

ЛКМ

RUSSIAN COATINGS
JOURNAL
№ 4
APRIL 2018

Issued since 1960, monthly, double-blind peer-reviewed

www.paint-media.com ♠ journal@paint-media.com ♠ +7 499 272 45 70 ♠ 8 985 193 97 79

Editor-in-chief: Andrutskaya O.M. om@paint-media.com

Editorial Board:

Antipov E. M., Professor, Head of Department "Chemical technology of polymeric film-forming systems", D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, antipov@ips.ac.ru

Babkin O. E., Dr. tech. sci., Professor, head of Department "Technology of polymers and composites", St.Petersburg State University of Film and Television, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russian Federation, obabkin@rambler.ru

Indeikin E. A., Professor of the Department "Chemical technology of organic coatings" Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russian Federation, indeikinea@ystu.ru

Kaverinsky V.S., Ph.D. tech. sci., Consultant, Yaroslavl, Russian Federation, dvk1@rambler.ru

Kvasnikov M. Yu., Dr. tech.sci., Professor, Chemical technology of composite coatings, D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, kvasnikovm@mail.ru

Kudryavtsev, B. B., Ph.D. chem.sci., Consultant, Moscow, Russian Federation, bkudryavcev@mail.ru

Kuleshova, I. D., Ph.D. chem.sci., Deputy General Director, LLC "Prime Top Industry", Moscow, Russian Federation, IrinaD_Kuleshova@mail.ru

Manerov, Vladimir B., Ph.D. chem.sci., RCSA (Russian Coating Scientific Association), Yaroslavl, Russian Federation, vmanerov@yarli.ru

Mashlyakovsky, Leonid N., Ph.D. chem.sci., Professor, Head of Department "Chemical technology of organic coatings" St. Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russian Federation, orgpokr@lti-gti.ru

Menshikov V. V., D. tech.sci., Deputy Head of the Department "Innovative materials and corrosion protection" D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, a member of the coordinating Council of the Ministry of industry and science of the Russian Federation on priority areas "Chemistry and new technologies", "Fuel and energy". Honorary chemist of the Russian Federation, Moscow, Russian Federation

Semina R.A., Ph.D. chem.sci., Deputy General Director for science of LCC "Raduga Sintez", Moscow, Russian Federation, semina@raduga-sintez.ru

Stepin S. N., D. chem. sci., Head of Department Kazan National Research Technological University, Department of Chemical Technology of Varnishes and Paint Coatings, Kazan, Russian Federation, stepin@kstu.ru

СОДЕРЖАНИЕ

4, 47 НОВОСТИ

ПРОДУКТЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ

8 Модификация эпоксидных эмульсий неорганическими электролитами — к.т.н. Е. В. Шинкарева

12 Анализ распределения по размерам для пигментов и красителей

14 Антиплесневый состав для водно-дисперсионных полиакриловых красок — Д. Р. Тарамасова, д.т.н. А. П. Рахматуллина, В. М. Войлошников, к.т.н. Е. В. Перушкина, к.т.н. Е. Н. Семенова

20 Растекаемость расплавов эпоксидно-полиэфирных порошковых красок — Д. С. Котова, к.х.н., проф. Е. А. Индейкин

24 Влияние климатических факторов тропического и умеренного климата на свойства лакокрасочных покрытий на уретановой основе — к.х.н. Н. П. Андреева, к.х.н. М. Р. Павлов, к.т.н. Е. В. Николаев, д.т.н. А. В. Славин

ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

18 Порошковые лакокрасочные материалы сегодня и завтра — к.х.н. В. С. Каверинский, Д. В. Каверинский

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

30 Изучение влияния солянокислых солей некоторых металлов в составе высоконаполненного водного лакокрасочного материала на свойства покрытий на керамических поверхностях — к.т.н. Г. Н. Папулова

ТОЧКА ЗРЕНИЯ

37 Проблемы антимикробных лакокрасочных материалов

ПОРТРЕТ КОМПАНИИ

40 Компании «Русские краски» — 180 лет!

СОБЫТИЯ

33 Территория компетенций

42 В техническом центре в Москве WACKER открывает новую лабораторию клеев и герметиков

44 ВАШ НАВИГАТОР

CONTENT

4, 47 NEWS

PRODUCTS AND RESEARCH

8 Modification of epoxy emulsions by inorganic electrolytes — Ph.D. Shinkareva E. V.

12 Analysis of the size distribution for pigments and dyes

14 Anti-mold composition for water-dispersed polyacrylic paints — D. R. Taramasova, D.Sc. Rakhmatullina A. P., Voiloshnikov V. M. , Ph.D. Perushkina E. V. , Ph.D. Semenova E. N.

20 Spreading of the epoxy-polyester powder coatings melts — Kotova D. S. , prof. Indeikin E. A.

24 Influence of climatic factors of tropical and temperate (moderate) climate on properties of paint coatings on urethane basis — Ph.D. Andreeva N. P., Ph.D. Pavlov M. R., Ph.D. Nikolaev E. V., Dr. Slavin A. V.

POWDER COATINGS

18 Powder coatings — today and tomorrow — Ph.D. Kaverinsky V. S., Kaverinsky D. V.

PHYSICO-CHEMICAL RESEARCH

30 Study of the influence of salt-acid salts of some metals in the composition of high-completed water paint-and-paint material on the properties of coatings on ceramic surfaces — Ph.D. Papulova G.N.

POINT OF VIEW

37 Problems of antimicrobial coatings

COMPANY PORTRAIT

40 Company "Russkie kraski" — 180 years!

EVENTS

33 Territory of competences

42 WACKER opens new laboratory for adhesives and sealants in the Moscow technical center

44 YOUR NAVIGATOR

MODIFICATION OF EPOXY EMULSIONS BY INORGANIC ELECTROLYTES

Ph.D. Shinkareva E.V.

