. Ющенко, Ю. С. Борисов, В. Д. Кузнецов, В. М. Корж — К.: Наукова думка, 2007. — 559 с.
27. Астахов Є. А., Артемчук В. В. Особливості застосування газотермічного нанесення відновлювальних покриттів / Восточно-Европейский журнал передовых технологий. № 3/5 (57) 2012. С.4-10.
28. Астахов Є. А., Артемчук В. В. Особливості застосування газотермічного нанесення відновлювальних покриттів / Восточно-Европейский журнал передовых технологий. № 3/5 (57) 2012. С.4-10.
29. Handbook of corrosion inhibitors / Ed. M.Ash. - NY: Synapse Information Resources, 2000. - 322 p.
30. ГОСТ 9.304-87 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия газотермические. Общие требования и методы контроля, Госстандарт СССР, 18.12.1987, с.14; Куприянов И.Л., Геллер М.А. Газотермические покрытия с повы-шенной прочностью сцепления. - Мн.: Навука і тзхніка, 1990. - 176 с.
31. Червінська, Н. Р. Корозія. Захист металів від корозії. Фізико-хімічна механіка матеріалів 54. № 1. 2018. 140-142.; Семенова І.В., Флоріанович Г.М., Хорошилов А.В. Корозія і захист від корозії М.; ФИЗМАТЛИТ. 2002. 336 с.
32. Семенова І.В., Флоріанович Г.М., Хорошилов А.В. Корозія і захист від корозії М.; ФИЗМАТЛИТ. 2002. 336 с.; Савенко, В. І., Фіалко, Н. М., ХаілАбуСал, А. А., Висоцька, Л. М. Ефективна боротьба з корозією металів екологічно чистими засобами. Ways to Improve Construction Efficiency, №32. 2014. С. 28-36.
33. Guangzhi Zhang, “The protection measures and regular pattern of hull corrosion,” Chinese Journal of Ship Repairing. vol. 16. May 2003. pp. 53-58.
34. Guangzhi Zhang, “The protection measures and regular pattern of hull corrosion,” Chinese Journal of Ship Repairing. vol. 16. May 2003. pp. 53-58.
35. C. Smith, T. Siewert, B. Mishra, D. Olson, A. Lassiegne, Coatings for Corrosion Protection : Offshore Oil and Gas Operation Facilities. 2004. p. 334.; Guides to good practice in corrosion control - Coating for the Protection Steelwork, National Physical Laboratory (NPL), 200; Наибова Т. М., Алиева З. Н., Аббасова К. Г. Антикоррозионные покрытия на основе модифицированных

фенолоформальдегидных и эпоксидных олигомеров // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2012. №11.
36. Mc Cafferty, E. Introduction to Corrosion Science / E. Mc Cafferty. – Springer, 2010. – 583 p.
37. Дринберг А.Я. Технология лакокрасочных покрытий / А.Я. Дринберг, А.А. Снедзе, А.В. Тихомиров. – М. - Л.: Госхимиздат, 1951. – 528с.
38. Яковлев, А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий / А.Д. Яковлев. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2008. – 448с.
39. ДСТУ ISO 12944-5:2020 Фарби та лаки. Захист від корозії сталевих конструкцій захисними лакофарбовими системами. Частина 5.
40. Svidersky V, Karavaev T 2010 State, structure and prospects of development of the market of paint and varnish production in Ukraine Paints and varnishes and their application 8-16.
41. Council Directive 1999/13/EC Solvent Emission Directive European Commission 30, Directive 2004/42/EC Limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain paints and varnishes and vehicle refinishing products European Parliament and of the Council L 143/87-96.
42. Maty, J. (2004). “90 Years with PCI: A Retrospective” Paint & Coatings Industry Magazine, 20:11 (November), pp. 28-29/
43. E. Spyrou, Powder Coatings Chemistry and Technology, 3rd Edition, Hanover: Vincentz Network GmbH & Co KG, 2012.
44. Al-Sherrawi M.H. Corrosion as a Source of Destruction in Construction / M.H. Al-Sherrawi, V. Lyashenko, E.M. Edaan and S. Sotnik // International Journal of Civil Engineering and Technology, 2018, 9(5). – pp. 306–314.
45. Штарк И. Долговечность бетона / И. Штарк, В. Бернд: Пер. с нем. А. Тулганова; Под ред. П. Кривенко. – К. : Оранта, 2004. – 295 с.
46. Шишкін О.О. Спеціальні бетони для підсилення будівельних конструкцій, що експлуатуються в умовах дії агресивних середовищ // Навчальний посібник для студентів ВНЗ - Кривий Ріг: “Мінерал”, 2001.- 113 с.
47. Балалаев Г.А., Медвелев В.М., Мощанский Н.А. Защита строительных конструкций от коррозии. //Учебное пособие для студентов ВУЗов М.: Стройиздат, 1966. – 224 с.
48. ДСТУ Б В. 2.6-145:2010 Конструкції будинків і споруд. Захист бетонних і залізобетонних конструкцій від корозії. Загальні технічні вимоги. – К.Мінрегіонбуд, 2010 – 52 с.
49. Бабушкин В. И. Защита строительных конструкций от коррозии, старения и износа / В. И. Бабушкин; Х. : Вища школа, 1989. – 167 с.

