

Russian Coatings Journal

Входит в перечень ВАК

ISSN 0130-9013

ЛКМ



ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Lakokrasochnye Materialy i Ikh Primenenie

№ 7-8/2017 ♦ WWW.PAINT-MEDIA.COM, WWW.ЛАКИКРАСКИ.РФ ♦ ИЗДАЕТСЯ С 1960 ГОДА

Итальянская традиция цвета в России



ПИГМЕНТНЫЕ ПАСТЫ И КОЛЕРОВОЧНЫЕ СИСТЕМЫ



Дистрибьютор в России —
АО "Афая"

www.afaya.ru



ЛКМ

JULY-AUGUST,
2017

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

Mashlyakovskiy, 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 LLC "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, 53 НОВОСТИ

ЭКОНОМИКА И СТАТИСТИКА

13 Взаимодействие лакокрасочной отрасли с Правительством России

КОЛЕРОВОЧНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ. КОЛОРИМЕТРИЯ

16 Прошлое и будущее универсальных колорантов для лакокрасочных материалов — Франк Кляйнштанберг

20 Программное обеспечение для торговых точек (POS) — Сергей Бегунов

22 Измерение цвета жидких автомобильных лакокрасочных материалов

38 Скрытое влияние. Как цвет грунтовки помогает раскрыть цветовой потенциал базовой краски

ОБОРУДОВАНИЕ

24 Сервисная программа компании COROB

ПРОДУКТЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ

29 Дайте грязи от ворот поворот! Легкость при очистке теперь доступна и для эпоксидных систем — Маджди Аль-Масри, Вольфганг Гризел, Лин Кси

34 Использование сфенитовых руд в технологии титановых соединений — к.т.н. Е. С. Шукина, Ю. Г. Киселев, д.т.н. Л. Г. Герасимова

44 Изучение влияния физико-химических свойств и структуры карбамидоформальдегидных олигомеров на свойства лакокрасочных покрытий на керамических поверхностях — к.т.н. Г. Н. Папулова

СЫРЬЕ. ПОЛУПРОДУКТЫ И МАТЕРИАЛЫ

39 Защитные покрытия на основе фторированных полимеров — д.т.н. А. С. Дринберг, д.т.н. В. А. Карпов, А. Г. Охрименко

ЭКОЛОГИЯ И РЕСУРСОБЕРЕЖЕНИЕ

48 Будущее водорастворимых красок может оказаться под угрозой

СОБЫТИЯ

26 Новые возможности эффектных пигментов — О. М. Андруцкая

50 ВАШ НАВИГАТОР

CONTENT

4, 53 NEWS

ECONOMICS AND STATISTICS

13 Interaction between coating industry and Russia's government

TINTING TECHNOLOGIES. COLORIMETRY

16 Past and Future of Universal Colorants in Coatings — Frank Kleinsteinberg

20 Software for points of sale (POS) — Sergey Begunov

22 Color measurement of liquid automotive paints

38 Hidden influence. How the color of the primer helps to reveal the potential of the base color paint

EQUIPMENT

24 Service program of COROB company

PRODUCTS AND RESEARCH

29 Giving dirt the brush-off. Easy-to-clean properties now available for epoxy resin systems — Majdi Al-Masri, Wolfgang Griesel, Lin Xie

34 Use of sphenite ores in technology of titanium compounds — Ph. D. (Engineering) E. S. Shchukina, Yu. G. Kiselev, Dr. Sc. (Engineering) L. G. Gerasimova

44 The research of correlation of the physico-chemical characteristics and structure of CF-oligomers on paint coating properties for ceramic surfaces — Ph. D. G. N. Papulova

RAW MATERIALS, INTERMEDIATES AND PRODUCTS

39 Protective coatings based on fluorinated polymers — Dr. Sc. A. S. Drinberg, Dr. Sc. V. A. Karpov, A. G. Okhrymenko

ЭКОЛОГИЯ И РЕСУРСОБЕРЕЖЕНИЕ

48 Future of water-borne coatings under threat

EVENTS

26 New features of effect pigments — O. M. Andrutskaya

50 YOUR NAVIGATOR

USE OF SPHENITE ORES IN TECHNOLOGY OF TITANIUM COMPOUNDS

PhD. (Engineering) Shchukina E. S., Kiselev Yu. G., Dr. Sc. (Engineering) Gerasimova L. G.

The I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia
E-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

The mineral reserves of strategic metals concentrated in the Murmansk region's fields predetermine the prospects for their use in terms of developing the Russian economy aimed at accelerating scientific and technological progress. In particular, at present, domestic titanium deposits are practically not developed, while in explored reserves, Russia occupies one of the first places in the world. Attraction to processing of new sources of titanium raw materials in the form of technogenic wastes of existing mining and processing industries is an important task, the solution of which will increase the use of natural resources and receive deficit products of a functional purpose. The carried out researches have shown the possibility of considerable simplification of the technology of enrichment of titanium-bearing wastes due to the use of "spfenite" rocks with the concentration of sphene mineral - up to 80%. The possibility of chemical processing of the isolated concentrate for the production of a titanium compound, which is a raw material for the synthesis of titanium dioxide, in particular for use in special glues and sealants was shown.

Keywords: *spfenite concentrate, titanium waste, adhesives, sealants.*

ВВЕДЕНИЕ

Хибинские месторождения комплексных апатито-нефелиновых руд (АНР) — уникальное природное явление. Они являются крупнейшими не только в России, но и в мире. В настоящее время горно-обогатительный передел этих руд ведут на АО «Апатит» и АО «СЕВЕРО-ЗАПАДНАЯ ФОСФОРНАЯ КОМПАНИЯ». Регламентируются 5 основных породообразующих минералов: апатит, нефелин, сфен, эгирин, титаномагнетит (табл. 1). Поэтому при добыче и обогащении существуют сложные проблемы, связанные с необходимостью более полного извлечения целевых концентратов в условиях ухудшения качества руды и сложности технологий комплексного обогащения.