The State Scientific Institution «The Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus», Minsk

It's well known that many emulsification processes take place in the presence of inorganic electrolytes. However, the conditions for the formation of stable emulsions based on epoxy oligomers in the presence of electrolytes, the structural-rheological properties of emulsions, and the influence of the nature of inorganic electrolytes on these properties have not been studied sufficiently. There is an opinion that directly inorganic electrolytes due to weak adsorption of their ions at the hydrocarbon-water interface are not stabilizers of emulsions, but they are capable of increasing the interfacial activity of emulsifiers. The aim of the work is to investigate the effect of the concentration and nature of inorganic electrolytes on the structure formation, particle size distribution, behavior under shear rates of epoxy emulsions. We found that the presence of inorganic electrolytes in the emulsions in certain concentrations can reduce the size of the dispersed phase (dispersion causes the spontaneous) and leads to the disappearance of viscosity anomaly minima and maxima on the curves of flow and, therefore, - reducing power consumption during emulsification.

Keywords: water emulsions, inorganic electrolytes, rheology, aggregative stability

Разработка составов и технологии получения водных эмульсий (ВЭ) на основе эпоксидных олигомеров (ЭО), применяемых ранее лишь в органоразбавляемых композициях, требует создания научных основ получения устойчивых прямых эмульсий («масло в воде», м/в). Анализ литературных данных показал, что многие процессы эмульгирования проходят в присутствии неорганических электролитов, однако условия образования устойчивых эмульсий на основе ЭО в присутствии электролитов, структурно-реологические свойства эмульсий и влияние на эти свойства природы неорганических электролитов изучены недостаточно [1–3]. Есть мнение, что непосредственно

неорганические электролиты вследствие слабой адсорбции их ионов на межфазной границе углеводород–вода не являются стабилизаторами эмульсий, но они способны повысить межфазную активность эмульгаторов.

Цель работы — исследовать влияние концентрации и природы неорганических электролитов на структурообразование, гранулометрический состав, поведение под сдвиговыми нагрузками эпоксидных эмульсий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модельных ВЭ для исследований использовали жидкую бисфенольную А эпоксидную смолу (ЭС)

Таблица 1. Гранулометрический состав эмульсий

Концентрация электролита, моль/л	Гранулометрический состав эмульсий (мас. %)							
	Размер капель ЭС в эмульсиях, мкм							
	1–5	5–7	7–10	10–20	20–40	40–100	100–180	180–250
Без электролита								
–	77,7	0,8	1,5	2,3	2,0	4,8	5,5	5,4
Электролит — NaCl								
0,01	84,3	0,1	0,5	15,1	–	–	–	–
0,02	79,9	4,0	5,3	0,9	0,9	2,8	3,7	2,5
0,1	49,1	3,0	3,3	2,0	2,2	9,4	13,7	17,3
0,5	50,3	4,2	5,0	2,0	1,7	8,0	11,3	17,5
1,0	30,8	1,5	1,7	2,0	2,8	11,6	18,2	31,4

Таблица 1. Гранулометрический состав эмульсий (продолжение)

Электролит — NaOH								
0,01	76,6	8,4	3,9	11,1	–	–	–	–
0,02	62,1	12,7	10,2	15,0	–	–	–	–
0,1	50,9	16,3	17,6	1,0	0,5	3,1	4,2	6,4
0,5	39,0	4,2	6,1	4,8	2,0	16,8	26,5	0,6
1,0	38,0	3,2	4,0	2,7	3,0	13,4	20,7	15,0
Электролит — K ₂ CO ₃								
0,01	85,0	15,0	–	–	–	–	–	–
0,02	81,6	0,9	4,0	13,5	–	–	–	–
0,1	57,0	18,0	1,1	13,9	10,0	–	–	–
0,5	66,4	5,7	6,9	3,0	2,1	7,1	6,2	2,6
1,0	42,3	5,6	2,6	4,4	2,0	15,2	22,7	5,2
Электролит — CaCl ₂								
0,01	76,6	8,4	3,9	11,1	–	–	–	–
0,1	50,9	16,3	17,6	1,0	0,5	3,1	–	–
1,0	50,9	16,3	17,6	1,0	0,5	3,1	–	–
Электролит — AlCl ₃								
0,01	64,4	27,0	8,6	–	–	–	–	–
0,1	57,0	18,0	1,1	13,9	10,0	–	–	–
1,0	50,7	2,0	2,3	8,6	19,0	17,4	–	–

Анализ показал, что в эмульсии без добавок электролитов, присутствуют капли смолы размером от 1 до 250 мкм. Преобладает фракция 1–5 мкм (77,7%). При введении в систему H₂O–ЭС–НПАВ неорганических электролитов наблюдали изменение фракционного состава полученных эмульсий. При этом эмульсии, содержащие 0,01 моль/л хлорида натрия и 0,01–0,02 моль/л гидроксида натрия, близки к монодисперсным. В них присутствуют капли смолы размером от 1 до 20 мкм. В данных эмульсиях преобладают фракции 1–5 мкм (84,3; 79,9 и 62,1% соответственно). Увеличение концентрации электролитов приводит к увеличению размеров дисперсной фазы (капель ЭС).

Аналогичную зависимость наблюдали и при введении 0,01 моль/л K₂CO₃ на стадии эмульгирования ЭС. Фиксировали образование мелкодисперсной системы с размером капель смолы от 1 до 7 мкм с последующим преобладанием более крупных фракций при увеличении концентрации электролита. Так, в эмульсиях, содержащих 0,02 моль/л K₂CO₃, присутствуют капли ЭС размером от 1 до 20 мкм; 0,1 моль/л – от 1 до 40 мкм и т.д. Дальнейшее увеличение концентрации данной соли до 0,5–1,0 моль/л приводит к образованию эмульсий с размером капель смолы от 1 до 250 мкм.

Эмульсия, содержащая 0,01 моль/л CaCl₂, характеризуется небольшой полидисперсностью — в ней присутствуют капли смолы размером 1–20 мкм и 1–10 мкм соответственно. Увеличение в эмульсиях концентрации данного электролита приводит к увеличению размеров дисперсной фазы (капель ЭС) до 40–100 мкм, но все же полученная эмульсия является более мелкодисперсной, чем исходная (без электролитов).