50. Защита подземных металлических сооружений от коррозии: Справочник / И. В. Стрижевский, А. Д. Белоголовский и др. – М. : Стройиздат, 1990. – 303 с.
51. Защита строительных конструкций от коррозии: Справочник строителя / Под ред. А. М. Орлова; М. : Стройиздат, 1991. – 255 с.
52. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В. М. Москвин, Ф. М. Иванов, С. Н. Алексеев, Е. А. Гузеев; М. : Стройиздат, 1980. – 536 с.
53. Чехов А. П. Захист будівельних конструкцій від корозії / А. П. Чехов, В. М. Глущенко. – К. : Вища школа, 1994. – 213 с.
54. Берлин А. А. Основы адгезии полимеров / А. А. Берлин, В. Е. Басив. – М. : Химия, 1974. – 391 с.
55. Добшиц Л. М. Пути повышения долговечности цементных бетонов / Л. М. Добщиц // Транспорт : Наука, техника, управление.– 2002. - № 12.–С.31-34.
56. Зубов П. И. Исследование влияния межмолекулярного взаимодействия полимер – твердое тело на механические свойства полимерных покрытий / П. И. Зубов // Докл. АН СССР. – 1966. – Т. 107, № 1. – С. 139–142.
57. Мощанский Н.А. Повышение стойкости строительных матералов и конструкций, работающих в условиях агрессивных сред.// М. Госстройархиздат, 1962. - 235 с.
58. Квачев Ю. П. Производство и переработка пластмасс, синтетических смол и стекловолокна / Ю. П. Квачев, Л. Н. Седов, П. З. Ли // ТЭИ. – 1968. – № 6. – С. 32–35.
59. Авдеева Г. М. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол: дис. канд. техн. наук / Г. М. Авдеева. – М., 1972. – 216 с.
60. Рейбман А.И. Защитные лакокрасочные покрытия—Л.: Химия, 1973. – 336 с.
61. Корнеев А. Д. Структурообразование и свойства полимербетонов : автореф. дис. … канд. техн. наук / А. Д. Корнеев. – Днепропетровск, 1982. – 22 с.
62. Наполнители для полимерных композиционных материалов : справ. пособие / пер. с нем. под ред. П. Г. Бабаевского. – М. : Химия, 1981. – 736 с.
63. Соломатов В. И. Развитие полиструктурной теории композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов // Материалы юбилейной конферен-ции. – М. : МИИТ, 2001. – С. 56–66.
64. Тугов И. И. Химия и физика полимеров : учеб. пособие для вузов / И. И. Тугов, Г. И. Костыркина. – М. : Химия, 1989. – 432 с.
65. Промышленные полимерные композиционные материалы / под ред. М. Ричардсона. – М. : Химия, 1980. – 472 с.
66. Орлова О.В., Фомичева Т.Н. Технология лаков и красок: Учебник для техникумов—М.: Химия, 1990 – 384 с.

67. Готлиб Е.М. Прогнозирование долговечности эпоксидных композиционных материалов в агрессивных средах / Готлиб Е.М., Кевлишвили З.С., Соколова Ю.А. // Пластические массы. – 1995. – № 3. – С. 36-37.
68. Кочнова З.А. Отвердители для эпоксидных пленкообразователей / Кочнова З.А., Шодэ Л.Г. // Лакокрасочные материалы и их применение – 1995. - №3-4. – С. 42-47.
69. Helfand D. Recent developments in epoxy resins and curing agents / D. Helfand // J. of Coatings Technology. - 1996. - V.68, №852. - P. 73-79.
70. Air Products and Chemicals, Inc., EP 0.264.861 (1987).
71. Matlack, J.D., Metzger, A.P., Polymer Letters, 4, 875 (1966)
72. Lehr, D.W. (1991). Powder Coating Systems (McGraw-Hill, New York).
73. Gribble, P. (1990). “A History of Powder Coating” in Seymour, R. and H. Mark (eds). Organic Coatings: Their Origin and Development (Elsevier, New York), pp. 315-321.
74. Maty, J. (2004). “90 Years with PCI: A Retrospective” Paint & Coatings Industry Magazine, 20:11 (November), pp. 28-29.
75. Hüneke von H., Metalloberfläche, 24, (9), 315, 1970ю
76. Unilever N.V., DE Pat. 2.163.962, 1971.
77. Bodnar, E., Product Finishing, August 1988, p.22.
78. Meiyden, B. van der, in Thermoset Powder Coatings, Ed. John Ward, FMJ International Publications Ltd, Redhill, 1989, p.54.
79. Maguire, G., Product Finishing, October 1988, p.66.
80. Richart, D.S. (1990). “Powder Coating -- Past, Present and Future: A Review of the State of the Art”, Powder Coating, Vol1:1 (September), pp.16-24.
81. Kiefer, S.L. (2004). “Powder Coating Material Developments Promise New Opportunities for Finishers” Metal Finishing, (January), pp. 35-37.
82. Gribble, P. (1990). “A History of Powder Coating” in Seymour, R. and H. Mark (eds). Organic Coatings: Their Origin and Development (Elsevier, New York), pp. 315-321.
83. Misev, A.T., Binda, P.H.G., Hardeman, G., to Stamicarbon BV, NL Pat. 8.800.640, 1988.
84. Osmond, M.F., (1990) “Powder coating the building sector - current trends” in Dawson, S. and R. Vishu (eds) (1990) Powder Coating Applications (Society of Manufacturing Engineering, Dearborn, MI), pp. 57-64.
85. Muhlenkamp, M., (1988) “High-performance Powder Coating for Aluminum”, in Dawson, S. and R. Vishu (eds) (1990) Powder Coating Applications (Society of Manufacturing Engineering, Dearborn, MI), pp. 74-76.