Таблица 1. Перечень основных минералов, входящих в состав апатито-нефелиновых руд

Наименование минерала	Содержание минерала в руде, %	Формула минерала
Апатит	33,7–35,0	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Нефелин	40,6–42,2	$(\text{NaK})_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$
Эгирин	8,7–9,5	$\text{NaFe}^{+3}\text{SiO}_6$
Сфен	2,4–2,9	CaSiTiO_5
Титаномагнетит	1,1–1,2	$\text{FeO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{TiO}_2$

При обогащении АНР на действующих предприятиях выделяют апатит и в небольшом количестве нефелин. При этом вопросам возможности попутного извлечения нецелевых на текущий момент минеральных концентратов уделяется мало внимания. Интенсивное освоение минеральных ресурсов АНР сопровождается образованием значительных количеств отходов добычи и обогащения, которые в виде тонкодисперсных порошков отправляются в отвалы, загрязняя окружающую среду. Многочисленные научные изыскания в области комплексного использования АНР свидетельствуют об экономической и экологической целесообразности

реализации разработок. В частности практический интерес представляет извлечение минерала сфена — титаносиликата кальция (CaTiSiO_5). Сфеновый концентрат, получаемый при комплексном обогащении АНР, может стать альтернативой традиционным видам титанового сырья. Как показано во многих публикациях, обобщенных в монографиях [1, 2], его использование для получения дефицитных функциональных титаносодержащих материалов (нетоксичные дубители, нанодисперсный диоксид титана различного назначения, эффективных синтетических сорбентов и др.) представляет как научный, так и практический интерес. Эти материалы применяются в областях промышленности, нацеленных на производство продукции гражданского и оборонного назначения. Отсутствие их на отечественном рынке не позволяет успешно развивать передовые отрасли. Разработанные схемы выделения сфенового концентрата из отходов текущего производства весьма сложны из-за многочисленных трудоемких и энергоемких операций, что обуславливает низкую степень его извлечения — не выше 10%.

Химической переработке сфенового концентрата посвящено немало публикаций [3–5]. В частности было показано, что при его серноокислотной переработке уже на первой стадии удается отделить титан от кальция и кремния [6, 7]. В результате этого получается титаносодержащий раствор, который может служить сырьевым источником для синтеза вышеперечисленных видов продукции.

Содержание минерала сфена в рудной массе колеблется в широких пределах. Иногда встречаются участки, так называемые сфениновые гнезда-линзы, в которых концентрация сфена достигает 80%. Повышенное содержание сфена отрицательно сказывается на процессе флотационного отделения апатита из-за близости свойств кальцийсодержащих минералов. В то же время такие скопления сфена достаточно легко можно отделить от общей массы руды. При этом извлечение сфена

может достигать 60–70% от исходной руды.

В данной работе приводятся результаты исследований по обогащению сфенитовых руд, а также по использованию полученного концентрата для получения различных соединений титана.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Партия сфенитовых руд (примерно 1 т) была отобрана из руды месторождения Коашва. В задачу исследований входило:

- определение условий обогащения сфенитовой руды с целью очистки ее от сопутствующих примесей апатита и нефелина;
- изучение условий серноокислотного разложения (вскрытия) очищенного продукта с получением титансодержащего раствора.

На первом этапе сфенитовую руду измельчали с помощью лабораторной щековой дробилки типа ДЛЩ 80-150. Раздробленный материал пропускали через сито с ячейками 2,5 мм. При этом получали 2 фракции: более 2,5 мм (20% от общей массы) и менее 2,5 мм (80%). Предполагали, что при разделении фракций происходит механическое обогащение руды. С мелкой фракцией удаляются преимущественно «мягкие» концентраты: апатит и нефелин, а крупная фракция обогащается по сфену. Содержание основных компонентов в руде приведено в *таблице 2*.

Таблица 2. Содержание титана и кислоторастворимых примесей в руде

Сфенитовая руда	Содержание, мас. %		
	TiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃
Общая фракция	20,46	5,57	5,01
Фракция + 2,5мм	16,20	6,82	6,36
Фракция – 2,5 мм	24,71	4,32	4,69

Оказалось, что в крупной фракции содержание минерала сфена меньше, чем в двух остальных, соответственно содержание кислоторастворимых минералов в ней больше. Поэтому в дальнейшем эксперименты проводили с фракцией руды менее 2,5 мм (*рис. 1*).

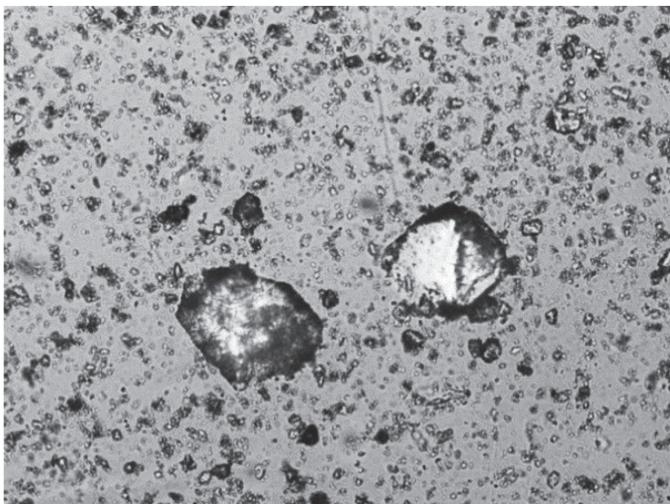


Рис. 1. Кристаллы сфенита (оптический микроскоп)

Химическая очистка сфенитового концентрата

Химическую очистку проводили, обрабатывая измельченный материал серной кислотой. При обработке из руды удаляются кислоторастворимые минералы, в частности апатит и нефелин. Первый вариант очистки подразумевал проведение процесса без нагревания с использованием кислоты с концентрацией 100 г/л H₂SO₄ при соотношении T:Vж = 1:4 в течение 4 ч. По второму варианту измельченную руду сначала обрабатывали в течение 1 ч без нагревания, затем осадок отделяли от жидкой фазы и вновь обрабатывали серной кислотой 80–100 г/л H₂SO₄ при температуре 50 °С в течение 3 ч. В *таблице 3* приведены условия экспериментов и состав полученного концентрата.

