

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ  
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО  
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Н.А. Кейбал

# **Технология полимерных покрытий**

*Электронное учебное пособие*



Волжский  
2022

УДК 678.7(07)

ББК 30

К 338

Рецензенты:

Генеральный директор ООО «Комед»

*Володин Д.С.,*

к.т.н., начальник лаборатории химической обработки труб и материалов

АО «Волжский трубный завод»

*Морозова М.С*

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Волгоградского государственного технического университета

**Кейбал, Н. А.**

Технология полимерных покрытий [Электронный ресурс] : учебное пособие / Н. А. Кейбал ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, ВПИ (филиал) ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 322 КБ). – Волжский, 2022. – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-4321-5

Рассмотрены основные компоненты лакокрасочных материалов. Приведена их классификация. Даны общие понятия о подготовке поверхности материала перед нанесением покрытий. Содержит описание основных свойств полимерных покрытий.

Предназначено для студентов химических и технологических специальностей при изучении дисциплин «Технология волокнистых материалов и полимерных покрытий», «Технология переработки полимеров», а также других дисциплин, связанных с различными отраслями резинотехнической промышленности.

Илл. 2, библиограф.: 6 назв.

ISBN 978-5-9948-4321-5

© Волгоградский государственный  
технический университет, 2022

© Волжский политехнический ин-  
ститут, 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ	4
1.1. Пленкообразователи	4
1.2. Растворители	4
1.3. Пластификаторы	8
1.4. Пигменты и наполнители	9
1.5. Наполнители	13
2. КЛАССИФИКАЦИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ	14
2.1. Грунтовки	14
2.2. Шпатлевки	15
2.3. Лаки	16
2.4. Эмали	18
2.5. Краски	19
3. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ	21
3.1. Формирование покрытий из растворов	22
3.2. Формирование покрытий из водных дисперсий полимеров	24
3.3. Формирование покрытий из органических дисперсий полимеров	25
3.4. Формирование покрытий из порошковых материалов	26
4. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ	28
5. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ	29
5.1. Физико-механические свойства	29
5.2. Декоративные свойства	32
5.3. Коррозионная стойкость	34
6. ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛА	43
6.1. Механические способы	45
6.2. Термические способы очистки	50
6.3. Химические способы очистки	50
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	63

# **1. ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Лакокрасочные материалы представляют собой многокомпонентные композиции, содержащие пленкообразователи, растворители, пластификаторы, пигменты, наполнители, отверждающие агенты, поверхностно-активные вещества и другие добавки, применяющиеся для получения покрытий.

## **1.1. Пленкообразователи**

Основным компонентом любой лакокрасочной композиции является пленкообразователь (пленкообразующее вещество), который при нанесении на твердую поверхность образует пленку (покрытие).

Пленкообразователи различаются по способу получения, химической природе, молекулярной массе, способности к химическим превращениям при формировании покрытий. Наибольшее распространение получила классификация пленкообразователей по способу их получения.

В качестве пленкообразователей обычно применяются высокомолекулярные природные (растительные масла и продукты их переработки, смолы) или синтетические соединения (олигомеры, полимеры).

подавляющее большинство полимерных покрытий получают из аморфных полимеров, однако для этой цели могут использоваться и такие кристаллические полимеры, как полиолефины, фторопласты.

## **1.2. Растворители**

Большинство полимерных покрытий наносится из растворов. Поэтому очень важно, чтобы полимеры хорошо набухали и растворялись в растворителях.

Процесс растворения полимеров зависит от химической природы и термодинамических характеристик растворителя.

Скорость процесса растворения определяется скоростью диффузии (проникновения) растворителя в массу полимера, она во много раз больше

скорости диффузии макромолекул полимера в массу растворителя. В ряде случаев диффузия растворителя в массу полимера настолько мала, что для получения однородного раствора необходимо повышение температуры или увеличение времени растворения. Повышение температуры способствует ускорению диффузии растворителя в полимер вследствие увеличения гибкости молекулярных цепей, что приводит к значительному ускорению процесса растворения.

Критерием качества растворителя является его термодинамические характеристики по отношению к полимеру (пленкообразователю). По величине термодинамического сродства, т.е. по величине взаимодействия полимера с растворителем качественно можно оценивать растворители как «хорошие» и «плохие».

«Хорошим» растворителем называют растворитель, способный образовывать истинный раствор (гомогенную систему пленкообразователь – растворитель) в рабочем интервале концентраций и температур. «Плохим» растворителем называют растворитель, способный образовывать истинные растворы только в определенных областях концентраций и температур, за пределами которых происходит расслоение системы на две фазы.

Практически пригодность растворителя оценивается по свойствам раствора и полимерных покрытий, полученных из этого раствора.

Растворители должны удовлетворять комплексу химических, технологических, экологических и экономических требований. Они должны иметь хорошую растворяющую способность, оптимальную температуру кипения, минимальную токсичность.

Часто один растворитель не может удовлетворить всех предъявляемых к нему требований, поэтому на практике используют эмпирически подобранные смеси. В смесь растворителей, как правило, входят разбавители – растворители, не растворяющие данный пленкообразователь, но способствующие его растворению и снижающие вязкость раствора.

Следует, однако, заметить, что при избыточном разбавлении может произойти высаживание пленкообразователя. Поэтому, прежде всего, следует оценить эффективность разбавителя, характеризуемую числом разбавления  $K$ . Число разбавления – это количество разбавителя, которое необходимо добавить в систему для осаждения пленкообразователя. Число разбавления зависит от концентрации пленкообразователя и температуры, при которой производится разбавление.

Один и тот же растворитель для одного пленкообразователя может быть «хорошим», для другого – «плохим», а для третьего – просто разбавителем.

Ниже перечислены основные требования, к растворителям:

- растворители должны обладать хорошей растворяющей способностью, т.е. образовывать с полимером однофазную систему. Растворители с высокой растворяющей способностью по отношению к большинству пленкообразователей называются активными. К ним относятся ацетон, ацетаты и др.;
- температура кипения растворителя должна быть не слишком низкой (из-за его летучести) и не слишком высокой (из-за трудности его регенерации);
- растворитель должен обладать минимальной токсичностью.

Наиболее токсичными растворителями являются хлорированные и ароматические углеводороды. Из спиртов наиболее токсичным является метанол, попадание которого внутрь организма может вызывать слепоту или летальный исход. Пары растворителей могут вызывать раздражение слизистых оболочек и различные кожные заболевания.

Применение ряда растворителей ограничено из-за их сильного запаха (например, пиридин, циклогексанон).

Органические растворители, используемые при изготовлении и применении полимерных покрытий, являются горючими, легко воспламеняющимися жидкостями. Они делятся на три группы:

- особо опасные с температурой вспышки от  $-18^{\circ}\text{C}$  и ниже (в закрытом тигле); или  $2-13^{\circ}\text{C}$  (в открытом тигле); к ним относятся ацетон, бензин, диэтиловый эфир, петролейный эфир, гексан, циклогексан и др.;
- опасные с температурой вспышки от  $-17$  до  $23^{\circ}\text{C}$  (в закрытом тигле) и от  $-12$  до  $27^{\circ}\text{C}$  (в открытом тигле); к ним относятся бензол, диэтилкетон, метилкетон, метил- и этилацетаты, толуол и др.;
- опасные при повышенных температурах с температурой вспышки от  $23$  до  $61^{\circ}\text{C}$  (в закрытом тигле) и от  $27$  до  $66^{\circ}\text{C}$  (в открытом тигле). Растворители, относящиеся к этой группе, образуют пары, воспламеняющиеся при комнатной температуре только в присутствии источников загорания. К ним относятся амил- и бутилацетаты, ксилол, скипидар, сольвент, циклогексанон, уайт-спирит и др.