Проведенные исследования показали, что введение 0,01 моль/л AlCl₃ на стадии эмульгирования ЭС в присутствии НПАВ способствует образованию наиболее мелкодисперсной системы с размером капель смолы от 1 до 10 мкм. При увеличении концентрации данной соли наблюдается изменение дисперсности системы. Так, в эмульсии, содержащей 0,1 моль/л AlCl₃, присутствуют капли ЭС размером от 1 до 40 мкм; 1,0 моль/л — от 1 до 100 мкм.

Кинетические кривые коалесценции исследуемых эмульсий приведены на рис. 1. Появление первых признаков расслоения (следов коагулюма) эмульсий H₂O–ЭС–НПАВ (без добавок электролитов) приходится на 7-е сутки. Время полного оседания (выход кривых на плато) составляет 14 сут (рис. 1а, кривая 1). При введении хлорида натрия в количестве 0,01–0,02 моль/л эмульсии сохраняют устойчивость

в течение 10 и 12 сут соответственно (рис. 3, кривые 2, 3), тогда как при более высоких концентрациях NaCl (0,1–1,0 моль/л) уже в течение суток они расслаиваются (рис. 1а, кривые 4–6). При введении в систему H₂O–ЭС–НПАВ 0,01; 0,02 или 0,1 моль/л NaOH эмульсии начинают флоккулировать через 10–14 сут после приготовления (рис. 1, б, кривые 2–4), а время их максимального расслоения составляет 15–20 сут.

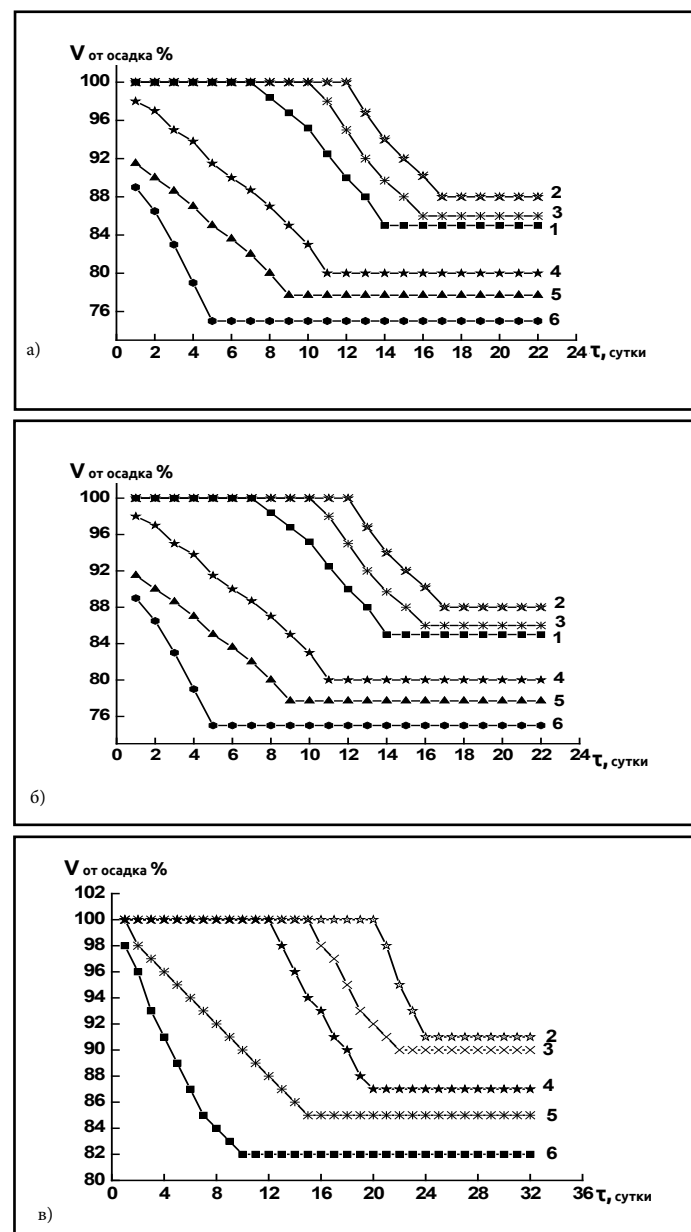


Рис.1. Кинетические кривые осаждения эмульсий системы H₂O–ЭС–НПАВ в присутствии электролитов NaCl (а), NaOH (б) и K₂CO₃ (в) при их разной концентрации: 1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,02; 4 — 0,1; 5 — 0,5; 6 — 1,0 моль/л

С увеличением содержания NaOH до 0,5 и 1,0 моль/л наблюдаются признаки расслоения эмульсий уже через сутки после приготовления, время их полного оседания составляет 8 и 6 сут соответственно (рис. 1б, кривые 5, 6). Присутствие карбоната калия в системе H₂O–ЭС–НПАВ оказывает более заметное стабилизирующее действие, чем хлорида или гидроксида натрия. Так, при содержании K₂CO₃ 0,01; 0,02 и 0,1 моль/л эмульсии сохраняют устойчивость в течение 20, 16 и 12 сут соответственно (рис. 1, в, кривые 2–4), время полной коалесценции составляет 24, 22, 20 сут соответственно. При увеличении концентрации K₂CO₃ до 0,5 и 1,0 моль/л признаки расслоения наблюдаются через 2 и 1 сут соответственно (рис. 1, в, кривые 5, 6).

При введении в систему H₂O–ЭС–НПАВ 0,01 моль/л CaCl₂

эмульсия начинает разрушаться через 11 сут после приготовления, время полного ее оседания составляет 14 сут. С увеличением содержания CaCl₂ до 1,0 моль/л наблюдаются признаки расслоения эмульсий уже через 1 сут после приготовления, время их полного оседания составляет 8 сут.