86. Pietchmann, J. and H. Jehn. (2000) “Powder Coatings, Pre-treatment and Quality Controls of Aluminum for Architectural Applications”, Galvanotechnik Vol 91:9, pp.2560-2567.
87. Bailey, J. (1994) “Where Paint Meets the Environment”, Industrial Paint & Powder, (November), p. 14.
88. Cantor, B., F. Dunne and I. Stone (2004) "Metal and Ceramic Matrix Composites: An Oxford-Kobe Materials Text" (IOP Publishers, Bristol, UK) 2004.
89. Akzo Nobel (2009). “Complete Guide to Powder Coatings”, Issue 1 (November), Accessed 10/27/2009.
90. E. Spyrou, Powder Coatings Chemistry and Technology, 3rd Edition, Hanover: Vincentz Network GmbH & Co KG, 2012.
91. Бондаренко С. Рынок ЛКМ Украины: итоги проблемы и ожидания / С. Бондаренко // Капитальное строительство. – 2017. – № 1. – С. 26 – 35. 17.
92. Grenda, W., Spyrou, E., Congress Papers European Coatings Congress (ECS), Nuremberg, 113, 2011.
93. V.E. Spyrou, Powder Coatings – Chemistry and Technology, European Coatings Tech Files, 3rd, 2004., N. Liberto, Powder Coating: The Complete Finisher's Handbook, 4th Edition, Powder Coating Institute, 2012.
94. Kosar, W. P.; Morris, S., Journal of Coatings Technology and Research, 4(1), 51-58, 2007.
95. Grenda, W., Spyrou, E., Congress Papers European Coatings Congress (ECS), Nuremberg, 113, 2011.
96. Crowley. J.D., Teague, G.S., Curtis, L.G., Foulk, R.G., Ball, F.M., J. Paint. Techn., 44, (571), 56 (1972).
97. Plascoat PPA 571, Powder Coater’s Daily, Preview of PCE 2002 Congress, Nuremberg, Jan. (2002).
98. Connely, G., Gaillard, G., Proceedings UK Corrosion 87, Pt 26, no. 37, October (1987) p. 377.
99. Paul, S., in Surface Coatings – Science and Technology, John Wiley & Sons, Chichester (1985) p. 671.
100. Hood, J. D., and Bount, W. W., Powder Coatings Buyers Guide 5(2), 28, 1983.
101. Wicks Z.W., Jones F.N., Pappas S.P. Organic coatings. Science and technology. Vol. 2. Chichester: John Wiley & Sons Ltd. - 1994. - 438 p.
102. Wicks Z.W. Organig Coating, Science and Technology / Z.W. Wicks, F.N. Jones, Wiley&Sons, 1992. – 544 p.
103. Wu, X., Reguxing Shuzhi, 21(4), 29-33, 2006.
104. Gulpen, N.J.H., Werff van de A.J., J. Paint Technol., 47, (608), 81, 1975.
105. Yousuf, M.K., Modern Paints and Coatings, June 1989, p.48.

106. Kerssen, G.W., and Verlaak, J., XXIII FATIPEC Congress book, Vol. B. p. 419, Brussels, June 1996.
107. Bergmans, A., Polym. Paint Colour J. (PPCJ), 191, (4445), 16 (Oct. 2001).
108. Minnesota Mining and Manufacturing Company, US Pat. 3.340.212, 1961.
109. Pappas, S.P., Kunz, V.D. and Pappas, B.C., J. Coat. Technol. 63, (796), 39 (1991).
110. DSM Resins BV, BE Pat. 0.898.100, 1982.
111. Capra, A.; Panero, I.; Lorenzo, D.D., Ghisolfi, S., European Coatings Show, Proceedings, 108, 2011.
112. Wu, B., Padaki, S., and Maetens, D., Proc. 26th Int. Waterborne, High Solids & Powder Coatings Symp., New Orleans, 10–12 Feb. 1999.
113. Williams, F., Armengol, J., Grau, E., Monleon, J., and Schultz, E., Proc. 27th Int. Waterborne, High Solids and Powder Coatings Symp. New Orleans, Feb.2000.
114. Ratliff, K.; Eastman, J.; Faecke, T., Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium, 33rd 133-144, 2006.
115. Maetens, D., Progress in Organic Coatings, 58(2-3), 172-179, 2007.
116. Merfeld, G.; Mordhorst, S.; Koeniger, R.; Acar, A. E.; Molaison, C.; Suriano, J.; Irwin, P.; Warner, R. S.; Gray, K.;Smith, M.; Kovaleski, K.; Garrett, G.; Finley, S.; M., D.; Spicer, M.; Naguy, T., JCT Research,2(8), 661-668, 2005.
117. Hoppe, M., J. Coat. Technol., 60, (763), 53–57, 1988.
118. Merck, Y., Maetens, D., Moens, L., and Buysens, K., European Coatings J. (ECJ) 12 (1999) p. 18.
119. DSM Resins BV, NL Pat. 8.204.206, 1982.
120. Puig M., Anticorrosive Properties Enhancement in Powder Coating Duplex Systems by Means of ZMP Anticorrosive Pigment. Assessment by Electrochemical Techniques / M. Puig, M.J. Gimeno, J.J. Gracenea // Progress in Organic Coatings, 2018, 77. – pp. 1993-1999.
121. Maty, J. (2004). “90 Years with PCI: A Retrospective” Paint & Coatings Industry Magazine, 20:11 (November), pp. 28-29.
122. Hexion Specialty Chemicals, WO 2010069531, 2010.
123. Wicks Z.W. Organig Coating, Science and Technology / Z.W. Wicks, F.N. Jones, Wiley&Sons, 1992. – 544 p.
124. Capra, A.; Panero, I.; Lorenzo, D.D., Ghisolfi, S., European Coatings Show, Proceedings, 108, 2011.
125. Luo, S.; Zheng, Y.; Li, J.; Ke,W. Efect of curing degree and fillers on slurry erosion behavior of fusion-bonded epoxy powder coatings. Wear 2003, 254, 292–297.
126. Liberto, N. User’s Guide to Powder Coating, 4th ed.; Association for Finishing Processes and Society of Manufacturing Engineers: Dearborn, MI, USA,