Растворители второй группы более опасны, чем растворители первой и третьей групп. Пары растворителей второй группы способны образовывать с воздухом воспламеняющиеся при комнатной температуре смеси, а в закрытых сосудах – взрывоопасную паровоздушную фазу. В то же время растворители первой группы в закрытых сосудах образуют паровоздушную фазу, в которой концентрация паров обычно превышает верхний предел воспламенения.

Производства, применяющие органические растворители, делят на категории А и Б: А – это производства, применяющие растворители с температурой вспышки ниже  $28^{\circ}\text{C}$ ; Б – производства, применяющие растворители с температурой вспышки от  $28$  до  $120^{\circ}\text{C}$ . Пожароопасность органических растворителей: характеризуют следующими показателями: температурой вспышки, температурой воспламенения, температурными и

концентрационными пределами воспламенения и областью воспламенения паровоздушной смеси.

Температура вспышки – наименьшая температура вещества, при которой над его поверхностью образуются пары или газы, способные вспыхивать от источника зажигания. Температура воспламенения – наименьшая температура, при которой начинается горение вещества при контакте его с воздухом в отсутствие источника зажигания. Температурные пределы воспламенения – температуры, при которых насыщенные пары вещества образуют в данной окислительной среде концентрации, равные соответственно нижнему и верхнему концентрационным пределам воспламенения.

### **1.3. Пластификаторы**

Для улучшения механических свойств полимерных покрытий, главным образом эластичности, в лакокрасочную композицию вводят низколетучие растворители, так называемые пластификаторы.

Пластификаторы, изменяя вязкость системы, увеличивая гибкость макромолекул полимера и подвижность структурных элементов, позволяют получать покрытия с высокими показателями прочности при изгибе, ударе и др.

Пластификация может протекать по молекулярному и структурному механизмам. При молекулярной пластификации вследствие взаимодействия полимера с молекулами пластификатора происходит ослабление межмолекулярного взаимодействия макромолекул между собой, которое облегчает возможность взаимной перегруппировки звеньев. При этом ослабление взаимодействия полимер – полимер может происходить и путем изменения химического состава самого полимера («внутренняя» пластификация).

При структурной пластификации вводимый пластификатор распределяется между элементами структуры, облегчая тем самым взаимные перемещения не отдельных звеньев, а агрегатов макромолекул.



Количественной оценкой пластифицирующего действия пластификатора является понижение температуры стеклования  $T_c$ . Для молекулярной пластификации характерно непрерывное понижение  $T_c$  с увеличением количества введенного пластификатора. При структурной пластификации наблюдается значительное понижение  $T_c$  при введении очень небольших количеств пластификатора, но  $T_c$  понижается только до определенного предела.

При молекулярной пластификации количество пластификатора, вводимого в композицию, достигает 50% от массы полимера, тогда как при структурной пластификации оно очень мало (до 1%).

Максимальная концентрация пластификатора, вызывающая пластифицирующее действие, соответствует пределу совместимости, т. е. количеству истинно растворенного в полимере пластификатора. При увеличении его содержания образуется гетерогенная система, и пластификатор становится неэффективным.

Пластификаторы, применяемые для получения лакокрасочных покрытий, должны совмещаться с полимером, быть химически стабильными и иметь низкую летучесть.

#### **1.4. Пигменты и наполнители**

В покрытия пигменты помимо цвета обеспечивают твердость, атмосферостойкость, стойкость к коррозии, снижает набухание пленки в воде, отражает или поглощает цвет.

Все неорганические пигменты можно разделить на ахроматические и хроматические.

Для приготовления лакокрасочных материалов используют главным образом неорганические пигменты: природные или искусственно получаемые оксиды, соли металлов, металлические порошки (алюминиевая пудра, цинковая пыль), а также технический углерод (сажа).

Перечень наиболее распространенных пигментов используемых в полимерных покрытиях:

1. Диоксид титана – применяется в качестве белил.
2. Сульфиды кадмия - применяются для получения желто-оранжевых тонов.
3. Хромат, молибдат свинца – применяются для получения желто-оранжевых тонов.
4. Оксид хрома – зеленый пигмент.
5. Синие ультрамарины – дают красновато-сине-фиолетовые тона.

К добавкам, используемым для получения цветных покрытий, предъявляются следующие требования:

- размер частиц добавки должен быть больше длины волны света;
- показатель преломления должен быть выше, чем у полимера.

Цвет пигментов определяется их химическим составом, кристаллической структурой, а также дисперсностью частиц, наличием примесей или других добавок.

Цвет ахроматических пигментов (белых, черных, серых) характеризуется коэффициентами отражения или поглощения.

Цвет возникает в результате поглощения некоторой части спектра видимого света. Если вещество полностью отражает всю видимую часть спектра, то оно кажется белым. Важной технической характеристикой белых пигментов является их белизна. Белизной называется степень приближения цвета пигмента к идеально белому, определяемому зрительным ощущением.

Если спектр белого света поглощается веществом не полностью, то оно кажется серым. Чем сильнее поглощение, тем ближе цвет вещества приближается к черному. При полном поглощении всего спектра вещество становится черным. Если поглощается только часть спектра и рассеяние света невелико, то вещество кажется цветным.

Цвет хроматических пигментов (желтых, оранжевых, красных, зеленых, синих, фиолетовых) определяется цветовым тоном, яркостью и насыщенностью.

Цветовой тон – это длина волны, преобладающая в отраженном свете. Яркость цвета характеризуется количеством отраженного света или коэффициентом отражения. Насыщенность или чистота – степень приближения к спектральному.

Кроме того, хроматические пигменты характеризуются кроющей способностью, светостойкостью, маслостойкостью и фотохимической активностью.

Кроющая способность (интенсивность) цветных пигментов представляет собой их способность сохранять свою окраску при смешении с другими пигментами.

Светостойкость – способность пигмента под действием света сохранять постоянными оптические характеристики (цвет, яркость) и состав. Потеря светостойкости проявляется в обесцвечивании пигмента, пожелтении, посветлении и изменении оттенка цвета.

Маслостойкость – способность пигментов смачиваться полярными жидкостями. Этот показатель имеет большое значение, так как обуславливает диспергирование пигментов в пленкообразователе, их агрегатную устойчивость в лакокрасочных материалах при хранении и др. Различают маслостойкость 1 и 2-го рода. Маслостойкость 1-го рода – это количество льняного масла (в г), необходимое для получения пасты из 100 г пигмента. Этот тип маслостойкости зависит от способности пигмента смачиваться маслом и от дисперсности пигмента. Маслостойкость 2-го рода – это количество льняного масла (в г), необходимое для получения готовой к использованию краски из 100 г пигмента. Маслостойкость 2-го рода зависит от формы частиц и дисперсности пигмента.

Фотохимическая активность – способность пигментов инициировать процессы, приводящие к разрушению полимерных покрытий.

Пигменты, обладающие высокой светостойкостью и низкой фотохимической активностью, способствуют получению полимерных покрытий, стойких к процессам атмосферного старения.

В большинстве случаев пигменты, входящие в состав материала, придают полимерному покрытию коррозионную стойкость, выполняя роль ингибиторов коррозии (хромат цинка, свинцовый сурик, хромат свинца и др.). Следует, однако, учитывать, что иногда пигменты могут ускорять процесс коррозии (технический углерод).

Органические пигменты. Число неорганических пигментов довольно ограничено, поэтому большинство пигментов получают из органических красителей, которые сначала переводят в нерастворимое состояние, а затем измельчают до нужного размера частиц.

Использование органических пигментов позволяет значительно расширить цветовую гамму покрытий, особенно красных, зеленых и синих тонов. Введение органических пигментов в лакокрасочную композицию придает покрытию яркий и насыщенный цвет.

Ниже перечислены наиболее распространенные органические пигменты, используемые в полимерных покрытиях:

1. Бензидин и его производные – применяются для получения желто-оранжевых тонов.
2. Фталоцианин и его производные – дают голубые, синие, зелено-синие, ярко-зеленые тона.
3. Антрахинон и его производные – применяются для получения синих тонов.
4. Анилин – дает черно-синевато-зеленые тона.