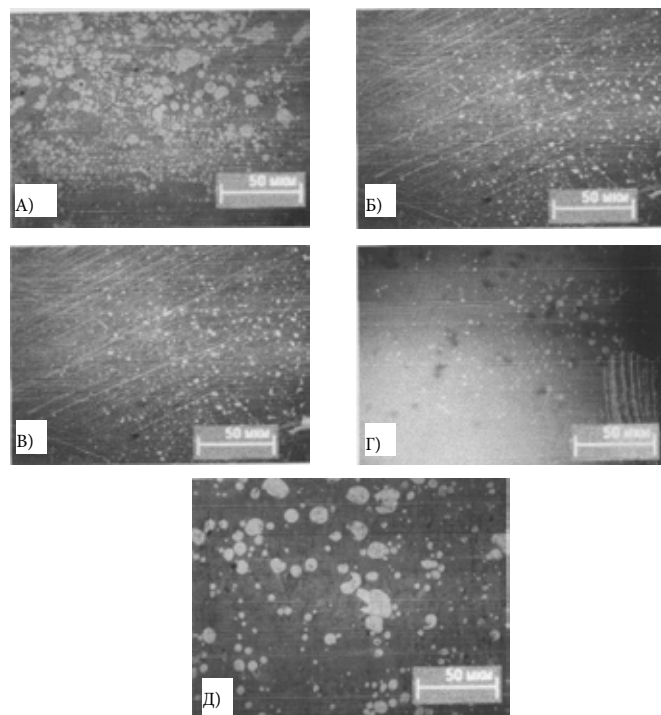


Рис. 2. Микрофотографии образцов: водные эмульсии эпоксидной смолы исходной (а) и с добавками электролитов NaCl (б, в) и K₂CO₃ (г, д) при разной их концентрации: а — 0; б, г — 0,01; в, д — 1,0 моль/л

Присутствие AlCl₃ в системе H₂O–ЭС–НПАВ оказывает значительно большее стабилизирующее действие, чем других электролитов. Так, при содержании AlCl₃ 0,01 моль/л эмульсия сохраняет устойчивость в течение 20 суток, время полного оседания составляет 21 сут соответственно. При увеличении концентрации AlCl₃ до 1 моль/л признаки расслоения наблюдаются через 1 сут.

Известно, что поверхностный потенциал двойного электрического слоя и толщина его диффузного слоя по-разному зависят от концентрации электролитов [1]. С ее увеличением потенциал электролита из-за появления избытка анионов относительно катионов в масляной фазе возрастает, что приводит к росту заряда капель и сил отталкивания. В то же время толщина двойного слоя уменьшается и тем существеннее, чем выше концентрация (преобладание второго процесса). В результате зависимость устойчивости от концентрации электролита проходит через максимум.

На рис. 2 представлены микрофотографии эмульсий ЭС: исходной и с добавками электролитов NaCl и K₂CO₃. Эмульсии состоят из капель смолы округлой формы. Введение NaCl или K₂CO₃ 0,01 моль/л (рис. 2б, в) способствует снижению размеров капель дисперсной фазы по сравнению с контрольной эмульсией (рис. 2а), а введение 1,0 моль/л приводит к образованию более грубодисперсных систем (рис. 2в, д). При высокой концентрации NaCl наблюдается флоккуляция и коалесценция капель смолы (рис. 2в). Эти данные коррелируют с кинетическими кривыми коалесценции исследуемых систем.

Реологические кривые, полученные для эмульсий на основе системы H₂O–ЭС–НПАВ без добавок и, содержащей NaCl, представлены на рис. 3. Видно, что эмульсии ЭС относятся к неньютоновским жидкостям со значительной зависимостью вязкости от скорости сдвига. Для эмульсии без добавок

электролитов характерно проявление свойств дилатансии (участок I — увеличение вязкости) и пластичности (участок II — уменьшение вязкости) с переходом к ньютоновскому течению (рис. 3, кривая 1). При малых концентрациях хлорид натрия способствует самопроизвольному диспергированию и уменьшению частиц дисперсной фазы (смолы), а при больших — вызывает коалесценцию.

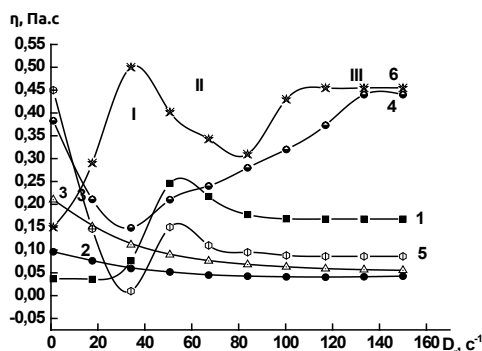


Рис. 3. Зависимость вязкости η от скорости сдвига D , для эмульсий системы H_2O -ЭС-НПАВ с различной концентрацией введенного электролита (NaCl): 1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,02; 4 — 0,1; 5 — 0,5; 6 — 1,0 (моль/л)

Введение в дисперсную систему H_2O -ЭС-НПАВ электролита значительно изменяет реологические свойства эмульсии. При содержании хлорида натрия 0,01 и 0,02 моль/л дилатантные явления уже не проявляются, и система течет как вязкопластичная жидкость (рис. 3, кривые 2, 3). При более высоких концентрациях хлорида натрия (0,1–1,0 моль/л) вновь наблюдаются аномалии вязкости, проявляющиеся максимумами на кривых течения (рис. 3, кривые 4–6). Для данных эмульсий существенно проявляются участок I (дилатансии), участок II (пластического течения), характеризующийся течением легко структурирующегося анизотропного раствора, и участок III (течение уже ориентированных под действием механического сдвига капельных агрегатов). Появление аномалий в этом случае, по-видимому, связано с образованием новой структурной организации частиц эмульсий под влиянием напряжений сдвига.