2003; George,W. Handbook of Fillers, 4th ed.; ChemTec Publishing: Toronto, ON, Canada, 2016.
127. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. – К.: Наук. думка, 1984. – 344 с.
128. Wilkers C. E., Summers J. W., Daniels C. A. Ed. PVC Handbook. Munich: Carl Hanser Verlag, 2005. – 723 p.
129. Улько Н. В., Бойко К. М., Самойленко В. М. Загальна та неорганічна хімія – К.: Либідь, 2004. – 334 с.
130. Smith, O.W., Koleske, J.W., J. Paint. Techn., 45, (582), 60 (1973).
131. Fink F. J. A concise introduction to additives for thermoplastic polymers. Hoboken, Salem: Wily-Scrivener, 2010. – 282 p.
132. Patrick S. G. Practical guide to polyvinyl chloride. – UK: Rapra Technology Limited. – 2005. – 162 p.
133. Grenda, W., Spyrou, E., Congress Papers European Coatings Congress (ECS), Nuremberg, 113, 2011.
134. Hagan, J.W., Paint and Varnish Prod., 4, 45 (1972).
135. Pennwalt Corp., US Pat. 3.193.539 (1965); [8] Pennwalt Corp., US Pat. 3.245.971 (1966);
136. Kureha Chem. Comp., FR Pat. 1.419.741 (1965); [10] Daikin Kogyo Co. Ltd., GB Pat. 1.178.227 (1967).
137. Kali-Chemie AG, GB Pat. 1.057.088 (1967).
138. Miyazawa, T., Ideguchi, Y., J. Polymer. Sci., B3, 541 (1965).
139. Kosar, W. P.; Morris, S., Journal of Coatings Technology and Research, 4(1), 51-58, 2007.
140. Munekata, S., Progress in Organic Coatings, 16, 113 (1988).
141. 3M Innovative Properties Company, WO 2008048884, WO 2008048888, 2008.
142. Kureha Kagaku Kabushiki Kaisha, US Pat. 3.824.115 (1974).
143. Sigma PVDF-Powder Coating", Brochure of Sigma Coatings B.V., July (1987).
144. Naden, V., Industrial Finishing, 3, 20 (1988).
145. Reader, W. J. (1975). Imperial Chemical Industries: A History, vol. 2: The First Quarter-Century, 1926-1952. Oxford: Oxford University Press.
146. P Cossee, Ziegler–Natta Catalysis I. Mechanism of Polymerization of α-olefins with Ziegler–Natta Catalyst, J. Catal., Vol.3, pp.80–88, 1964.
147. ISO 17855-1:2014 Plastics — Polyethylene (PE) moulding and extrusion materials — Part 1: Designation system and basis for specifications.
148. Anon., Finishing Industries, June (1977) p.20.

149. Connely, G., Gaillard, G., Proceedings UK Corrosion 87, Pt 26, no. 37, October (1987) p. 377.
150. Рупінг, M .; Nachtsheim, B. J. (2010). "Огляд нових розробок алкілування Фріделя – Крафта - від зеленої хімії до асиметричного каталізу". Beilstein J. Org. Хім. 6 (6).
151. Miller, P.E., Taft, D. D., Powder Coating, Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, Michigan (1974) p.165; Ball, F.M., Curtis, G.L., J. Powder Coat., 2, (1), 1 (1979).
152. Paul, S., in Surface Coatings – Science and Technology, John Wiley & Sons, Chichester (1985) p. 671.
153. Sumitomo Chemical, Can. Pat. 1.142.675 (1980).
154. DuPont, US Pat. 2.071.250, (1936) (patent appl. from 1931).
155. Floyd, D.E. in Polyamide Resins, Reinhold Publ. Corp., New York (1966).
156. Gaumet, S.; Delprat, P.; Audenaert, M., European Coatings Journal 6, 50-54, 2004.
157. Todareva, L.G., Mikhailov, N.V., Potemkin, Z.I., Kovaleva, M.V., Visokomolekul. Soedin 2, 1728 (1960).
158. Blackmore, C.E., Product Finishing, August (1988) p. 37.
159. Westmore, E.R., Finishing Industries, February (1979) p. 53.
160. McAndrew, T.P.; Audenaert, M.; Petersheim, J., Conference, American Water Works Association, 15, 1-11, 2005.
161. Anon., Kunststof & Rubber, 54, (7), 23 (July 2001).
162. Anon., Finishing, 13, (6), 39 (1989).
163. McAndrew, T.P.; Audenaert, M.; Petersheim, J.; Garcia, D.; Richards, T., Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry) 45(2), 155-156, 2004.
164. Schulz, G.V., Z. Phys. Chem. A 182, 127 (1938).
165. Griehl, W., Förster, F., Faserforschung und Textiltechnik, 7, (10), 463, (1956).
166. Paul, S., in Surface Coatings – Science and Technology, John Wiley & Sons, Chichester (1985) p. 671.
167. Greenspan, F.P., Chemical Reactions of Polymers, Ed. E.M. Fettes Interscience, New York, 1964, p. 152, Paul, S., Surface Coatings: Science and Technology, John Willey and Sons, 1985, p. 219.
168. Wise, J.K., J. Paint Technol., 42, (540), 29, 1970; Wise, J.K., J. Paint Technol., 42, (540), 29, 1970.
169. Brushwell, W., Am. Paint and Coat. J., Nov. 2, 65, 1981.
170. Sumitomo Durez, Jap. Pat. 59.226.066 and 59.226.067, 1983.
171. Peltonen, K., Analyst, 111, 819, 1986).