## **1.5. Наполнители**

Для улучшения механических свойств и коррозионной стойкости полимерных покрытий, а также для частичной замены дорогих и дефицитных пигментов в лакокрасочные композиции вводят наполнители. В качестве наполнителей используют природные (мел, слюда, тальк, каолин) и синтетические (оксид алюминия, сульфат бария) соединения. Содержание наполнителей может составлять до 25% от количества вводимых пигментов.

## **2. КЛАССИФИКАЦИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Лакокрасочные материалы в зависимости от состава и назначения делятся на грунтовки, шпатлевки, лаки, эмали, краски.

### **2.1. Грунтовки**

Грунтовка – суспензия пигментов или их смеси с наполнителями в пленкообразующем веществе, образующая после отверждения твердую однородную пленку. Грунтовка предназначена для нанесения на поверхность изделия в качестве первого слоя покрытия. Грунтовка должна обеспечивать высокую адгезию покрытия к защищаемой поверхности изделия и иметь высокую коррозионную стойкость.

Для придания грунтовкам коррозионной стойкости в них вводят специальные добавки, различные поверхностно-активные вещества и др. Существует пять типов грунтовок: пассивирующие, изолирующие, протекторные, фосфатирующие, преобразователи ржавчины.

Пассивирующие грунтовки содержат в своем составе пигменты, способные пассивировать металл. К таким пигментам относятся в первую очередь хроматы и фосфаты, при введении которых в грунтовку даже в небольших количествах на поверхности металла образуется защитная оксидная пленка. В промышленности пассивирующие грунтовки получили большое распространение.

Изолирующие грунтовки содержат пленкообразователи, обеспечивающие низкую проницаемость пленки, препятствующую проникновению влаги и других агрессивных сред к поверхности металла. Обычно в такие грунтовки добавляют желтый сурик, мумию, оксид цинка и др.

Протекторные грунтовки содержат в своем составе до 90% (масс.) металлических пигментов (порошки цинка, алюминия, сплав цинка с магнием, свинец). Их защитные свойства проявляются благодаря катодной поляризации покрываемого металла.

Фосфатирующие грунтовки применяются для фосфатирования поверхности изделия из черных и цветных металлов. Обычно такие грунтовки состоят из двух компонентов основы и кислотного разбавителя. Основа представляет собой суспензию перексохроматов цинка в спиртовом растворе поливинилбутираля. Кислотный разбавитель представляет собой спиртовой раствор ортофосфорной кислоты с добавкой воды. Перед нанесением грунтовки основу смешивают с кислотным разбавителем в соотношении 4:1 (по массе). Разработаны однокомпонентные фосфатирующие грунтовки для нанесения только на стальные поверхности.

Фосфатирующие грунтовки облегчают пассивацию металла фосфатируют его и значительно повышают адгезию пленки как к черным, так и к цветным металлам. Применение фосфатирующих грунтовок может исключить трудоемкую операцию фосфатирования изделий, что особенно важно для крупногабаритных изделий.

Грунтовки-преобразователи ржавчины наносят на изделия, с которого не удалены продукты коррозии (окалина, ржавчина). Грунтовки-преобразователи ржавчины содержат в своем составе ортофосфорную кислоту, которая превращает продукты коррозии в нерастворимые фосфаты железа. Эти грунтовки одновременно с преобразованием ржавчины создают на поверхности металла полимерную пленку, придающую коррозионную стойкость всему покрытию. Грунтовки-преобразователи ржавчины широко используются в промышленности для подготовки под окраску поверхности крупногабаритных металлических конструкций: мостов, опор линий электропередач, гидротехнических сооружений, а также судов, резервуаров для хранения жидкого топлива и др.

## **2.2. Шпатлевки**

Шпатлевка – густая, вязкая масса, состоящая из смеси пигментов с наполнителями, диспергированных в пленкообразующем веществе; предназначена для заполнения неровностей и сглаживания поверхности. Шпат-

левку, как правило, наносят на предварительно загрунтованную поверхность (реже на металл) для выравнивания поверхности изделия.

### **2.3. Лаки**

Лак представляет собой раствор пленкообразующих веществ в органических растворителях или в воде, образующий после отверждения твердую прозрачную однородную пленку. Лаки используют для получения прозрачных покрытий. В этом случае лаки наносят непосредственно на поверхность изделия. Часто лаки наносят последним слоем в системе покрытия для придания ему хорошего внешнего вида.

В настоящее время выпускаются лаки по металлу, по древесине, химстойкие, для защиты консервной тары, термостойкие, электроизоляционные, полуфабрикатные.

Лаки по металлу как правило должны быть прозрачными и светлыми и через них должны быть видны дефекты металлической поверхности изделия. Эти лаки изготавливаются из светлоокрашенных олигомеров и полимеров.

Лаки по древесине подразделяются на четыре класса.

Класс I – покрытия глянцевые или матовые с ровной и гладкой бездефектной поверхностью (глянцевые покрытия должны обладать зеркальным блеском).

Класс II – покрытия глянцевые или матовые с ровной, гладкой поверхностью, однородной или с характерным четким рисунком. На лакированной поверхности изделия допускаются дефекты, выражающиеся в наличии рисок и штрихов от следов зачистки, а также отдельные не закрытые поры.

Класс III – полуглянцевые и матовые покрытия, однотонные или с характерным рисунком, допускаются такие же дефекты покрытия как и в классе II.

Класс IV – тонкослойные покрытия по древесине с открытыми порами.



К лакам для отделки древесины предъявляются следующие требования: стойкость к проседанию в поры и к образованию «серебристости» пор, обусловленных повышенной влажностью древесины и плохой подготовкой ее поверхности.

Лаки химически стойкие редко используют для самостоятельных покрытий. В основном химстойкие лаки входят в состав химстойких материалов, включающих грунтовки, эмали и лаки. Лаки наносят на покрытия, сформированные из эмалей. Такие покрытия устойчивы к действию минеральных и органических кислот, щелочей и других агрессивных сред.

Лаки для защиты консервной тары имеют высокую адгезию к белой и хромированной жести, к алюминию. Они характеризуются высокими физико-механическими характеристиками, стойкостью к таким химическим реагентам, как уксусная, молочная, лимонная кислоты и др.

Лаки термостойкие образуют покрытия, стойкие к действию повышенных или знакопеременных температур. Лаки в основном используют для защиты изделий, подвергающихся длительному или кратковременному нагреву при повышенных температурах.

Температура, при которой в течение заданного времени не происходит деструкция (разложение) полимера, называется допустимым температурным пределом использования покрытия  $T_{пп}$ . До достижения  $T_{пп}$  свойства покрытий могут изменяться только в допустимых пределах.

Лаки электроизоляционные представляют собой природные или синтетические соединения, способные образовывать электроизоляционные пленки, соответствующие определенному классу нагревостойкости изделия и воздействия влаги.

Существуют семь классов нагревостойкости электроизоляционных материалов, характеризующихся следующими температурами нагрева: 90, 105, 120, 130, 155, 180 и выше 180 °С. Водостойкость и влагостойкость пленок на основе электроизоляционных лаков определяются по следую-

щим параметрам: электрическая прочность, удельное объемное электрическое сопротивление, внутреннее электрическое сопротивление, сопротивление изоляции.

Лаки полуфабрикатные не являются конечными продуктами, т.е. не выпускаются в форме готовой продукции. Они служат исходными компонентами при приготовлении грунтовок, красок, эмалей, а также лаков.

#### **2.4. Эмали**

Эмаль – это суспензия пигментов или их смеси с наполнителями в лаке, образующая после отверждения твердую однородную пленку с различными блеском и фактурой поверхности. Эмали предназначены для нанесения последних (верхних) слоев системы покрытия. Эмали придают покрытию необходимый цвет, обеспечивают декоративные и защитные свойства.