Присутствие электролитов в эпоксидной системе H_2O -ЭС-НПАВ-АМ в малых количествах: 0,01 моль/л приводит к образованию более монодисперсной системы с размером частиц 0,1–2 мкм (100%) по сравнению с системой без электролита [0,1–3 мкм (79%), 3–7 мкм (21%)], в больших 0,1–1,0 моль/л вызывает коалесценцию.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что микродобавки электролитов в дисперсную систему H_2O -ЭС-НПАВ способствуют уменьшению размеров дисперсной фазы (капель смолы), т.е. вызывают дополнительное диспергирование и повышение ее агрегативной и седиментационной устойчивости. Высокие концентрации электролитов, наоборот, способствуют усилению процесса флокуляции и коалесценции систем.

2. По способности влиять на устойчивость эмульсий ЭС анионы и катионы можно расположить в следующий ряд: $CO_3^{2-} > OH^- > Cl^-$; $Al^{+3} > Ca^{+2} > K^+ > Na^+$.

3. Реологические свойства системы ЭС-ПАВ- H_2O в присутствии электролитов зависят от их природы и концентрации. В частности NaCl в малых дозах снимает аномальные явления зависимости вязкости от скорости деформации, способствуя улучшению эмульгирования и снижению энергетических затрат на него, в больших дозах усиливает флокуляцию и коалесценцию системы, повышает ее неоднородность.

4. Применение электролитов позволяет эффективно управлять процессами разрушения эпоксидных дисперсных

систем, регулировать их устойчивость, структурно-реологические свойства. ♦

REFERENCES

1. Friedrichsberg D.A. *Kurs kolloidnoy khimii* [Course of colloid chemistry]. Leningrad, Khimia Publ., 1974, 352 p.
2. Adamson A. *Fizicheskaya khimiya poverkhnostey* [Physical chemistry of surfaces]. Moscow, Khimia Publ., 1979, 250 p.
3. Verkholtantsev V.V. *Vodnyye kraski na osnove sinteticheskikh plenkoobrazovateley* [Water based paints based on synthetic film-forming agents]. Leningrad, Khimia Publ., 1968, 200 p.

SPREADING OF THE EPOXY-POLYESTER POWDER COATINGS MELTS

Kotova D.S.^{1,2}, prof. Indeikin E. A.²

¹3M Russia,

² Yaroslavl State Technical University

The powder coatings formation is associated with the transition of polymers or oligomers from a glass state to a viscous flow, followed by spreading and curing (in the case of thermoset materials). The processes during the formation of matt and glossy powder materials were analyzed using the DSC method.

There is a large variance in the differential spreading curves of the epoxy oligomer, polyester, and mixtures thereof. This is due to the fact that the presence in the solution of components differing in structure and chemical composition disrupts the complementarity of molecules, reducing the possibility of orientational intermolecular interaction. This leads to a decrease in the viscosity of the melt and, correspondingly, to an increase in fluidity.

The influence of pigmentation on the powder coatings spreading rate was also studied. It should be noted that in spite of the close values of VCP, and for matt coatings, practically the same, relatively small amounts of color pigments significantly and differently affect the spreading of melts. Pigmentation by titanium dioxide (white powder coating) leads to the most significant increase in spreadability, the least increase was with phthalocyanine green pigment and carbon black.

For glossy powder coatings, the pigmentation results in an increase in the spreading speed for the powder material. The spreading process of matt samples, additionally containing epoxy resin incompatible with the basic epoxy-polyester matrix, depending on the pigment type used, is accelerated or slowed down compared to the unpigmented material.

Keywords: powder coatings, epoxy oligomer, polyester, matting, pigmentation, spreading rate of melts.

Формирование порошковых покрытий связано с процессами перехода полимеров или олигомеров, входящих в состав частиц порошковой краски, из стеклообразного состояния в вязкотекучее с последующим растеканием и отверждением (в случае термореактивных материалов) [1]. Эти процессы отражаются на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), приведенных на рис. 1 для непигментированных эпоксидно-полиэфирных материалов, предназначенных для формирования глянцевых (а и б) и матовых (в и г) покрытий, соответственно. На рис. 1а и 1в виден порог, соответствующий расстекловыванию раствора эпоксидного олигомера и функциональных добавок в полиэфире и тепловой эффект реакции образования трехмерной структуры. На рис. 1б и 1г приведены кривые ДСК для отвержденных покрытий, на которых проявляется порог, соответствующий переходу полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Матирование реализуется за счет опережающего образования сшитого матирующим агентом эпоксидного полимера, несовместимого с эпоксидно-полиэфирным [2, 3]. Отличие формы кривой ДСК на рис. 1в, полученной для композиции, содержащей матирующий сшивающий агент, от кривой на рис. 1а связано с перекрытием тепловых эффектов взаимодействия матирующего сшивающего агента с избытком эпоксидного олигомера и его взаимодействия с полиэфиром. В случае матовой композиции образуется полимер с более высокой температурой стеклования, что следует из рис. 1б и 1г. Из данных, представленных на рис. 1, следует, что температура при исследовании растекаемости в изотермическом режиме, должна лежать между температурами стеклования исходной композиции и температурой начала гелеобразования.

Термодинамически расплав полиэфира является хорошим растворителем для эпоксидного олигомера, что отражается в перекрывании радиусов совместимости [5] этих компонентов и близости трехмерных параметров растворимости (рис. 4).

вой краски помещают на медную пластину, установленную на термостатируемом столике. Давление 70,4 кПа передается через шток часового индикатора и плунжер, установленный по центру таблетки. Через определенные промежутки времени отмечают показания индикатора, показывающие изменение высоты таблетки. Измерения проводят до прекращения перемещения штока. По полученным данным определяют зависимость изменения радиуса таблетки (l) (т.е. пути растекания в соответствии с уравнением Уошборна [4]) во времени. Измерения могут проводиться как в изотермическом режиме, так и в режиме сканирования температуры.

На рис. 2 приведены зависимости пути растекания полиэфирной и эпоксидной смол и их смесей в соответствии с составами для глянцевых и матовых порошковых красок от времени при постоянной температуре (75 ± 2 °С).