172. Kimmo Peltonen, Thermal Degradation of Epoxy Powder Paints, Institute of Occupational Health, Helsinki, 1986, Peltonen, K., Analyst, 111, 819, 1986.
173. Peltonen, K., Analyst, 111, 819, 1986.
174. Gulpen, N.J.H., Werff van de A.J., J. Paint Technol., 47, (608), 81, 1975.
175. Dusek, K., Makromol. Chem. Supl., 2, 180, 35, 1979.
176. Flory, P.J., Macromolecules, 15, 99, 1982.
177. Sumitomo Durez KK, Jap. Pat. 59.226.065, 1983.
178. Charlesworth, J.M., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 17, 1557, 1571, 1979
179. Dusek, K., Bleha, M., Lunak, S., J. Poly. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 2393, 1977.
180. Dusek, K., Ilavsky, M., Lunak, S., J. Polym. Sci. Symp., 53, 29, 1975.
181. Macosko, C.W., and Miller, D.R., Macromolecules, 9, 199, 1976.
182. Gordon, M., Proc. Roy. Soc. London, A268, 240, 1962.
183. Tiemersma-Thoone, G.P.J.M., Scholtens, B.J.R., Dusek, K., Proceedings of the First International Conference on Industrial and Applied Mathematics, Paris-La Vilette, June 29-July 3, 1987.
184. Saito, O., Polym. Eng. and Sci., 19, (4), 234, 1979.
185. Pappas, S.P., Kunz, V.D. and Pappas, B.C., J. Coat. Technol. 63, (796), 39 (1991).
186. Allen, G., Holmes, P.A., Walsh, D.J., Faraday Disc., 57, 1974
187. Ehsani, M.; Yousefi, A. A.; Yeganeh, S. S., e-Polymers, http://www.e-polymers.org/journal/papers/ mehsani_201209.pdf,, 2009.
188. DSM Resins BV, BE Pat. 0.898.100, 1982.
189. Hoechst AG, DE Pat. 1.913.923, 1969.
190. Bodnar, E., Product Finishing, August 1988, p.22.
191. Misev, T., XIX FATIPEC Congress, Proceedings, Vol. III., Aachen, 19–23 Sept., 1988, p. 99.
192. Seaborne, L.R., Paint Technology, 19, (208), 6, 1955; Kraft, W.M., Off. Digest, 29, 780, 1957.
193. Patton T.C., Alkyd Resins Technology, Interscience Publishers., John Wiley, New York 1962.
194. Misev, T., Ban, N. and Bravar., M., Hemijska Industrija, 33, (5), 177, 1979.
195. Misev, T., Hemijska Industrija, 34, (6), 164, 1980; Misev, T., J. Coat. Technol. 61, (772), 49, 1989.
196. Cargil Inc., US Pat. 4.275.189, 1980; Kodak Ltd., WP 8.300.328, 1981; Huls AG, EP 317 741, 1987; Mitsui Toatsu Chem. Inc., EP 314 447, 1987.
197. Chemische Werke Huls AG, DE Pat. 3.004.876, 1980.
198. Chemische Werke Huls AG, DE Pat. 3.322.719, 1983.
199. Metallgesellschaft AG, DE Pat. 1.905.825, 1969.

200. Bodnar, E., Product Finishing, August 1988, p.22.
201. DSM Resins BV, EP 0.107.888, 1982.
202. DSM Resins BV, Powder Coating Resins Brochures 1993, 1999, 2000.
203. Hoppe, M., J. Coat. Technol., 60, (763), 53–57, 1988.
204. UCB, WO 2004083326, 2004.
205. Nippon Paint Co., JP 2004196952, 2004
206. DSM, EP 1873183, 2008.
207. Hexion Specialty Chemicals, WO 2010069531, 2010.
208. Capra, A.; Panero, I.; Lorenzo, D.D., Ghisolfi, S., European Coatings Show, Proceedings, 108, 2011.
209. Chiavarini, M., Del Fanti, N., Bigatto, R., Angew. Makromol. Chem., 56, 15, 197.
210. Walz, G., and Kraft, K., Proc. 4th Intern. Conf. in Org. Coat. Sci. & Technol., Athens 1978, p. 56.
211. Williams, F., Armengol, J., Grau, E., Monleon, J., and Schultz, E., Proc. 27th Int. Waterborne, High Solids and Powder Coatings Symp. New Orleans, Feb.2000.
212. Kooistra, M.F., J. Oil Col. Chem. Assoc., 62, 432, 1979.
213. Brydson, J.A., Plastic Materials, 2nd Ed., Chapts. 19–23, Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.
214. Hsieh, B.; Ravichandran, R.; Abi-Karam, F.; Barczak, P., Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium, 33rd 51-61, 2006.
215. Horn, M.B., Acrylic Resins, Reinhold Publishing Corp., New York, 1960, p.15.
216. R.M. Gallas, Acrylic Modified Polyester System for Powder Coatings, Johnson Wax Brochure, 1988.
217. Adapted from Luskin, L.S., Myers, R.J., in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Ed. N.M. Bikales, VolumeI, Interscience Publishers, New York, 1964, p. 299.
218. Fox, T.G., Bull. Am. Phys. Soc., 1, 3, 123, 1956.
219. Ford Motor Company, US Pat. 3.880.946, 1975.
220. Deutsche Gold und Silber Scheideanstalt, US Pat. 3.867.347, 1975.
221. Yousuf, M.K., Modern Paints and Coatings, June 1989, p.48.
222. Dainippon Ink & Chemicals, EP 0.038.635, 1980.
223. Nippon Paint, Jap. Pat.115516, 1986.
224. Yousuf, M.K., and Pfeffer, W.G., Dry-on-Dry Powder Coating Systems, Internal Publication, S.C. Jonson & Son Inc., July, 1988.
225. Kerssen, G.W., and Verlaak, J., XXIII FATIPEC Congress book, Vol. B. p. 419, Brussels, June 1996.