Таблица 3. Условия и результаты химической очистки сфенитовой руды

№ опыта	Условия эксперимента	Содержание контролируемых компонентов, мас. %		
		TiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅
1	H ₂ SO ₄ — 80 г/л, T:Vж = 1:3, 4 ч, без нагревания	29,5	0,97	4,23
2	H ₂ SO ₄ — 80 г/л, T:Vж = 1:4, 3 ч, t = 50 °С	30,5	0,41	2,05
3	1-я стадия: условия опыта 1 2-я стадия: H ₂ SO ₄ — 100 г/л, T:Vж = 1:4, 3 ч, t = 50 °С	32,0	0,25	1,25

Судя по полученным результатам, процесс очистки целесообразно проводить в две стадии: стадия 1 без нагревания, когда растворяется нефелин; для удаления апатита подходят условия стадии 2 — при нагревании (45–50 °С) в режиме перемешивания при соотношении жидкой и твердой фазы 1:4. Концентрация серной кислоты — 100 г/л. Проведение процесса в одну стадию при нагревании приводит к образованию неустойчивого к гелеобразованию фильтрата.

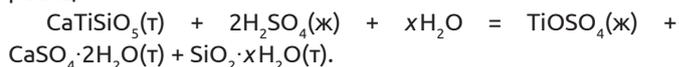
После проведения химической очистки образуется фильтрат, состав которого приведен ниже, г/л:

Вариант	Na	K	Al	P	Si	Fe
Очистка 1	3,45	1,36	5,81	0,80	6,48	0,48
Очистка 2	1,16	0,81	2,64	1,21	2,83	0,30

Серноокислотное разложение очищенного концентрата

Очищенный концентрат (см. опыт 3, *табл. 2*) измельчали в керамической шаровой мельнице, соотношение шаров к загружаемой твердой массе 5:1. Время помола составляло 12 ч [8]. Из измельченного продукта отделяли две фракции с размером частиц <40 мкм и 40–70 мкм, которые использовали для проведения экспериментов.

Реагентом для вскрытия была серная кислота H₂SO₄ с концентрацией 600 г/л, температура — 114 °С с выдержкой при перемешивании 7–8 ч. Соотношение T:Vж=1:3 и T:Vж=1:4. Процесс разложения протекает по химической реакции:



Титан из сфена выщелачивается в жидкую фазу, а кальций и кремний формируют композиционный осадок. Для характеристики кинетики процесса и степени извлечения титана (IV) в процессе взаимодействия кислоты с концентратом отбирали пробы суспензии, из которой осадок отделяли, промывали его водой, в фильтрате и в промывке определяли содержание TiO_2 [9]. Степень извлечения титана рассчитывали по формуле:

$$S = \frac{a+b}{c} \cdot 100,$$

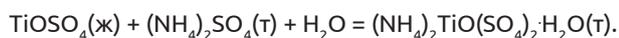
где S — степень извлечения титана (по TiO_2), %; a — количество TiO_2 в жидкой фазе в конце процесса, г; b — количество TiO_2 в фильтрате после промывки твердого остатка от вскрытия, г; c — количество TiO_2 в исходном концентрате, г.

Полученные данные приведены на рис. 2. Степень извлечения титана (она же степень вскрытия сфена) в жидкую сернокислотную фазу при разложении концентрата с размером частиц <40 мкм не превышала 85% при $T:V_{ж} = 1:4$ и 60% при использовании более крупной фракции 40–70 мкм. Снижается степень извлечения и при уменьшении расхода исходной кислоты до $T:V_{ж} = 1:3$.

При разложении сфена был получен титаносодержащий раствор со следующей концентрацией, г/л: TiO_2 — 90, H_2SO_4 — 512.

Выделение двойной титановой соли из титаносодержащего раствора

Кристаллизация титановых солей из сульфатных растворов происходит при условии пересыщения среды, которое вызывает массовое формирование твердой фазы [10]. В известных работах пересыщение системы при кристаллизации аммоний титанилсульфата — $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \times H_2O$ (СТА) — из титановых растворов достигается добавкой высаливающего реагента в виде кристаллического сульфата аммония [11]. В этих условиях образование титановой фазы идет по реакции:



Высокая кислотность исследуемых растворов — 400 г/л $H_2SO_{4\text{своб}}$ — обеспечивает высокую стабильность системы за счет того, что титан (IV) преимущественно находится в виде мономерных и низкополимерных

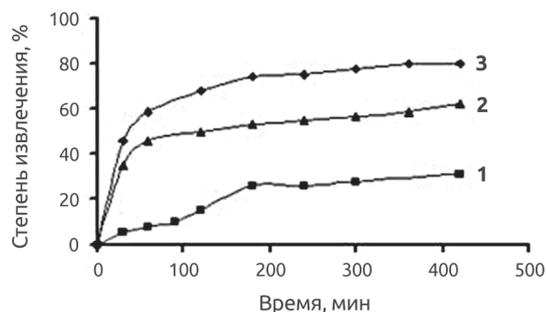


Рис. 2. Зависимость степени извлечения титана от дисперсности частиц сфена и расхода серной кислоты: 1 — частицы сфенитового концентрата >40 мкм, $T:V_{ж} = 1:3$; 2 — частицы сфенитового концентрата >40 мкм, $T:V_{ж} = 1:4$; 3 — частицы сфенитового концентрата <40 мкм, $T:V_{ж} = 1:4$



Сфенитовая руда, обогащенная минералом сфена

комплексов сульфатооксотитана (IV). Расход сульфата аммония должен соответствовать количеству, необходимому на связывание титана (IV) в виде СТА и на создание определенного солевого фона в системе — 170–200 г/л $(NH_4)_2SO_{4\text{своб}}$. По данным химического анализа полученных солей и данным потери веса при их термоллизе рассчитан состав титановой фазы — $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \times 0,2H_2SO_4 \times 0,89H_2O$.