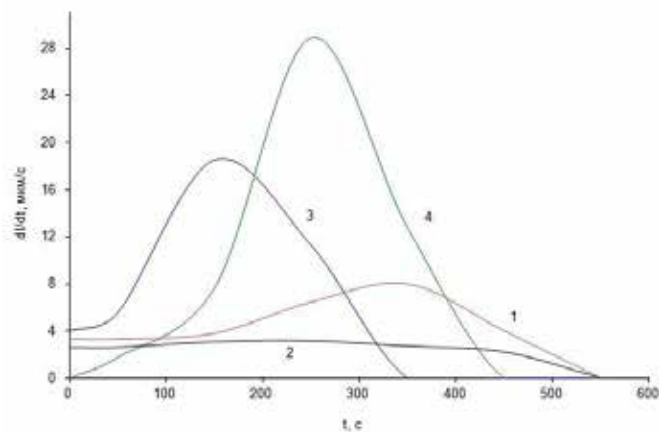


Рис. 5. Растекание образцов эпоксидно-полиэфирных глянцевых (а) и матовых (б) порошковых красок в процессе нагревания: 1 — лаковая композиция, 2 — черная краска, 3 — красная краска, 4 — зеленая краска

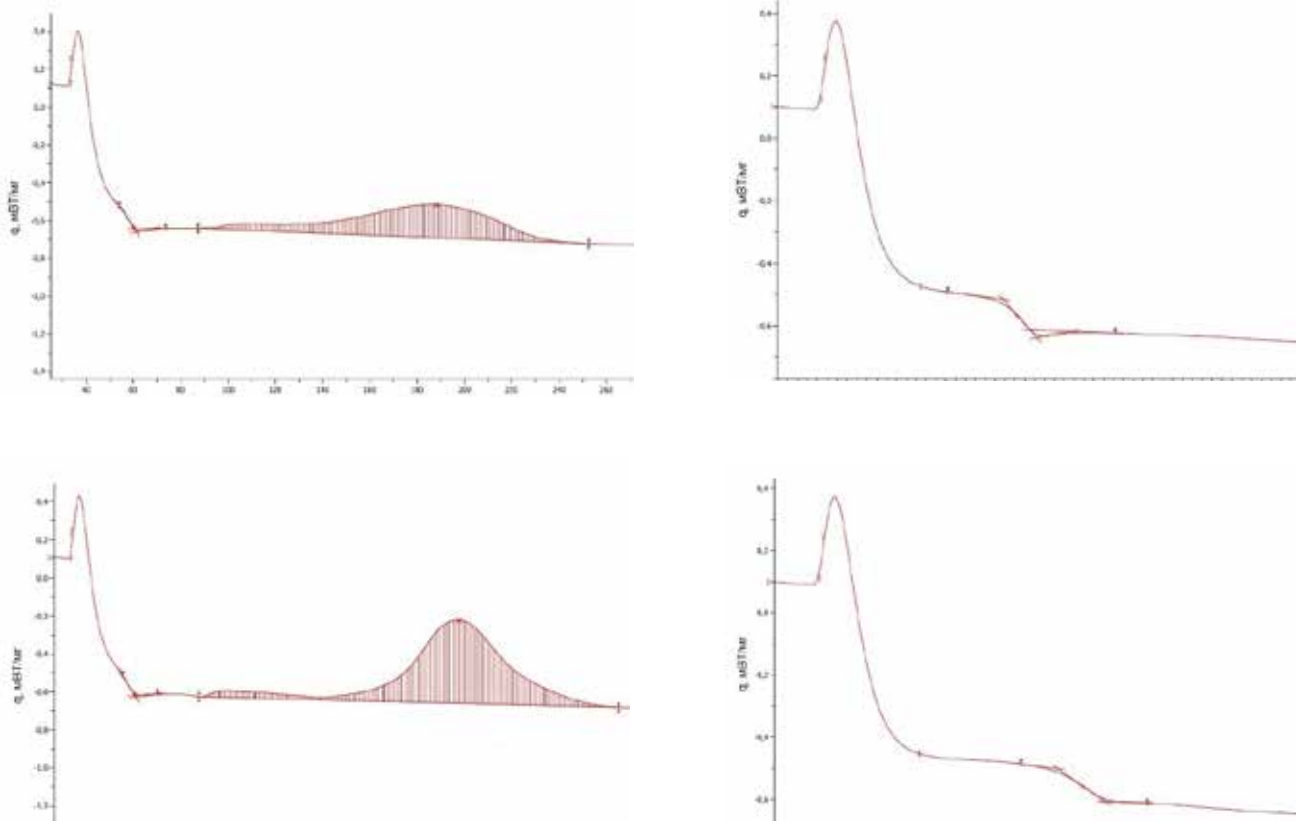


Рис. 1. Результаты ДСК-анализа образцов ненаполненной глянцевой (а, б) и матовой (в, г) экструдированной эпоксидно-полиэфирной композиции: а, в — порошкового материала; б, г — сформированного покрытия

Для оценки скорости растекания порошковых красок нами была разработана методика по ее определению, основанная на измерении изменения линейного размера таблетки порошковой краски на обогреваемой поверхности. Таблетки

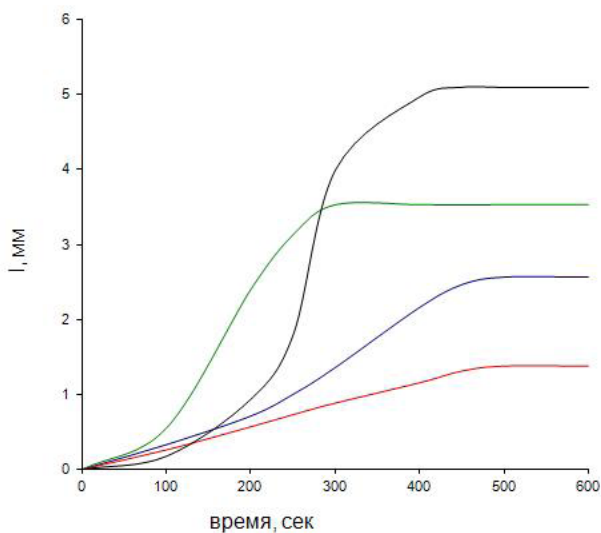


Рис. 2. Растекание полимерных компонентов и их смесей для глянцевых и матовых порошковых красок от времени при постоянной температуре ($75\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$): 1 — полиэфирная смола, 2 — эпоксидная смола, 3 — смесь полиэфирной и эпоксидной смол для получения глянцевого покрытия, 4 — смесь полиэфирной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