226. Witucki, G.L., Powder Coating, 8, (8), 19 (Nov. 1997); Witucki, G.L., Congress Papers PCE 2000, Amsterdam, Jan. 2000, p. 247.
227. Робертс Дж, Касерио М. «Основы органической химии», т.1. — М.: Мир, 1978. — 844 с.
228. Groggins, P.H., Unit Processes in Organic Synthesis. 3rd Ed., McGraw-Hill, New York, 1947, p. 843.
229. Witucki, G.L., Congress Papers PCE 2000, Amsterdam, Jan. 2000, p. 247.
230. Groggins, P.H., Unit Processes in Organic Synthesis. 3rd Ed., McGraw-Hill, New York, 1947, p. 843.
231. Witucki, G.L., Congress Papers PCE 2000, Amsterdam, Jan. 2000, p. 247.
232. Dow Corning, “Silicone Additives”, Techn. Brochure, 1991.
233. Popa, P., Be A., Storey, R. and Baugh, D., Proc. 26th Int. Waterborne, High Solids and Powder Coatings Symp., New Orleans, 10–12 Feb. 1999.
234. Harris, S., Focus on Powder Coatings, Sept. 1999.
235. Wacker Chemical Corporation, WO 2005063857, 2005.
236. Rawlins, J., Thames, S., Proc. 26th Int. Waterborne, High Solids and Powder Coatings Symp. New Orleans, 10–12 Feb. 1999.
237. Glidden Research Team, Proc. 25th Int. Waterborne, High Solids and Powder Coatings Symp. New Orleans, 18–20 Feb. 1998.
238. De Lange, P.G., J. Coat. Technol. 56, (717), 23 (Oct. 1984) and in Proc. 6th Int. Conf. in Org. Coat. Sci. & Technol., Athens, 1980 p. 366.
239. Luo, S.; Zheng, Y.; Li, J.; Ke,W. Efect of curing degree and fillers on slurry erosion behavior of fusion-bonded epoxy powder coatings. Wear 2003, 254, 292–297.
240. Liberto, N. User’s Guide to Powder Coating, 4th ed.; Association for Finishing Processes and Society of Manufacturing Engineers: Dearborn, MI, USA, 2003; George,W. Handbook of Fillers, 4th ed.; ChemTec Publishing: Toronto, ON, Canada, 2016.
241. Богданова Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов: учебное пособие. МГУ им. М.В. Ломоносова. М., 2010. 68 с.
242. Wypych, G. (2000) Handbook of Fillers, ChemTec Publishing, Toronto, Canada.
243. Мамбиш, С. Е. Минеральные наполнители в промышленности пластмасс / Е.С. Мамбиш // Пластические массы. - 2007. - № 12 - С. 3-5/
244. Наполнители для полимерных композиционных материалов [Текст]: справ. Пособие/ пер. с англ. Бухарова С.В. под ред. Бабаевского П.Г; под ред. Г.С. Каца. - М.: Химия, 1981. - 736 с.

245. Симонов-Емельянов, И.Д. Принципы создания и переработки полимерных композиционных материалов дисперсной структуры [Текст] / И.Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. - 2005. - № 1. - С. 11-16.
246. George Wypych, Handbook of Fillers 2nd Edishion, ChemTec Publishing, Toronto, 1999.
247. Yu, H.; Wang, L.; Shi, Q.; Jiang, S.; Jiang, G., Journal of Applied Polymer Science, 101(4), 2656-2660, 2006.
248. Matyjaszewski, K., 2012. Polymer Science: Polymers for a sustainable environment and green energy. In Elsevier.
249. Ліпатов Ю.С. Фізико-хімічні основи наповнення полімерів. М .: Хімія, 1991. 260 с.; Wolter Jemma. Takind the plunge. Europe Adhesives And Senlants. 2003. Т 20. № 1. P. 8-10.
250. Wang Y-Q. Preparation and mechanical properties of nano-silica/UPR polymer composite / Y-Q. Wang, Y. Guo, R-X. Cui, Z-M. Wang, Y-L. Wu // Science and Engineering of Composite Materials. – 21. – 2014. – P. 471–477.
251. Lange, P.G. de, Proc. XX FATIPEC Congress, Nice, Sept. (1990) p. 395.
252. Rohm and Haas Company, US 20090192247, 2009.
253. Васильев В.В., Протасов В.Д., Болотин В.В. Композиционные материалы: Справочник. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.
254. Яковлев А. Д., Здор В. Ф., Каплан В. И. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе. М.: Химия, 1971. 256 с.
255. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принцип составления рецептур / пер. с нем. С. А. Яковлева, под ред. А. Д. Яковлева. М.:Пэйнт-Медиа, 2007. 237 с.
256. Good R. J., Chauldhary M.K., van Oss C.J. Theory of adhesive forces across interfaces. 2. Орлова О.В., Фомичева Т.Н. Технология лаков и красок: Учебник для техникумов. – М.: Химия, 1990. – 384 с.
257. Cantwell W., Curtis P., Morton J. Composites. 1985, v. 14. № 3, P. 301.
258. Васильев В.В., Протасов В.Д., Болотин В.В. Композиционные материалы: Справочник. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.
259. Wulf, M., Uhlmann, P., Michel, S. and Grundke, K., Congress Papers PCE 2000, Amsterdam, Jan. 2000, p. 299.
260. Ladoo, R.B. "Wollastonite-A New Industrial Mineral." Engineering and Mining J. November 1950, Engelhard, C.L. "Calcium Metasilicate-An Extender Pigment." American Paint & Coatings J. September 10, 1979.
261. Ladoo, R.B. "Wollastonite-A New Industrial Mineral." Engineering and Mining J. November 1950.