Химический анализ соли, мас. %

TiO_2	NH_4^+ , %	SO_4^{2-}	H_2O
20,2	9,1	54,92	15,78

Данные по потери веса, мас. %

9,1	14,8	55,7
До 205 °C	До 430 °C	До 620 °C

Известно, что выделенное титановое соединение можно использовать для получения пигментного диоксида титана [1], а также титановых соединений, используемых в качестве сорбентов [2]. Авторы разработали новую технологию получения диоксида титана для клеев и герметиков, в том числе для специального назначения. Инновационный характер разработанной технологии титанооксидного наполнителя основан на использовании безжелезистого нетрадиционного сырья в виде двойной соли — аммония титанилсульфата $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \times 0,2H_2SO_4 \times 0,89H_2O$. Основой технологии является термоллиз соли, обеспечивающий формирования структуры TiO_2 и устраняющий экологические проблемы, присущие жидкофазным процессам. Принципиальная схема заключается в следующем. Вначале соль прокалывают при 600–650 °C с получением порошка анатаза, который далее подвергают механоактивации в планетарной мельнице в течение 1 ч при вращении барабана 600–700 об/мин, что способствует деформации его структуры и, как следствие, инициирует перекристаллизацию анатаза в рутил на последней стадии технологии, заключающейся в прокаливании активированного порошка при температуре 800 °C, а это

примерно на 100°C ниже, чем при получении рутила по традиционной жидкофазной схеме. Получен патент на твердофазный вариант диоксида титана [12]. Наноразмерные частицы обеспечивают высокую степень адгезии со связующим клеев и герметиков, повышая их эксплуатационные свойства.

Новый продукт является импортозамещающим химическим материалом. Разработаны технические условия на новую марку диоксида титана ТРК — ТУ 2321-001-04694196-2006, предназначенную для изготовления терморегулируемых клеев и герметиков специального назначения. Опытная партия диоксида титана испытана в составе специальных клеев в ОАО «Композит» (РОСКОС-МОС). Технология подготовлена к внедрению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что рудные скопления, обогащенные минералом сфеном, которые достаточно часто встречаются при добыче АНР, могут быть извлечены и использованы для получения малотоннажных видов титановой продукции функционального назначения. Обогащение таких рудных скоплений с выделением сфенового концентрата осуществляется по упрощенной по сравнению с известной схемой. При этом выход продукта возрастает на порядок. При химической переработке такого концентрата по серноокислотной схеме получен диоксид титана, который используется для получения полимерных связующих в виде клеев и герметиков.

REFERENCES

1. Gerasimova L.G., Skorokhodova O.N. *Napolniteli dlya lakokrasochnoy promyshlennosti* [Fillers for the paint industry], Moscow, LKM-press publ., 2011, 237 p.
2. Gerasimov L.G., Maslova M.V., Nikolayev A.I. *Issledovaniye neravnovesnykh khimicheskikh protsessov tekhnologii mineral'nogo syr'ya* [Research of nonequilibrium chemical processes of mineral raw materials technology]. Moscow, LKM-press publ., 2014, 232 p.
3. Nikolayev A.I. *Pererabotka netraditsionnogo titansoderzhashchego syr'ya Kol'skogo poluostrova* {Processing of unconventional titanium-containing raw materials of the Kola Peninsula}. Apatity, KNTS RAN publ., 1990, 101 p.
4. Fedorov S.G., Nikolayev A.I., Gerasimova L.G. i dr. *Khimicheskaya pererabotka mineral'nykh kontsentratsov Kol'skogo poluostrova* [Chemical processing of mineral concentrates of the Kola Peninsula]. Apatity. Izd-vo KNTS RAN publ., 2003, 186 p.
5. Nikolayev A.I., Larichkin F.D., Glushchenko YU.G. i dr. *Titan i yego soyedineniya*. [Titanium and its compounds]. Apatity, Izd-vo KNTS RAN publ., 2001, 152 p.
6. Lazareva I.V., Gerasimova L.G., Maslova M.V., Okhrimenko R.F. *Vzaimodeystviye sfena s rastvorom sernoy kisloty* [The interaction of sphene with a solution of sulfuric acid]. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2006., vol. 79, no 1, pp. 18–21 (in Russ.).
7. Gerasimova L.G., Shchukina Ye.S., Maslova M.V. *Tekhnologiya sfenovogo kontsentrata s polucheniym titanovykh soley* [Technology of sphene concentrate with obtaining titanium salts]. *Khimicheskiye tekhnologii*, 2008, no 4, pp. 25 – 29 (in Russ.).
8. Kalinkin A.M. *Fiziko-khimicheskiye protsessy, protekayushchiye pri mekhanicheskoy aktivatsii titan- i kal'tsiysoderzhashchikh mineralov*

[Physical and chemical processes occurring during mechanical activation of titanium and calcium-containing minerals]. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2007, vol. 80, no 10, pp. 1585–1591 (in Russ.).