По назначению покрытия на основе эмалей подразделяются на следующие девять групп: атмосферостойкие, ограниченно атмосферостойкие, водостойкие, химстойкие, масло- и бензостойкие, термостойкие, электроизоляционные, специальные, консервационные.

Атмосферостойкие эмали образуют покрытия, стойкие к атмосферным воздействиям в различных климатических условиях и эксплуатируемые на открытых площадках.

Ограниченно атмосферостойкие эмали образуют покрытия, эксплуатируемые под навесом и внутри неотапливаемых и отапливаемых помещений.

Водостойкие эмали формируют покрытия, стойкие к действию пресной воды и ее паров, морской воды.

Химически стойкие эмали образуют покрытия, стойкие к действию минеральных и органических кислот, щелочей и др. жидких агрессивных реагентов и их паров. К этому же классу эмалей относятся эмали, применяемые в пищевой промышленности, хотя к ним предъявляется ряд специ-

фических требований, касающихся возможности контактирования лакокрасочных покрытий с различными пищевыми продуктами (молочными, рыбными, мясными).

Эмали масло- и бензостойкие образуют покрытия, стойкие к действию минеральных масел и консистентных смазок, бензина, керосина и др. нефтяных продуктов, содержащих не более 20% ароматических соединений.

Эмали термостойкие образуют покрытия, стойкие к действию высоких и знакопеременных температур.

Эмали электроизоляционные образуют покрытия, стойкие к действию электрического напряжения, дуговому и поверхностному разрядам при эксплуатации в широком интервале температур и при воздействии влаги.

Специальные эмали образуют покрытия, стойкие к рентгеновским и другим излучениям, светящиеся, противообрастающие при эксплуатации в морской воде, и используются для пропитки тканей, окраски кож, резины, пластмасс и др.

Эмали консервационные образуют покрытия, используемые для временной защиты окрашенных изделий в процессе их транспортирования и хранения.

## **2.5. Краски**

Краски представляют собой суспензии пигментов в пленкообразующих типа масел и олиф. Это так называемые масляные краски. Если в качестве растворителя или разбавителя используется вода, то получают соответственно водорастворимые и воднодисперсионные (водноэмульсионные) краски. Существуют также порошковые краски – сухие мелкодисперсные композиции, состоящие из смеси твердых пленкообразователей, пигментов, наполнителей и т.д. В отличие от обычных красок они не содержат растворителей.

Обычно краски наносят на предварительно загрунтованную или зашпатлеванную поверхность за исключением порошковых красок, которые наносят непосредственно на поверхность изделия.

### 3. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Полимерные (лакокрасочные) покрытия представляют собой пленки из лакокрасочных материалов на основе высокомолекулярных соединений, сформированные на твердой поверхности (подложке). В результате пленкообразования на поверхности подложки происходит переход материала из жидкого или вязкотекучего состояния в твердое.

Образовавшиеся покрытия имеют две различные поверхности контакта:

- с внешней средой (газы, жидкости);
- твердым телом – подложкой (металл, древесина, пластмассы).

На рис. 1 приведена схема строения полимерного покрытия, состоящего из трех слоев:

верхнего (1), промежуточного (1) и нижнего (3).

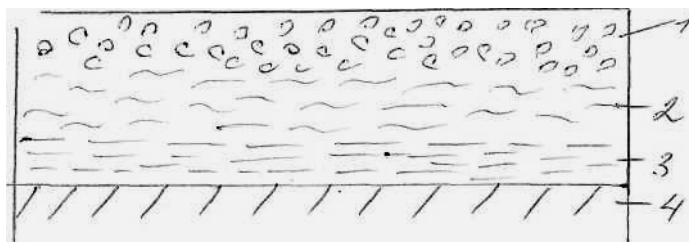


Рис. 1 – Схематическое изображение полимерного покрытия:

- 1 – верхний слой, находящийся в контакте с внешней средой;
- 2 – промежуточный слой;
- 3 – нижний слой, контактирующий с подложкой;
- 4 – подложка

На формирование верхнего слоя покрытия (1) существенное влияние оказывает внешняя среда, так как кислород и влага воздуха обуславливают протекание химических реакций. Проникновение кислорода и влаги в промежуточный (2) и тем более в нижний (3) слои замедляется. При формировании покрытия, особенно при повышенных температурах, подложка иногда оказывает катализирующее или ингибирующее действие. Поэтому процесс пленкообразования в слое 3 может отличаться от процессов, протекающих в слоях 1 и 2. Этим частично объясняется структурная неоднородность покрытия.

родность полимерных пленок. Слой 3 (адгезионный слой) обладает анизотропной плоскоориентированной структурой. Молекулярная подвижность в слое 3 затруднена по сравнению со слоями 1 и 2 из-за фиксирующего действия твердой поверхности. Различие в структуре слоев проявляется в процессе пленкообразования или в недоотвержденной пленке. Химические превращения, протекающие при пленкообразовании, оказывают влияние и на формирование структурных элементов в пленке.

Поскольку адгезионная связь пленки с подложкой формируется в процессе пленкообразования, все эксплуатационные свойства полимерных покрытий закладываются также на разных стадиях этого процесса. Формирование покрытий из различных лакокрасочных композиций (из растворов, расплавов, дисперсий) имеет свои характерные особенности. Однако независимо от механизма пленкообразования, внешним проявлением этого процесса является постепенное или мгновенное увеличение вязкости материала и его переход в твердое состояние.

### **3.1. Формирование покрытий из растворов**

#### Формирование покрытий, протекающее без химических превращений

Процесс пленкообразования, при котором не протекают химические превращения, осуществляется за счет физического удаления из лакокрасочной системы органического растворителя. Кинетически этот процесс можно разделить на две стадии:

- **первая стадия** – испарение растворителя из жидкой пленки, определяемое поверхностными явлениями;
- **вторая стадия** – испарение растворителя из сформированной твердой пленки, определяемое диффузионными процессами в массе полимера.

На первой стадии происходит испарение растворителя со свободной поверхности каждого слоя и возникновение в нем градиента концентраций, что приводит к диффузии молекул растворителя из глубинных слоев к

наружному. Затем образуется поверхностный слой вязкого геля. После этого молекулы растворителя должны дополнительно преодолеть сопротивление образующегося гелеобразного слоя, плотность которого постоянно возрастает во времени.

На второй стадии процесса происходит удаление из покрытия так называемого «остаточного» растворителя. Эта стадия является более продолжительной по сравнению с первой, так как остаточный растворитель в покрытии довольно прочно связан с молекулами пленкообразователя. Чем сложнее химическое строение пленкообразователя (степень разветвленности, длина цепи), тем медленнее протекает эта стадия пленкообразования и тем больше растворителя остается в слое покрытия.

#### Формирование покрытий, осуществляемое в результате химических превращений

Пленкообразование в результате химических реакций олигомеров или полимеров протекает в тонком слое лакокрасочной композиции на подложке с образованием линейных, разветвленных или пространственных структур.

Для получения полимерных покрытий наибольшее значение приобретает образование пространственных (сетчатых) полимеров.

Формирование такого типа покрытий осуществляется при протекании процессов полимеризации или поликонденсации. Пленкообразование на поверхности подложки в результате протекания процесса полимеризации включает три элементарные стадии: инициирование, рост цепи и обрыв цепи. Инициирование процесса осуществляется кислородом воздуха. Иногда, однако, кислород может вызывать ингибирование процесса. Полимеризацией на подложке получают покрытия из следующих пленкообразователей: масел, ненасыщенных полиэфиров, полиуретанов, олигоэфиракрилатов, алкидных и эпоксидных олигомеров.

Пленкообразование на поверхности подложки в результате протекания процесса поликонденсации происходит в три стадии: сначала образуется растворимый линейный полимер (стадия А), затем – частично растворимый разветвленный полимер (стадия В) и, наконец, нерастворимый неплавкий полимер сетчатого строения (стадия С).