262. Piazza, D.; Lorandi, N. P.; Pasqual, C. I.; Scienza, L. C.; Zattera, A. J., Materials Science & Engineering, Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, 528(22-23), 6769-6775, 2011.
263. Dholakiya B. Unsaturated Polyester Resin for Specialty Applications. Polyester. Chapter 7. Dr. Hosam El-Din Saleh (Ed.). InTech. – 2012. - P. 168 – 202.
264. Gots V. Influence of Film-Forming Components on the Corrosion Resistance of Powder Coating/ V. Gots, O. Lastivka, O. Tomin, O. Kovalchuk. – Materials Science Forum, 2019. – Vol. 968. – pp. 143-152.
265. R. Naderi, M. M. Attar, and M. H. Moayed, “EIS examination of mill scale on mild steel with polyester-epoxy powder coating,” Progress in Organic Coatings, vol. 50, no. 3, pp. 162–165, 2004.
266. Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н., Шеин А.Б. Импеданс электрохимических и коррозионных систем: учеб. пособие по спецкурсу. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009. 239 с.
267. M. Ozcan, I. Dehri, and M. Erbil, “EIS study of the effect of high levels of SO2 on the corrosion of polyester-coated galvanised steel at different relative humidities,” Progress in Organic Coatings, vol. 44, no. 4, pp. 279–285, 2002.
268. K. Mafi, R. Mirabedini, S.M. Attar, M.M. and Moradian, S. (2005), “Cure characterization of epoxy and polyester clear powder coatings using Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA)”, Journal of Progress in Organic Coatings, Elsevier, Vol. 54 No. 3, pp. 164–169.
269. Kartsonakis, I.A. Athanasopoulou, E. Snihirova, D. Martins, B. Koklioti, M.A. Montemor, M.F., Kordas, G. et al. (2014), “Multifunctional epoxy coatings combining a mixture of traps and inhibitor loaded nanocontainers for corrosion protection of AA2024-T3”, Journal of Corrosion Science, Elsevier Ltd, Vol. 85, pp. 147–159.
270. Mostafaei, A. and Nasirpouri, F. (2014), “Progress in Organic Coatings Epoxy / polyaniline – ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings : Synthesis , characterization and corrosion protection performance of conducting paints”, Journal of Progress in Organic Coatings, Elsevier B.V., Vol. 77 No. 1, pp. 146–159.
271. Mittal K.L. Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion / K. L. Mittal // Volume 4. Front Cover CRC Press, May 11, 2007/ - 314 p.
272. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / С.С. Виноградов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Глобус, 2002. – 352 с.
273. Сметанин В.И. Защита окружающей среды от отходов производства и потребления: Учеб. пособие для студентов вузов . – М.: Колос, 2000. – 229 с.

274. Губанов Л.Н. Ресурсосберегающие технологии в гальваническом производстве // Вода и экология. 2000. – №2 – С.16-21.
275. Даниленко Н.Б. Химические реакции при действии импульсных электрических разрядов на активную металлическую загрузку в растворе солей хрома (VI) / Н.Б. Даниленко, Г.Г. Савельев, Т.А. Юрмазова, Н.А. Яворовский // Журнал прикладной химии. 2007. – Т. 80. – №1. – С. 88 – 93.
276. Кочетов Г.М. Очистка стічних вод, які містять нікель, феритизацією: вплив електромагнітної обробки / Г.М. Кочетов, А.М. Тугай, Д.М. Самченко, І.В. Затовський // Науково-технічний збірник «Комунальне господарство міст». – Харків, 2014. – Вип. 114, – С.114 – 117.
277. Кочетов Г.М. Удосконалена феритизаційна переробка стічних вод: електромагнітна імпульсна активація процесу / Г.М. Кочетов, Д.М. Самченко // Виробничо-практичний журнал «Водопостачання та водовідведення». – Київ, 2015. – Вип.3, – С. 20 – 26.
278. Колодько А.О. Енергоощадна комплексна переробка промислових стічних вод / А.О. Колодько, Д.М. Самченко, Г.М. Кочетов // Енергоефективність в будівництві та архітектурі. 2018. – Вип. 10, – С. 59 – 66.
279. Тугай А.М. Вивчення стійкості відходів очищення промислових стічних вод, які містять сполуки міді / А.М. Тугай, Г.М. Кочетов, Д.М. Самченко // Науково-технічний збірник «Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки». - Київ, 2012. – Вип.20, – С. 66 – 70.
280. Kochetov G. Improvement of the ferritisation method for removal of nickel compounds from wastewater / G. Kochetov, D. Samchenko, I. Naumenko // Givil and Environmental Engineering. - Bialystok (Poland), 2014. – Vol. 5, – P.143 –148.
281. Кочетов Г.М. Феритизаційна переробка відпрацьованих технологічних розчинів, що містять сполуки цинку та нікелю / Г.М. Кочетов, Д.М. Самченко, І.В. Науменко // Науково-технічний збірник «Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки». - Київ, 2014. – Вип.24, – С. 59 – 66.
282. Kochetov G. Integrated treatment of rinsing copper-containing wastewater / G. Kochetov, D. Zorya, J. Grinenko // Civil and Environmental Engineering, 2010. – Vol. 1, – n. 4, – P. 301 – 305.
283. Розробка технології утилізації продуктів очистки промислових стоків методом феритизації у матриці лужних цементів / Г.М. Кочетов, Д.М. Самченко, А.О. Колодько, О. Ю. Ковальчук, А. В. Пасько // Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2018. – Вип. 6, - №3(44). – С. 31–35.
284. Казанцева Н.Е., Рывкина Н.Г., Чмутин И.А. Перспективные материалы для поглотителей электромагнитных волн сверхвысокочастотного диапазона // Радиотехника и электроника- 2003.- Т. 48. №2. С.196-209.