9. Shchukina Ye.S. *Issledovaniye i razrabotka tekhnologii titanovykh dubiteley iz sfenovogo kontsentrata: Avtoref.diss. ... kand.tekhn. nauk.* [Research and development of technology of titanium tanning from sphenic concentrate: Avtoref. Diss. PhD tech. sci.]. Apatity, 2013, 27 p.

10. Melikhov I.V. *Puti ispolzovaniya kristallizatsii dlya polucheniya tverdykh produktov s zadannymi svoystvami* [Ways to use crystallization to produce solid products with specified properties]. *Khimicheskaya promyshlennost*, 1997, no 7, pp.488 – 500 (in Russ.).

11. Motov D.L. *Fizikokhimiya i sul'fatnaya tekhnologiya titano-redkometall'nogo syr'ya* [Physical chemistry and sulphate technology of titanium-rare metal raw materials]. Apatity, Izd-vo KNTS RAN publ., 2002, 163 p.

12. *Pat. 2613509 RF, MPK S01G 23/047, B82B 3/00 (2006.01) Gerasimova L.G., Kuz'mich Yu.V., Nikolayev A.I., Shchukina Ye.S., Kiselev Yu.G.. Sposob polucheniya dioksida titana* [Patent RF 2613509. MPK S01G 23/047, B82B 3/00 (2006.01) Method for producing titanium dioxide]. *In-t khimii i tekhnologii redkikh elementov i miner. syr'ya Kol. nauch. tsentra RAN.* —№ 2015151982/05; intr.. 03.12.15; published. 16.03.17, bul. № 8.

PROTECTIVE COATINGS BASED ON FLUORINATED POLYMERS

Dr.Sc. Drinberg A. S. Holding company "Pigment", Sankt-Peterburg, Dr.Sc. Karpov V. Institute of ecology and evolution of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Okhrimenko A. OOO "Piter-market", Sankt-Peterburg.

Different types of fluorinated polymers for coatings are considered: polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride and fluoropolymers containing functional groups: fluorourethanes, fluoroacrylic. The film formation temperature of polytetrafluoroethylene is 415 °C, film formation of polyvinylidene fluoride is 245 °C. Fluorinated polymers containing functional groups have film-forming properties at 20 °C. Good operating properties of fluorourethanes are determined by a strictly alternating structure: $[-CH_2-C_4H_9(OH)-C_2F_4-C_4H_9(CH_3)-CH_2-]_n$. The group $-C_2F_4-$ determines the good resistance to UV, group $-CH_3$ good solubility, $-OH$ group (together with isocyanate hardeners) determines good adhesion. This ensures good solubility in organic solvents, adhesion and UV resistance and weather resistance. Fluoropolymers have the largest contact angle of wetting from all polymers. The properties of fluoropolymers LUMIFLON™ and varnish FPR are studied. Formulations for creating coatings based on fluoropolymers have been developed. Tropical climate testing of various coatings was carried out. Coatings based on fluoropolymers retain their protective properties in tropical conditions for 12 years. The evaluation of fluorographene: $-(CF_2-CF_2)_n-$ application in paint industry is made.

Keywords: *Teflon, fluoroplastic, polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, fluorourethane, fluoroacryc, surface energy, contact angle, tropical climatic tests, fluorographene.*

1. ВВЕДЕНИЕ

Тенденции в эволюции современных промышленных технологий предъявляют все большие требования к защитным покрытиям для разрабатываемых объектов и механизмов. Из существующих на сегодняшний день полимерных покрытий фторированные полимеры не имеют себе равных по защитным, антикоррозионным, физико-механическим, термостойким и другим свойствам. Такие полимеры вследствие своей низкой поверхностной энергии [1] обладают грязеотталкиванием, низкой адгезией ко льду, высокой химстойкостью и устойчивостью к биоповреждениям. Поэтому разработка лакокрасочных материалов (ЛКМ) на их основе — одно из перспективных направлений в лакокрасочной отрасли и химии полимеров в целом.

Исходя из мирового опыта применение фторированных полимеров будет активно расширяться и внедряться во всех сферах человеческой деятельности, поскольку на сегодняшний день это самые лучшие и универсальные пленкообразователи для создания защитных покрытий.

2. ФТОРПОЛИМЕРЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОКРЫТИЙ

Политетрафторэтилен (ПТФЭ, PTFE, тефлон, фторопласт-4) $(-C_2F_4-)_n$ — это полимер, обладающий самыми высокими защитными характеристиками и отличной термостойкостью по сравнению с любыми другими полимерами, используемыми в промышленности. Однако ПТФЭ не растворим в органических растворителях, а его температура плавления ($T_{пл} = +415^\circ C$) так высока, что его использование в качестве покрытия ограничено термостойкостью подложки, на которую он наносится [2].

ПТФЭ получают в суспензии или эмульсии, поэтому он выпускается в виде порошка различной дисперсности. Дисперсии ПТФЭ используются для покрытия

внутренней части различного химического оборудования, бытовых приборов, кухонной и лабораторной посуды. После нанесения полимерные частицы спекаются при температурах около $+425^\circ C$. Как и все высокофторированные соединения, ПТФЭ обладает такой низкой поверхностной энергией, что не смачивается ни водой, ни маслом. Покрытия на его основе имеют великолепную гидрофобную поверхность и могут эксплуатироваться практически в любых условиях. Однако по этой же причине адгезия ПТФЭ к поверхности невелика, и хорошее покрытие на его основе получается только в том случае, если сам полимер и подложка запекаются в процессе формирования покрытия [3].

Поливинилиденфторид (ПВДФ, PVDF, фторопласт-2, Ф-42Л) $(-CH_2-CF_2-)_n$ имеет температуру плавления несколько ниже ($T_{пл} = +177^\circ C$), поэтому для получения покрытий может использоваться более широко.