Для получения покрытий с высокими защитными характеристиками необходимо получить полимер, соответствующий стадии С.

Поликонденсацией на подложке получают покрытия из следующих пленкообразователей: феноло-, мочевино- и меламино- формальдегидных олигомеров, полиэфиров, кремнийорганических олигомеров.

### **3.2. Формирование покрытий из водных дисперсий полимеров**

Вододисперсионные лакокрасочные материалы характеризуются наличием двух фаз: твердой (полимер, пигмент, модифицирующие добавки) и жидкой (вода).

Различают водные дисперсии лиофобные (гидрофобные), лиофильные (гидрофильные) и переходного типа. Для лакокрасочных материалов в качестве пленкообразователей в основном используются лиофобные и лиофильные дисперсии.

Леофобные водные дисперсии – это дисперсии полимеров в несмешиваемом с водой растворителе. Для приготовления таких дисперсий применяют полимеры, не имеющие сродства к воде, например полимеры и сополимеры винилацетата и винилхлорида, полиакрилаты, алкиды, модифицированные маслами, олигоуретаны, олигоэфиры, эпоксидные олигомеры.

Леофильные водные дисперсии – дисперсии полимеров, имеющие большое сродство к воде, обусловленное наличием в полимере полярных групп.



Пленкообразование водных дисперсий полимеров связано с астабилизацией латекса, которая достигается испарением воды. Пленкообразование протекает в три стадии:

**Первая стадия** – образование промежуточного геля. Она заключается в сближении латексных частиц и увеличении их взаимодействия; при этом вязкость лакокрасочной системы резко увеличивается.

**Вторая стадия** – уплотнение (сжатие) промежуточного геля, при котором происходит дальнейшее удаление воды из пленки. При этом частицы деформируются и из шарообразных превращаются в плотно уложенные многогранники. Образующаяся пленка называется псевдопленкой.

**На третьей стадии** происходит полное слияние частиц, устранение межфазных границ и образование монолитной пленки. По такому механизму протекает образование покрытий из водных дисперсий поливинилацетатов, полиакрилатов и других полимеров.

### **3.3. Формирование покрытий из органических дисперсий полимеров**

Органические дисперсии полимеров представляют собой двухфазные системы, состоящие из дисперсной фазы (пленкообразователь, пигмент, наполнитель и другие добавки) и дисперсионной среды (органический растворитель).

Органические дисперсии полимеров являются дисперсиями лиофобного или переходного типа, что обусловлено их составом. Примером дисперсий лиофобного типа являются материалы на основе фторопласта. К дисперсиям переходного типа относятся поливинилхлоридные, поливинилакрилатные и др.

Формирование покрытий из органических дисперсий полимеров происходит за счет удаления дисперсионной среды и слияния (коалесценции) полимерных частиц.

В зависимости от типа дисперсии пленкообразование происходит по разным схемам:

### **Лиофобная дисперсия**

↓ улетучивание дисперсионной среды (растворителя)

### **Промежуточный гель или порошок**

↓ удаление остаточного растворителя

### **Пленка**

### **Дисперсия переходного типа**

↓ улетучивание дисперсионной среды (растворителя)

### **Промежуточный гель**

↓ улетучивание растворителя и остаточного растворителя

### **Студень**

↓ улетучивание остаточного растворителя

### **Пленка**

Органические дисперсии получают на основе аморфных и кристаллических полимеров. Для большинства полимеров пленкообразование осуществляется при высоких температурах.

## **3.4. Формирование покрытий из порошковых материалов**

Формирование покрытий из порошковых полимеров связано с деформацией частиц и их слипанием с образованием монолитной твердой пленки. Переход порошка в вязкотекучее состояние осуществляется за счет нагревания или введения растворителей (пара, аэрозоля). В качестве растворителей часто используются мономеры.

**Пленкообразование порошковых материалов** – это процесс перехода полимерного порошка в монолитную сплошную пленку на поверхности изделия.

Пленкообразование порошковых материалов осуществляется как правило при температурах текучести порошка: для олигомеров при 80–120°C, а для полимеров при 150–250°C. Температура пленкообразования подбирается для каждого материала экспериментально по вязкости расплава или концентрации раствора, при которой происходит слияние частиц.

О завершении процесса пленкообразования судят по некоторым свойствам порошков, определяемым при нагревании или воздействии растворителей.

Большинство покрытий, получаемых из порошковых полимеров, имеют пространственное (сетчатое) строение. Образование пространственной сетки связано с увеличением вязкости системы и происходит лишь после полного завершения слияния частиц. Время формирования покрытий такого типа складывается из времени слияния частиц  $T_c$  и времени образования пространственной (трехмерной) сетки  $T_{ц}$ .

В процессе пленкообразования следует учитывать также время, затрачиваемое на нагревание порошкового материала до температуры пленкообразования, и время, расходуемое на охлаждение с температуры пленкообразования до комнатной температуры.

Пленкообразование из порошковых материалов является сложным процессом, который в настоящее время изучен не полностью.

#### **4. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ**

В основу классификации покрытий положены химические, структурные и эксплуатационные признаки.

По химическому признаку в зависимости от строения основного пленкообразователя, входящего в состав лакокрасочного материала, из которого получено покрытие, покрытия делятся на алкидные, полиуретановые, эпоксидные, кремнийорганические, нитратцеллюлозные и т.д.

По структурному признаку все покрытия делятся на две группы: образующие и не образующие пространственную сетку, т.е. как формируется покрытие – в результате химических превращений или без них. Эта классификация позволяет судить о некоторых основных свойствах покрытий, таких как растворимость, термопластичность и др.

Классификация покрытий по эксплуатационному признаку характеризует назначение покрытий, например, химстойкие, водостойкие, атмосферостойкие, бензостойкие и др.

Важным фактором, определяющим технологию получения покрытия, является качество лакокрасочного материала, из которого формируется покрытие, и в первую очередь его способность к образованию пленки, обладающей комплексом требуемых технических свойств.

## **5. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Обычно на изделие наносится комплексное покрытие, состоящее из грунтовки, шпатлевки, покрывных эмалей или красок. Число слоев в комплексном покрытии зависит от заданной толщины покрытия и условий эксплуатации изделия. Каждый слой комплексного покрытия имеет свое назначение: грунтовка обеспечивает покрытие коррозионную стойкость, эмаль, наряду с защитными свойствами, придает изделию красивый внешний вид.

При определении эксплуатационных свойств покрытий и сроков их службы оценивают комплексные покрытия.

Полимерные покрытия должны обладать определенными физико-механическими, декоративными и защитными свойствами, обеспечивающими их длительную сохранность в различных условиях эксплуатации.

### **5.1. Физико-механические свойства**

Полимерные покрытия в процессе эксплуатации испытывают воздействие внешних и внутренних напряжений. Физико-механические свойства можно разделить на две группы: свойства «свободных» пленок, т.е. пленок, сформированных на подложке и отделенных от нее, и свойства покрытия на жесткой недеформирующейся подложке.

Первая группа свойств характеризуется следующими показателями: прочностью при растяжении относительным удлинением при разрыве, модулем упругости при растяжении. К этой группе свойств относятся термомеханические свойства, релаксация напряжений, ползучесть и др.

Модуль упругости пленки, предел прочности и относительное удлинение при разрыве зависят от температуры, продолжительности действия деформирующей силы, скорости и вида деформации.

Вторая группа свойств характеризуется следующими показателями: прочностью при изгибе и ударе, адгезией, износостойкостью, внутренними напряжениями и др.

Кроме того покрытие характеризуется твердостью – сопротивлением поверхности полимерного покрытия местным деформациям. По твердости можно судить о степени отверждения покрытия.