порошковой краски прессуют в специальной форме при давлении 5 МПа. Для определения растекания таблетку порошко-

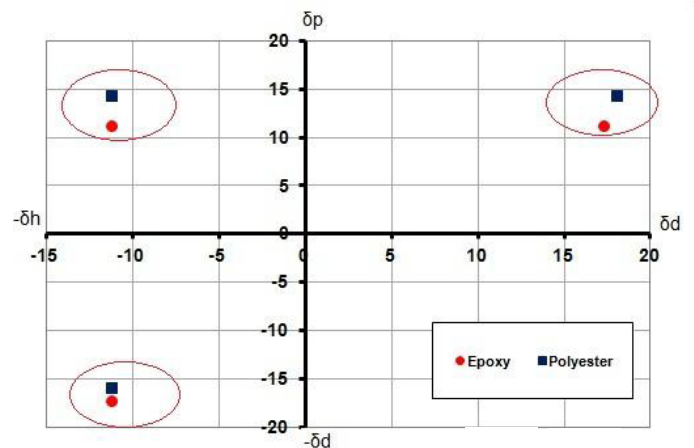


Рис. 4. Проекция параметров растворимости эпоксидного и полиэфирного олигомеров

Скорость растекания смеси на втором участке значительно превышает скорости растекания отдельных компонентов, что свидетельствует о лучшей смачиваемости металлической подложки раствором эпоксидного олигомера в полиэфире.

В дифференциальных кривых растекания эпоксидного олигомера, полиэфира и их смесей наблюдается большое различие. Это связано с тем, что наличие в растворе компонентов, отличающихся по строению и химическому составу, нарушает комплементарность молекул, снижая возможность ориентационного межмолекулярного взаимодействия. Это приводит к уменьшению вязкости расплава и, соответственно, к росту текучести.

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

Необходимо отметить, что в составе порошковых красок присутствуют агенты розлива, дегазирующие добавки, пигменты и наполнители, а в матовых, кроме увеличения массовой доли эпоксидного олигомера, также имеется матирующий отвердитель на основе 4,5-дигидро-2-фенил-1Н-имидазол-1,2,4,5-бензотетракарбоксилата [6].

На рис. 5 приведены кривые изменения радиуса (l) растекания образцов порошковых материалов — красок и неплавленых композиций с соответствующими добавками в процессе нагрева.

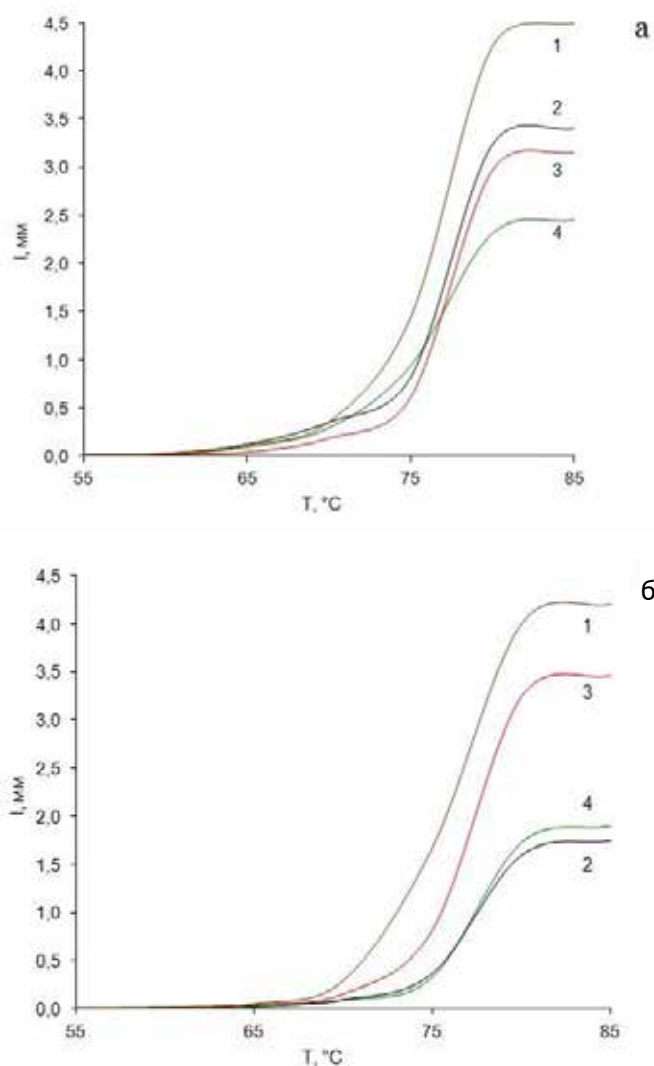


Рис. 5. Растекание образцов эпоксидно-полиэфирных глянцевых (а) и матовых (б) порошковых красок в процессе нагревания: 1 — лаковая композиция, 2 — черная краска, 3 — красная краска, 4 — зеленая краска

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

изотермическом режиме. Для придания цвета исследуемым образцам использовали пигменты, приведенные в таблице. В качестве наполнителя использовали осажденный сульфат бария (бланфикс). Необходимо отметить, что объемная концентрация пигментов (ОКП) для исследуемых цветных и ахроматических красок имеет сопоставимые значения. Для матовых композиций ОКП рассчитывали с учетом образования несовместимого с эпоксидно-полиэфирной полимерной матрицей эпоксидного полимера. Так как цветные пигменты характеризуются высокой красящей способностью, необходимую величину ОКП доводили в рецептурах, вводя в них бланфикс.