ПВДФ используется в термостойких покрытиях в виде пластизольной дисперсии в растворе акриловой смолы [4]. Температура плавления пленки, полученной из такой дисперсии, составляет $+245^\circ C$. Покрытия на основе ПВДФ обладают хорошими защитными свойствами, правда, имеют невысокий блеск и довольно высокую стоимость.

Сополимеры ПВДФ также находят применение в порошковых покрытиях.

Существуют водные системы на основе латексов ПВДФ, которые изготавливают путем сополимеризации винилиденфторида и акрилового мономера. В результате этого образуется латекс с равномерным распределением акрилатных и фторированных звеньев. Такие латексы обладают пленкообразующими свойствами при комнатной температуре. Пленки на их основе обладают превосходной долговечностью, сравнимой с пленками, сформированными из пластизольной дисперсии на основе органического растворителя.



Рис. 1. Boeing 747 японской авиакомпании ANA, окрашенный лакокрасочными материалами на основе фторированных уретанов

2.1. Фторированные сополимеры с функциональными группами

Фторуретаны, фторакрилаты — это фторсодержащие сополимеры, имеющие гидроксильные группы и растворяющиеся в органических растворителях: в ксилоле, толуоле, сольвенте. Они образуют покрытия с превосходной адгезией, антикоррозионными и защитными свойствами и в отличие от ПТФЭ и ПВДФ могут отверждаться при комнатной температуре.

ЛКМ на основе таких сополимеров применяются при окраске архитектурных и стальных конструкций, в сэндвич-панелях, окрашенных по технологии coil-coating, в пассажирских самолетах (рис. 1), в верхних лаковых покрытиях автоэмалей [5].

Фторированные сополимеры, содержащие функциональные группы, получают путем сополимеризации виниловых эфиров с фторированными мономерами, в результате этого получают строгочередующиеся полимеры, содержащие гидроксильные группы (рис. 2). Они могут быть сшиты полиизоцианатами или меламиновыми смолами при комнатной температуре. Покрытия на основе таких сополимеров обладают отличным свойством, прежде всего блеском в течение всего периода эксплуатации (рис. 3), за счет хорошей стойкости к УФ-излучению [6].

Вследствие своей низкой поверхностной энергии покрытия на основе фторуретанов обладают самым большим краевым углом смачивания из всех существующим материалов — порядка 110–120° (рис. 4).

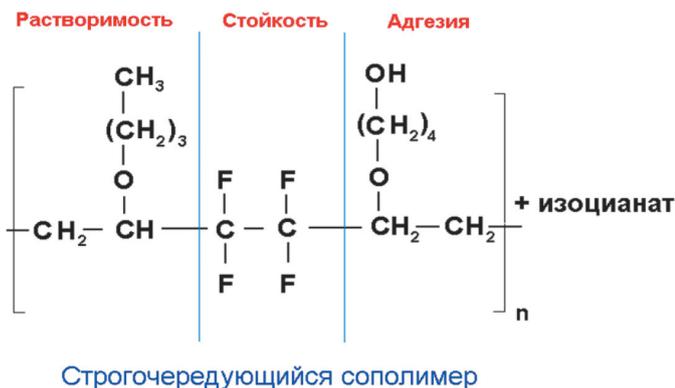


Рис. 2. Структура фторуретана

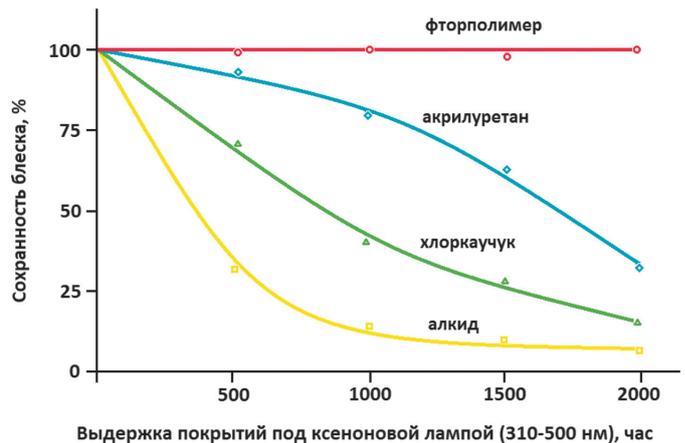


Рис. 3. Изменение блеска различных покрытий в процессе их выдержки под ксеноновой лампой

Большой угол дают только супергидрофобные поверхности, но они имеют определенную микроструктуру [7].

Для производства ЛКМ на основе фторполимеров также существуют фторакриловые сополимеры, которые в полиакрилатной цепочке имеют фторированные боковые цепи (например, трифторэтилметакрилат). Такие полимеры тоже обладают достаточно низкой поверхностной энергией и поэтому применяются для создания антифрикционных покрытий и покрытий антиграффити.

3. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФТОРУРЕТАНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Впервые органорастворимый фторполимер под торговой маркой LUMIFLON™ был разработан японской компанией AGC в 1982 г. Он обладает высокой физико-механической прочностью и устойчивостью к атмосферным воздействиям. Благодаря присущей им способности затвердевать при комнатной температуре эти полимеры пригодны для применения в полевых условиях.

Покрытия и краски на основе полимера LUMIFLON™ позволяют сохранять первоначальный вид зданий и прочих сооружений на протяжении десятков лет, поскольку технология полимера LUMIFLON™ эффективно защищает от УФ-излучения, окисления, влажности, коррозии и даже от кислотных дождей.