Прочность при растяжении – максимальное напряжение; выдерживаемое «свободной» пленкой без разрушения. Прочность  $\sigma_p$  измеряется отношением нагрузки  $P$  к первоначальной площади поперечного сечения пленки  $S$ :

$$\sigma_p = P/S$$

Относительное удлинение при разрыве – способность свободной пленки менять первоначальную длину при растяжении под действием внешних сил вплоть до разрыва.

Относительное удлинение пленки  $E_p$  выражается в процентах от ее первоначальной длины:

$$\varepsilon_p = \frac{l - l_0}{l} \cdot 100\%$$

где  $l$  – длина пленки в момент разрыва;  $l_0$  – первоначальная длина пленки.

Модуль упругости при растяжении характеризует степень жесткости материала и определяется отношением нормального напряжения к соответствующему относительному удлинению свободной пленки.

Модуль упругости  $E$  рассчитывается на основании закона Гука по формуле:

$$E = \sigma/\varepsilon$$

где  $\sigma$  – напряжение растяжения;  $\varepsilon$  – относительное удлинение пленки.

Прочность при изгибе характеризуется относительным удлинением покрытия на подложке в результате обертывания вокруг стержней различ-

ного диаметра. Относительное удлинение пленки (в %), или эластичность Э, вычисляется по формуле

$$\text{Э} = \left( \frac{h + 2t}{2r + h} \right) \cdot 100\%$$

где  $h$  – толщина подложки;  $t$  – толщина покрытия;  $r$  – радиус стержня, вокруг которого обертывается покрытие.

Прочность при ударе (У) характеризуется деформацией пленки на подложке, не вызывающей ее механического разрушения при мгновенном ударе.

Эластичность покрытия характеризуется деформацией пленки на подложке при медленной вытяжке подложки пуансоном определенного диаметра. При этом фиксируется нарушение целостности покрытий при вытяжке и концентрация микротрещин в зависимости от глубины вытяжки по изменению электросопротивления покрытия. Адгезия, или прилипание, – это сцепление двух приведенных в контакт поверхностей различных по своей природе материалов. Степень прилипания пленки к твердой поверхности определяют по усилию, затрачиваемому на отслаивание пленки от подложки.

Внутренние напряжения – напряжения, возникающие в процессе формирования покрытия вследствие улетучивания растворителей, структурных превращений и различия в термических коэффициентах линейного расширения пленки и подложки при изменении температуры. Внутренние напряжения  $\sigma_{\text{вн}}$  рассчитывают по формуле:

$$\sigma_{\text{вн}} = \frac{\Delta h \cdot E \cdot t^3}{3l^2 \cdot (t + \Delta t)}$$

где  $\Delta h$  – отклонение пластины от первоначального положения;  $E$  – модуль упругости стальной подложки (равный  $1,96 \cdot 10^5$  МПа);  $l$  – длина пленки на подложке;  $t$  – толщина пленки;  $\Delta t$  – толщина покрытия.

Термический коэффициент линейного расширения пленки ( $\alpha$ ) – это относительное удлинение свободной пленки при изменении температуры на 1°С. Коэффициент  $\alpha$  рассчитывают по формуле

$$\alpha = \frac{l_t - l_0}{t_t - t_0} \cdot \frac{1}{l_0}$$

где  $l_0$  – начальная длина пленки;  $l_t$  – длина пленки при температуре  $t$ ;  $t_0$  – начальная температура пленки;  $t_t$  – температура пленки при длине пленки  $l_t$ .

Износостойкость – стойкость полимерных покрытий к абразивному износу. Объемный износ пленки (износ по массе) определяется истиранием поверхности покрытия шлифовальной шкуркой и рассчитывается по формуле:

$$I_G = \frac{G_1 - G_2}{S}$$

$I_G$  – удельный износ;  $G_1$  – масса пленки до истирания;  $G_2$  – масса пленки после истирания;  $S$  – площадь следа истирания.

Удельный объемный износ  $I_v$  определяется по формуле:

$$I_v = \frac{I_G}{\rho}$$

где  $\rho$  – плотность пленки.

## 5.2. Декоративные свойства

В большинстве случаев к внешнему виду декоративных полимерных покрытий предъявляются довольно высокие требования, поскольку в процессе их эксплуатации происходит изменение цвета, потеря блеска, меление, появление бронзирования и белесоватости; кроме того покрытие приобретает способность удерживать на своей поверхности пыль и грязь. Цвет покрытия зависит от состава лакокрасочного материала (в первую очередь цвета пигментов, наполнителей и пленкообразующих веществ), а также от



степени дисперсности материала и режима отверждения покрытия (температуры сушки).

Существуют три способа определения цвета: визуальное, сравнительное (цвет сравнивается с контрольным образцом – эталоном) и количественное (с числовым выражением).

Блеск – органолептическое восприятие состояния поверхности, свидетельствующее о качестве обработки и состоянии полимерного покрытия. Изменение блеска является показателем начальной стадии разрушения поверхности полимерного покрытия.

Блеск измеряют с помощью фотоэлектрических блескомеров, принцип действия которых основан на сравнении количества света, отраженного блестящей поверхностью покрытия, с количеством света, отраженного идеально матовой поверхностью.

В качестве фотометрического параметра, определяющего блеск, принимают, как правило, коэффициент яркости для определенных условий освещения и наблюдения. В качестве эталона используют увиолевое стекло, у которого зеркальная составляющая отраженного потока принята равной 65%.

Значение исходного блеска принимают за 100 и измеряемую величину выражают в % от исходного по формуле:

$$X = \frac{\Phi - \Phi_1}{\Phi} \cdot 100\%$$

где X – потеря блеска;  $\Phi$  – исходный блеск покрытия;  $\Phi_1$  – блеск покрытия в процессе его эксплуатации.

Меление – поверхностное разрушение пигментированных покрытий, происходящее в результате структурных превращений под действием фотохимических процессов, протекающих в пленке, и приводящее к образованию свободных частиц пигмента, легко удаляющихся с покрытия.

Бронзировка – миграция пигмента из пленки, выражающаяся в появлении на покрытии цветов побежалости.

Белесоватость – появление на поверхности покрытий налета, образовавшегося в результате физико-химических процессов, протекающих под действием влаги.

Определение бронзировки и белесоватости производится визуально.

Грязеудержание – способность полимерного покрытия удерживать на своей поверхности несмываемые водой механические загрязнения, такие как пыль, грязь. Определение показателя стойкости покрытия к грязеудержанию проводят с помощью приспособления для смывания загрязнений с покрытия и измерения коэффициента яркости исходного покрытия и в процессе эксплуатации.

### **5.3. Коррозионная стойкость**

Все металлы, применяемые в технике, подвергаются разрушению под воздействием внешней среды. Явление это называется коррозией, а сами процессы – коррозионными.

Различают два основных механизма коррозии: химический и электрохимический.

Химическая коррозия представляет собой типичный процесс окисления металла. При этом окисление и восстановление не разделено во времени и пространстве и происходит одновременно. Корродирующими агентами (окислителями) могут быть сухие газы ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $HCl$  и др.) и жидкости-неэлектролиты (нефть, керосин, бензин, бензол и др.). При взаимодействии металла с неэлектропроводными жидкостями происходит химическая коррозия.

Защита металла от химической коррозии заключается в основном в создании коррозионностойких марок сталей путем введения в них элементов, стойких к окислению. К таким добавкам относятся хром, титан, мо-

либден, вольфрам, алюминий, тантал, ниобий. Коррозионностойкие стали получили название легированных.

Полимерные покрытия практически не применяются для защиты металла от химической коррозии из-за их низкой термостойкости.

Наиболее распространенным видом разрушения металла является электрохимическая коррозия. Этот вид коррозии характерен для металлов и их сплавов, эксплуатируемых в различных атмосферных условиях, в почве, в агрессивных средах, таких как растворы кислот, щелочей, солей и др.

Наиболее распространенными видами разрушения металла являются атмосферная, подземная, морская коррозия, а также коррозия, вызываемая агрессивными средами.