285. Y. Qing, W. Zhou, F. Luo, D. Zhu, Microwave-absorbing and mechanical properties of carbonyl-iron/epoxy-silicone resin coatings, J. Magn. Magn. Mater. 321 (2009) 25–28.
286. Z. Yang, Z. Li, Y. Yang, Z.J. Xu, Optimization of Zn x Fe 3–x O 4 hollow spheres for enhanced microwave attenuation, ACS Appl. Mater. Interfaces 6 (2014) 21911–21915.
287. F. Wang, J. Liu, J. Kong, Z. Zhang, X. Wang, M. Itoh, K.I. MacHida, Template free synthesis and electromagnetic wave absorption properties of monodispersed hollow magnetite nano-spheres, J. Mater. Chem. 21 (2011) 4314–4320.
288. A.T. Raghavender, K.M. Jadhav, Dielectric properties of Al-substituted Co ferrite nanoparticles, Bull. Mater. Sci. 32 (2009) 575–578.
289. Яцко Ф.В. Чутливість моделі деградації залізобетонних елементів мостів. / Яцко Ф.В. // Вісник ХНАДУ. – Харків, 2012. – № 58. – С. 124–129.
290. Добшиц Л. М. Пути повышения долговечности цементных бетонов / Л. М. Добщиц // Транспорт : Наука, техника, управление. – 2002. - № 12. – С. 31–34.
291. Yamamoto, S.; Spencer, P.J.L., Polymers in Aggressive and Corrosive Environments, Conference Proceedings, Cologne, Germany, Sept. 8-9, 203-214, 2004.
292. G. Parashar, D. Srivasta and P. Kumar, Progr. Org. Coat. 42, p1 (2001).
293. Rumpf, H. (1958) Chem. Ing. Tech., 30, 14.
294. U. Schwertmann, R. M. Cornell: IronOxides in the Laboratory, Preparation, and Characterization, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany 1991., R. M. Cornell, U. Schwertmann: The Iron Oxides, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany 1996.
295. Laux, J., I. G. Farbenind., DE 463 773, 1925.
296. Haberland, U., I. G. Farbenind., DE 551 255, 1930.
297. Rene Bohn, BASF, ‘Blue dye and process of making same’ US. Pat. 683,523.
298. Richart, D., Industr. Paint & Powder (Powder R&D Section) Fall 1999.
299. Wagemakers’ Lakfabrieken, NL Pat. 138009 (1973).
300. DSM Resins, Techn. Brochure “Powder Coating Resins”, Asami, Y., Techno-Cosmos, 18, 8-17, 2005.
301. Cock, C., and Godts, M., Proc. XXI FATIPEC Congress, Amsterdam (1992) Vol. 4, 215.
302. Schulde, F., Proc. XIV. FATIPEC Congress, Budapest (1978) p. 605 or Defazet, 33, (2), 46 (1979)
303. SKW Trostberg, Techn. Info “Dyhard PC 45”.

304. Th. Swan & Co., Techn. Info “Casamid” curing agents for epoxy resins, Ciba-Geigy, EU Pat. 0165 207 and Data Sheet “Matting Agent DT 3329-1”.
305. Skora, A., Green, C.D., PCE 2002, Nuremberg, 175, 2002.
306. DuPont Powder Coatings Iberica, EP 1942124, 2008.
307. Dumain, E., Coatings World, Vol. 1, Oct. 1996, Part 1, p. 27.
308. Iwamura, G., Proc. 5th Nuremberg Congress (1999) Paper 20.
309. DuPont Powder Coatings Iberica, EP 1942124, 2008.
310. SKW Trostberg, Techn. Info “Dyhard PC 45”.
311. Schmidthauser, J., Powder Coating, Sep. 2002, p. 51, Ciba-Geigy, EU Pat. 0165 207 and Data Sheet “Matting Agent DT 3329-1”.
312. Cytec, WO 2008125417, 2008.
313. Duivenvoorde, F., Jansen, K., Laven, J. and Van der Linde, R., J. Coat. Techn. 74, (931) 49 (Aug. 2002).
314. Maxwell, I. D.; Siddiqui, K.; Cartridge, D. J., Noveon Specialty Additives, USA, Proceedings of the Annual Meeting Program of the FSCT, 82nd 28/1-28/9, 2004.
315. Harris, S., Focus on Powder Coatings, Oct. 1999.
316. Hoechst AG, EP 476647 (1992).
317. Boneza-Tomaszewski, Z. and Penczek, P., XXVI FATIPEC Congress, Dresden 2002, Macromol. Symposia 187, p. 417.
318. Lange, P.G. de, Proc. XX FATIPEC Congress, Nice, Sept. (1990) p. 395.
319. Verkholantsev, V., European Coatings Journal (ECJ), 12 (1999) p. 70.
320. Richart, D., Industr. Paint & Powder (Powder R&D Section) Fall 1999, 1.
321. Verkholantsev, V., European Coatings Journal (ECJ), 12 (1999) p. 70.
322. Sumitomo Osaka Cement Co, JP 2004303729, 2004.
323. Waelde, L., Proc. ICE 2001 Conf., Nov. 2001.
324. Wacker Polymer Systems, WO 2004072198, 2004.
325. Harnby, N., Edwards, M. F., Nienow, A. W., ‘Mixing in the Process Industries’, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 1997.
326. Franz, P., “Buss Powder Coating Technology”, Buss brochure MK-T3P, October 1988.
327. Walty, O., Production Process for Thermoset Powder Coatings, DSM Resins Symposium, Singapore, 1986.
328. Craddock, I., Manufacturing Chemist, Jan. 1989, p. 24.
329. Scott, J. A., Walters, J., “The PC process problems and training”, European Coatings Journal, 12, 894-899, 1992.
330. Zhu, Xinping, "Modifications to ACM Classifier and Fine Powder Coating for Plastic Components" (2017). Electronic Thesis and Dissertation Repository. 4380.

Наукове видання

О.В. Ластівка, В.І. Гоц

ПОРОШКОВІ ЛАКОФАРБОВІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЗАХИСТУ БУДІВЕЛЬНИХ ВИРОБІВ ТА КОНСТРУКЦІЙ

Монографія

LACOVER
POWDER COATING