ЛКМ на основе LUMIFLON™ применяются для



Рис. 4. Капля воды на покрытии из фторуретана. Краевой угол смачивания около 110°

Таблица 1. Технологические показатели лаков ФПР-1 и ФПР-2

Наименование показателей	ФПР-1		ФПР-2
	высший сорт	первый сорт	
Массовая доля нелетучих веществ, %, не менее	40	30	40
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 при температуре 20±5 °С, с, в пределах	20–60	20–60	20–60
Время высыхания до степени 3, ч, не более	5	15	5
Адгезия методом решетчатого надреза, баллы	1	1	1
Массовая доля гидроксильных групп (в пересчете на 40%-ный лак), %	1,3–2,2	1,0–1,9	–
Массовая доля этилового спирта, %, не более	1,0	2,0	–

создания архитектурных покрытий, в том числе на основе coil-coating, для окраски промышленного оборудования, судов, мостов, ветрогенераторов, в транспортной и аэрокосмической отрасли, для защиты изделий из бетона, древесины и пластиков [8].

Таблица 2. Сравнительная таблица лакокрасочных материалов на основе фторуретановых сополимеров

№	Технологические показатели	ЛКМ на основе LUMIFLON™	ЛКМ на основе лака ФПР (ТУ 2312-052-00203521-99)
Основные показатели			
1	Цвет пленки	Любой RAL	Любой RAL
2	Количество упаковок	2	2
3	Время высыхания до ст. 3, при 20 °С	12	8
4	Твердость, у.е.	0,4	0,4
5	Эластичность пленки при изгибе, мм	1	1
6	Прочность пленки при ударе, см	50	50
7	Адгезия, баллы	1	1
Косвенные показатели			
1	Температура отверждения	От +5 °С до +220 °С	От –10 °С до +200 °С
2	Атмосферостойкость	+	+
3	Стойкость к УФ-излучению	+	+
4	Долговечность цвета и глянца	+	+
5	Термостойкость	+	До +180 °С
6	Пониженная горючесть	+	+
7	Защита от коррозии	+	+
8	Химическая стойкость	+	+
9	Низкая загрязняемость	+	+
10	Радиопрозрачность	Нет данных	+
11	Деактивируемость	Нет данных	+
12	Слабое прилипание льда	Нет данных	+
13	Пониженное обрастание в морской воде	Нет данных	+
14	Трекингостойкость [10]	Нет данных	+

Органорастворимый фторполимер отечественного производства лак ФПР (ТУ 2312-052-00203521-99) был разработан в 1990 г. в ЛНПО «Пигмент» и сначала изготавливался в г. Ленинграде на Охтинском НПО «Пластполимер», а затем в Кирово-Чепецке на заводе полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината, сейчас это АО «ГалоПолимер». Выпускались лаки двух марок — ФПР-1 и ФПР-2 (табл. 1).

Лак ФПР-1 применяется с изоцианатным отвердителем. Покрытие формируется при комнатной температуре. Лак ФПР-2 предназначен для формирования покрытий как с применением отвердителя при комнатной температуре (по аналогии с ФПР-1), так и без него, при этом требуется провести термообработку поверхности при температуре 170 °С в течение 5 ч.

Покрытия на основе лака ФПР практически полностью универсальны. Чрезвычайно высокая атмосферостойкость таких ЛКМ позволяет покрытию без существенного изменения сохранять декоративные и защитные свойства до 25–30 лет.

Усредненные технологические показатели покрытий на основе лаков LUMIFLON™ и ФПР приведены в таблице 2.

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что по всем параметрам эти сополимеры фактически идентичны и формируют покрытия со схожими характеристиками. Наши исследования физико-химического строения этих материалов показали меньшее содержание гидроксильных групп и отсутствие различных примесей в японском образце.

Один из основных экономических показателей

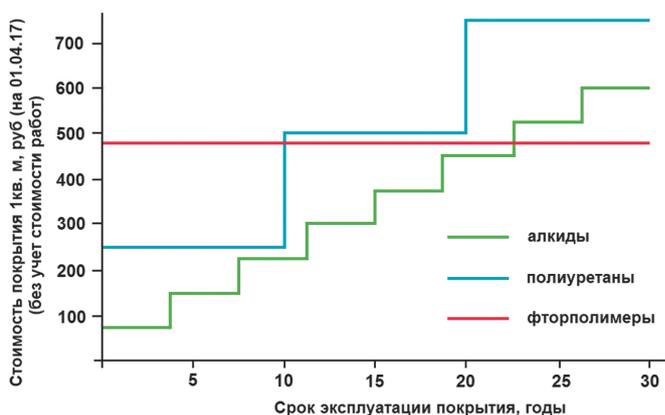


Рис. 5. Стоимость окраски 1 м² различными лакокрасочными материалами в процессе эксплуатации



Рис. 6. Социалистическая Республика Вьетнам. Климатическая испытательная станция в г. Нячанг

современных защитных покрытий — это срок их эксплуатации, в течение которого покрытие сохраняет свои защитные и эксплуатационные свойства. На рис. 5 приведены сроки службы различных покрытий и стоимость окраски одного 1 м²; видно, что фторполимеры не имеют себе равных в этом сравнении.

Климатические испытания покрытий на основе эмали «Винифтор» в Российско-Вьетнамском тропическом научно-исследовательском центре

Практика показала, что испытания эффективности защитных покрытий необходимо проводить в естественных условиях окружающей среды. Никакие искусственные методы испытаний не заменят натурные исследования воздействия соленого морского климата, атмосферостойкости в тропических условиях, стойкости жесткому ультрафиолету и к биоповреждениям.

Такие работы проводятся на специально оборудованных климатических испытательных станциях в условиях окружающей среды, в том числе в тропиках.

Всем известно, что самое жесткое испытание лакокрасочных покрытий (ЛКП) проводят во Флориде. Один год воздействия солнечного света во Флориде приравнивается к нескольким годам атмосферного воздействия в любом другом регионе, поэтому испытания в этом районе так и называются — Флорида-тест [2]. Условия во Флориде характеризуются высокой интенсивностью солнечного света, высоким годовым уровнем УФ-излучения, высокими температурами в течение всего года, обильными дождями и очень высокой влажностью.