Атмосферная коррозия металла обусловлена воздействием влаги, адсорбируемой из воздуха, и кислорода воздуха. Она увеличивается в присутствии агрессивных газов и механических загрязнений, что особенно характерно при эксплуатации изделий в промышленных районах.

Защита металла от атмосферной коррозии осуществляется с помощью полимерных покрытий.

Подземная (почвенная) коррозия происходит в результате действия грунтовых вод и растворимых в них солей и газов, а также под действием блуждающих токов. Подземной коррозии подвергаются изделия, эксплуатируемые в почве, например, трубопроводы, кабельные сети, подземные хранилища, сооружения метро, сваи и другие конструкции. Для защиты металла от подземной коррозии также применяются полимерные покрытия.

Морская коррозия – это особый вид коррозии металла под действием морской воды. Морская вода имеет высокую электропроводность за счет содержания легкодиссоциируемых солей и кислорода. Наличие в морской воде биологических веществ способствует ускорению процессов коррозии.

Основным средством защиты металла от морской коррозии является применение полимерных покрытий.

Необходимо особо выделить защиту от коррозии металлов, подвергаемых воздействию сильно агрессивных сред (растворов неорганических и органических кислот, солей, щелочей, влажных газов и паров). Это в первую очередь относится к изделиям, эксплуатирующимся в химических производствах. Наиболее эффективным средством защиты металла от коррозии в сильно агрессивных средах являются полимерные покрытия.

Защита металла от коррозии с помощью полимерных покрытий определяется следующими факторами:

- механической изоляцией металла от агрессивной среды;
- хорошей адгезией, препятствующей образованию новой фазы (ржавчины) на границе раздела металл – пленка;
- торможением электродных реакций, обуславливающих коррозионный процесс.

Можно выделить три механизма защитного действия полимерных покрытий: адгезионный, барьерный, смешанный (рис.2).

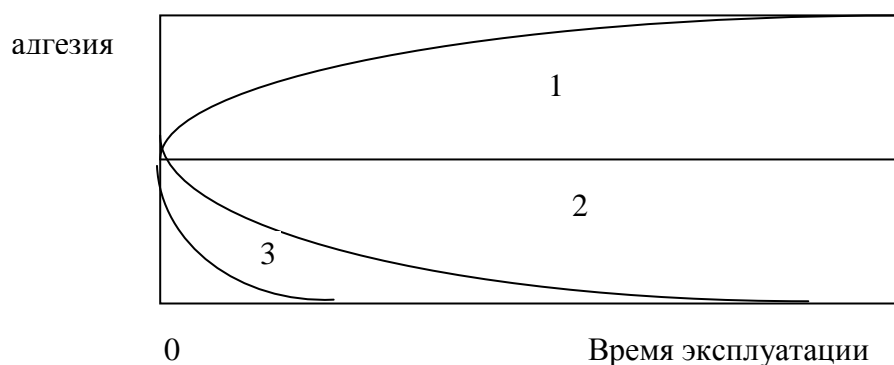


Рис. 2. Условная классификация покрытий по механизму защитного действия:  
1 – адгезионный; 2 – смешанный; 3 – барьерный

При адгезионном механизме защиты адгезия сохраняется в течение длительного времени пребывания изделия в агрессивной среде. Это свидетельствует о том, что адсорбция среды на границе раздела пленка – металл

затруднена. Такой механизм характерен для покрытий на основе полиуретанов, эпоксидных, фенолоформальдегидных олигомеров и других пленкообразователей. Адгезионный механизм защиты имеет место при эксплуатации покрытий в атмосферных условиях.

При барьерном механизме защиты происходит самопроизвольное или достаточно легкое отделение пленки от подложки в результате адсорбции среды на границе раздела пленка – металл; при этом адгезия практически не влияет на ход коррозионного процесса и скорость коррозии определяется скоростью проникновения агрессивной среды к металлу. Такой механизм защитного действия характерен для покрытий в жидких поверхностно-активных средах, таких как растворы органических кислот, или при слабом адсорбционном взаимодействии пленки с подложкой. Барьерный механизм защиты характерен для покрытий на основе таких полимеров, как полиолефины, фтор- и хлорсодержащие полимеры, полиамиды, некоторые полиакрилаты.

Если под воздействием агрессивной среды адгезия пленки медленно уменьшается, то начинает действовать смешанный механизм. Торможение коррозионных процессов в этом случае обусловлено не проницаемостью пленки, а ее адгезией к подложке. Смешанный механизм защиты наблюдается для покрытий, работающих в жидких агрессивных средах (кислотах, щелочах), в атмосфере промышленных предприятий и в атмосфере с повышенной влажностью (95–100%).

Смешанный механизм характерен для большинства полимерных покрытий, так как все покрытия в той или иной мере изолируют металл от внешней среды и взаимодействуют с ним.

Механическая изоляция металла полимерным покрытием от агрессивной среды не может быть эффективной, поскольку полимерная пленка состоит из участков различной плотности с многочисленными микропорами и при соприкосновении покрытия с водой или растворами электролитов

начинается проникновение жидкости через пленку (диффузия), а также адсорбция влаги пленкообразователей (набухание). Критерием изолирующей способности является высокое электрическое сопротивление пленки (незначительная проницаемость), низкая емкость (небольшая степень набухания) и медленное изменение этих свойств во времени.

Коррозионная стойкость покрытий зависит от пористости пленок и характеризуется такими показателями как проницаемость, влагопоглощение, водостойкость.

Пористость – свойство покрытий, обусловленное их структурой и выражающееся в наличии пустых промежутков (пор) между макромолекулами или между элементами структуры.

Пористость не является свойством, присущим данному лакокрасочному материалу, она формируется при получении полимерных покрытий. Различают микропористость и макропористость, или сплошность покрытия. Микропористость является структурным параметром. Макропористость, или сплошность, пленки – это наличие в ней пор (размером до 0,5 мкм), достигающих подложки (металла). Наличие такого типа пор характеризует не структурный параметр полимерной пленки, а ее дефектность, обусловленную способом нанесения и сушки покрытия.

Поскольку сплошность пленки влияет на защитное действие покрытия, то определение показателя сплошности полимерных покрытий является обязательным.

Сплошность определяют электрохимическим и химическим методами. Электрохимическим методом определяют пустоты размером до 0,5 мкм, образованные на поверхности пленки и достигающие до подложки металла (алюминий, сталь), на которую нанесено покрытие. Метод заключается в вытеснении ионами железа или алюминия металла из соли при проникновении к подложке через поры в покрытии раствора сульфата меди или нитрита висмута.

Сплошность  $C$  ( $\text{см}^{-2}$ ) рассчитывают по формуле:

$$C = \Pi/S$$

где  $\Pi$  – число пор;  $S$  – площадь поверхности покрытия,  $\text{см}^2$ .

Химический метод заключается в обнаружении нарушения сплошности покрытия по образованию турбуллевой сини в результате реакции гексацианоферрата (Ш) калия (красной кровяной соли) с ионами двухвалентного железа (при  $\text{pH} < 7$ ).

Проницаемость. При характеристике защитных свойств полимерных покрытий большую роль играет процесс переноса массы газов или паров через полимерные пленки. Это явление называется массопроницаемостью или проницаемостью.

Паропроницаемость – количество водяных паров, прошедшее за время  $t$  через  $1 \text{ см}^2$  поверхности свободной пленки заданной толщины при  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Паропроницаемость пленки  $P$  определяется по коэффициенту диффузионной проницаемости. Коэффициент диффузии или коэффициент проницаемости численно равен количеству вещества (пара, воды), продиффундировавшего через единицу площади поперечного сечения за единицу времени при градиенте концентрации, равном единице.