Пигменты, используемые в исследуемых образцах порошковых материалов:

Цвет сформированного покрытия	Пигмент	Плотность, г/см ³	ОКП в покрытиях, %	
			для глянцевого	для матового
Белый	Диоксид титана рутильной модификации	4,0	13,1	62,7
Черный	Технический углерод	1,8	12,7	62,5
Зеленый	Фталоцианиновый зеленый	2,0	10,6	63,4
Синий	Фталоцианиновый синий	1,5	8,8	62,6
Красный	Пигмент на основе дикето-пирроло-пиррола	1,6	13,3	62,8

На рис. 6 приведены кинетические кривые для глянцевых порошковых красок.

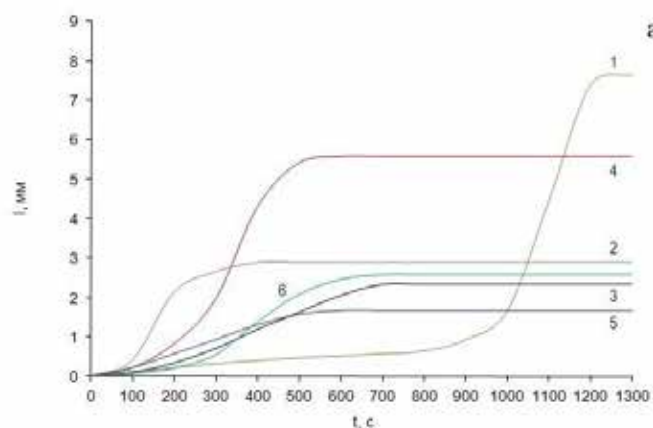


Рис. 6 а. Растекание глянцевых порошковых красок от времени при постоянной температуре (75±2 °С): 1 — лаковая композиция, 2 — белая краска, 3 — черная краска, 4 — красная краска, 5 — синяя краска, 6 — зеленая краска

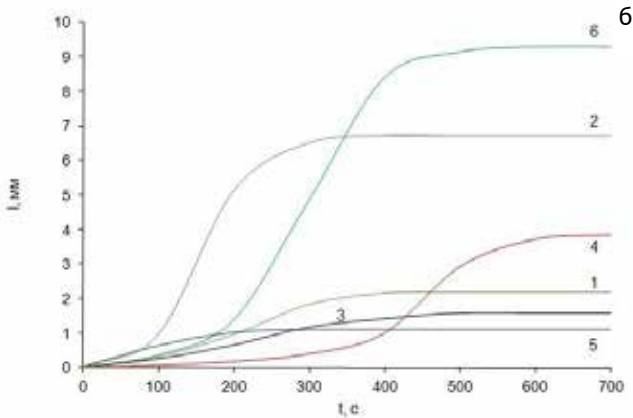


Рис. 6 б. Растекание матовых порошковых красок от времени при постоянной температуре ($75\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$): 1 — лаковая композиция, 2 — белая краска, 3 — черная краска, 4 — красная краска, 5 — синяя краска, 6 — зеленая краска

Из приведенных кинетических кривых видно, что пигментирование значительно влияет на процесс растекания порошкового материала. Необходимо отметить: несмотря на близкие значения ОКП, — а для матовых покрытий они практически одинаковые, — сравнительно малые количества цветных пигментов значительно и по-разному влияют на растекаемость расплавов. При этом пигментирование диоксидом титана [7] (белая порошковая краска) приводит к самому значительному повышению растекаемости, в наименьшей степени усиливает текучесть наполнение фталоцианиновым зеленым пигментом и техническим углеродом.

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

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

ВЫВОДЫ

Исследована кинетика растекания компонентов порошковых материалов и их смесей. Установлено, что текучесть смесей эпоксидного олигомера и полиэфира при постоянной температуре выше текучести входящих в нее компонентов, что связано с растворимостью эпоксидной смолы в полиэфире.

Изучено влияние пигментирования на растекаемость расплавов порошковых красок. Для глянцевых порошковых

красок пигментирование приводит к повышению скорости растекания порошкового материала. Процесс растекания матовых образцов, дополнительно содержащих в качестве дисперсной фазы несовместимый с эпоксидно-полиэфирной матрицей эпоксидный полимер, в зависимости от типа используемого пигмента ускоряется или замедляется по сравнению с непигментированным материалом.

Авторы выражают благодарность ООО НПП ЯЗПК за оказанное содействие в проведении исследований. ♠

REFERENCES

1. Jakovlev A.D. *Poroshkovyye kraski* [Powder coatings]. Leningrad, Khimiya Publ., 1987, 216 p. (in Russ)
2. Kotova D.S., Indeikin E.A. [Influence of matting on the properties of powder epoxy-polyester coatings]. *European technical coatings congress 2014*, Cologne, Germany, pp. 97 – 98, (in Eng)
3. Kotova D.S., Indeikin E.A. Vliyaniye matirovaniya na tsvet poroshkovykh epoksidno-poliefirnykh pokrytiy [Influence of matting on the properties of powder epoxy-polyester coatings], *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye*, 2015, ECS special edition, pp. 28 – 31 (in Eng)
4. Zimon A.D. *Adgeziya zhidkosti i smachivaniye* [The liquid adhesion and wetting]. Leningrad, Khimiya Publ., 1987, 416 p. (in Russ)
5. Drinberg S. A., Icko E. F. *Rastvoriteli dlya lakokrasochnykh materialov* [Solvents for paints]. Leningrad, Khimiya Publ., 1986, 208 p. (in Russ)
6. Kotova D.S., Zaharova N.A., Indeikin E.A. Influence of matting on the optical properties of powder epoxy-polyester coatings. *Izvestiya VolGTU*, 2015, no 7, th. 164, p. 81 – 82.
7. Kotova D.S., Indeikin E.A., Vliyaniye matirovaniya na opticheskiye svoystva poroshkovykh epoksidopoliefirnykh pokrytiy [Influence of titanium dioxide surface treatment on the properties of powder epoxy-polyester coatings]. *Farbe und Lack*, 03.2017, № 123, pp. 96-99 (in Ger)