Более 27 лет на территории Социалистической Республики Вьетнам успешно работает совместный Российско-Вьетнамский тропический научно-исследовательский и технологический центр (Тропический центр), созданный в соответствии с Межправительственным соглашением от 07.03.1987, имеющий 3 отделения: головное отделение в г. Ханой, южное отделение в г. Хошимин и приморское отделение в г. Нячанг (рис. 6). Участником Тропического центра со стороны России является Российская академия наук. Руководит Тропическим центром координационный



Рис. 7. Эмаль на основе фторуретана серая (нижний ряд, слева 3-й, 4-й и 5-й образцы)

комитет, включающий российских и вьетнамских специалистов. РАН в Тропическом центре представляет Институт проблем экологии и эволюции им. А. Н. Северцова [9].

Атмосферное воздействие на покрытия в Нячанге сравнимо с климатическими условиями во Флориде: тропическая широта, влажный воздух, морской соленый климат и интенсивное воздействие ультрафиолета.



Рис. 8. Внешний вид покрытия на основе фторуретана (20-4) после 12 лет экспозиции в тропических условиях

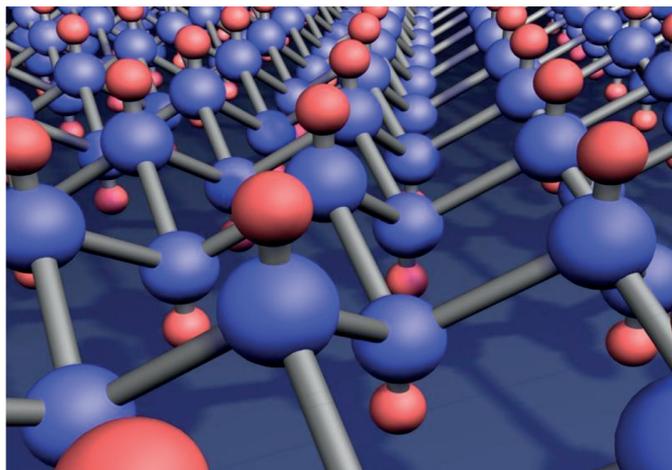


Рис. 9. Структура фторографена. Красные атомы — углерод, синие — фтор

В течение последних 10 лет в данном центре были испытаны образцы почти всех существующих защитных покрытий: полистирольных, виниловых, акрилатных, полиуретановых, эпоксидных и фторуретановых. Результаты тропических испытаний вышперечисленных систем ЛКП приведены в *таблице 3*.

Таким образом, было установлено, что в условиях тропиков покрытие на основе фторуретана сохраняет свои защитные и декоративные свойства на протяжении 12 лет и более.

Таблица 3. Результаты тропических испытаний

№	Наименование пленкообразователя в лакокрасочном покрытии	Срок службы в условиях тропиков, лет
1	Полистирол	2
2	Хлорвиниловая смола	4
3	Акриловая смола	4
4	Эпоксидная смола	6
5	Полиуретановая смола	7
6	Фторуретановая смола	Более 12

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно сделать вывод, что ЛКМ на основе фторированных сополимеров будут находить все большее и большее применение. На данный момент в мире нет ничего лучше для создания высокотехнологичных защитных покрытий.

Следующим шагом в развитии технологии создания специальных покрытий будет разработка материалов на основе фторографена (фторированного графена). Он синтезирован путем присоединения атомов фтора к каждому атому углерода в графене. Это первый стехиометрический химический производный графеновый материал (*рис. 9*). Исследования показали, что химическая стабильность фторографена схожа с тефлоном [9].

Это еще более перспективный материал для специальных покрытий, созданный на основе фтора, — он сочетает небольшую толщину с великолепными

защитными и эксплуатационными свойствами. Можно предположить, что такие промышленно выпускаемые материалы появятся через 10–15 лет. ♦

REFERENCES

1. Roulinson D. *Molekulyarnaya teoriya kapillyarnosti* [Molecular theory of capillarity]. Moscow, Mir publ., 1986, 376 p.
2. Wicks Z., Jones F., Pappas S. *Organic coatings*. — NJ, USA: Wiley & Sons, Inc., 2007, 722 p.
3. Loginov B. A. *Udivitel'nyj mir ftoropolimerov* [Wonderful world of fluoropolymers]. Moscow, 2008, 128 p.
4. Pashin U., Malkevich S., Dunaevskaya C. *Ftoroplasty* [Fluoroplastics]. Leningrad, Khimia publ., 1978, 231.
5. Drinberg A., Itzko E., Kalinskaya T. *Antikorrozionnye gruntovki* [Anticorrosive primers]. Moscow, Paint-Media, 2008, 168 p.
6. Drinberg A. Pavlovich A. *Fotohimicheskie reakcii na poverhnosti polimerov* [Photochemical reactions on polymers surfaces]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2017, no 12, p.17. (in Russ).
7. Drinberg A. *Superhydrophobic paint materials*. [Supergidrofobnye lakokrasochnye materialy]. *Promyshlennaya okraska*, 2015, no 6, pp. 33-39. (in Russ).
8. <http://www.agcce.com/lumiflon-rus>.
9. Drinberg A., Kalinskaya T., Udenko I. *Tekhnologiya sudovyh pokrytij* [Technology of ship coatings]. Moscow, LKM-press publ., 2016, 672 p.
10. Kryzhizhanovskiy V., Kerber M., Burlov A. *Proizvodstvo izdelij iz polimernyh materialov* [Manufacture of plastic products]. Saint-Peterburg, Professia publ., 2004, 460 p.