Влагопоглощение – количество воды, сорбированное пленкой при заданной температуре. Влагопоглощение выражается массой сорбированной воды, отнесенной к единице массы пленки. Влагопоглощение свободной пленкой (в %) рассчитывается по формуле:

$$A_n = \frac{m - m_1}{m_1 - m_0} \cdot 100\%$$

где  $m_0$  – масса бюкса;  $m$  – масса бюкса с пленкой до испытания;  $m_1$  – масса, бюкса с пленкой после ее выдержки в парах воды в течение заданного времени.

Водостойкость – стойкость покрытия к действию воды при различных температурах.

Влагостойкость – стойкость покрытия в условиях повышенной влажности воздуха (95–100%) при различных температурах (и перепаде температур до 40°C).

Внешним признаком ухудшения защитных свойств покрытий под действием влаги и других агрессивных сред является появление на его поверхности пузырей разного размера и формы.

Образование пузырей может быть обусловлено следующими факторами.

1. Набуханием пленки и вызванного этим ее объемного расширения. Однако роль этого фактора в образовании пузырей невелика, так как полимерные покрытия, применяемые для защиты металла от коррозии, поглощают всего 1–2% (масс.) влаги. При этом влага либо скапливается в пленке на поверхностях раздела пигмент – пленкообразователь и пленка – подложка, либо действует как пластификатор.

2. Газовыми включениями, образовавшимися в процессе пленкообразования (пузырьки воздуха) или при деструкции, протекающей в процессе старения пленки (пузырьки газов).

3. Осмотическими процессами, протекающими в пленке вследствие ее проницаемости по отношению к воде, т.е. за счет присутствия микро- и макропор, через которые могут проникать водорастворимые примеси, образующиеся на поверхности раздела пленка – подложка, растворители, входящие в состав лакокрасочных материалов и т.д. Образование пузырей на поверхности покрытия ускоряет коррозию металла. Скорость коррозии в этом случае в значительной степени зависит от проникновения кислорода к поверхности металла.



Коррозия металла, защищенного полимерным покрытием, может проявляться не только на поверхности покрытия, но и под пленкой – подпленочная коррозия.

Подпленочная коррозия наблюдается в том случае, когда под полимерным покрытием образуются продукты коррозии. Подпленочная коррозия обусловлена ослаблением связи металл – пленка, проницаемостью пленки и структурными превращениями в самой пленке. Подпленочная коррозия металла может проявляться в форме отдельных «язв» («язвенная» коррозия), питтингов («питтинговая» коррозия). «Сплошная» коррозия распространяется под пленкой по всей поверхности подложки.

При подпленочной коррозии полимерное покрытие сначала сохраняет свой внешний вид без видимых изменений и разрушений. Далее на поверхности покрытия начинают появляться отдельные желтые, бурые или коричневые пятна, затем точки и очаги коррозии и, наконец, сплошная коррозия по всей поверхности. При этой форме проявления коррозии полностью нарушается связь между металлом и пленкой. Часто коррозия появляется в местах дефектов пленки или при ее растрескивании.

Мерой защитного действия полимерных покрытий является срок их службы. Срок службы покрытия – это время до момента потери покрытием защитных свойств, т.е. до момента выхода покрытия из строя.

Защитные свойства полимерных покрытий оценивают прямыми и косвенными методами. Прямые методы связаны с определением потенциала металла, времени до начала образования твердых и газообразных продуктов коррозии, характером изменения этих показателей во времени. К прямым методам относятся также количественная и визуальная оценка состояния покрытия, т.е. фиксирование появления видимых на покрытии или под пленкой точек или очагов коррозии.

Косвенные методы связаны с определением адгезии, пористости, водо-, паропроницаемости, влагопоглощения, водостойкости. Изменение

структурных параметров полимерных пленок во времени при контакте с агрессивной средой также служат косвенными методами определения защитных свойств покрытий. К таким методам относится определение электрических характеристик пленок, таких как емкость, сопротивление, сила тока.

На основании механизма защитного действия покрытий предложены следующие основные принципы получения полимерного покрытия:

- введение в состав лакокрасочного материала пигментов, обеспечивающих торможение анодного или катодного процесса коррозии, а в некоторых случаях катодных или анодных ингибиторов; нанесение и отверждение лакокрасочного материала таким образом, чтобы обеспечить образование стабильной структуры пленки, максимальную межслойную адгезию и адгезию пленки к подложке, оптимальные внутренние напряжения в пленке и сплошность покрытия;

- подготовка поверхности изделий с учетом вида металла, степени загрязненности поверхности, требований, предъявляемых к лакокрасочному материалу и эксплуатационным свойствам полимерных покрытий.

## **6. ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛА**

Подготовка поверхности изделия во многом определяет срок службы покрытий. Лакокрасочный материал даже самого высокого качества не обеспечит защиты, материала от коррозии, если его нанести на неподготовленную поверхность изделия.

Наиболее распространенными изделиями, требующими защиты лакокрасочными покрытиями, являются изделия из черных и цветных металлов: металлическая аппаратура, инструкции, узлы и детали. Кроме этого лакокрасочные материалы применяют для защиты древесины, бетона, пластмасс, резины, натуральных и синтетических кож.

Подготовка поверхности изделия под окраску является первой операцией в технологическом процессе получения покрытий.

Эксплуатационные свойства покрытий во многом зависят от способа подготовки и чистоты обработки поверхности. Чем агрессивнее среда, в которой эксплуатируется изделие, тем тщательнее должна быть подготовлена под окраску его поверхность.

Покрытие, полученное из самого высококачественного лакокрасочного материала, нанесенного на неподготовленную поверхность, будет иметь недопустимые дефекты и обладать низшими физико-механическими и защитными свойствами.

Долговечность покрытия из одного и того же лакокрасочного материала зависит от технологии его получения, что связано с коррозионной стойкостью металла, составом продуктов коррозии, образующихся на поверхности металла, технологии изготовления изделия (его формы, конфигурации, размера) и подготовки поверхности изделия перед окрашиванием.

Лакокрасочными покрытиями защищают поверхности черных металлов (изделия из стального проката, стального и чугунного литья) и цвет-

ных металлов (изделия из оцинкованной кадмированной стали, магния, алюминия, меди и их сплавов).

Природа загрязнения на поверхности металлов зависит от вида обработки изделия и случайных внесений, таких как масла, смазки, следы от рук. Состояние поверхности металлических изделий зависит от состава металла и технологии его обработки. Стали в процессе горячей прокатки или закалки быстро окисляются, и на их поверхности образуется окалина, которая состоит из нескольких слоев различных оксидов общей толщиной от 5 до 60 мкм. При соприкосновении с влагой (вода, повышенная влажность воздуха и т.д.) на поверхности стальных изделий образуется ржавчина, состоящая из гидроксидов и безводных оксидов железа разной степени окисления. Кроме того, на поверхности металлов могут быть и случайные загрязнения: следы масла, смазки и т.д.

На алюминии и его сплавах могут образовываться продукты коррозии в виде белых точек и пятен, которые называют «белой ржавчиной». Кроме того, в процессе изготовления изделий на их поверхности могут оставаться следы промышленных масел, технического воска, стеарата натрия, глицерина, различных смазок.

Наиболее опасными загрязнениями поверхности изделий из магния и его сплавов являются флюсы – включения, содержащие хлориды соли, которые интенсифицируют процесс коррозии металла.

Подготовка поверхности – это удаление с поверхности изделия продуктов коррозии металла (ржавчины), окалины, загрязнений жировыми и консервационными смазками, старой краски и других наслоений, мешающих хорошему сцеплению (адгезии) металла с наносимым материалом.

Способ подготовки поверхности выбирают в зависимости от металла, из которого изготовлено изделие, его габаритов и конструктивных особенностей, исходного состояния поверхности, требований к классу покрытий и условий эксплуатации изделий

Существует специальная нормативная техническая документация на требования к окрашиваемой поверхности металла в зависимости от класса покрытий. Так, например, для 1 класса глянцевых покрытий шероховатость поверхности металла не должна превышать 4 мкм, а волнистость и отдельные неровности недопустимы для другого класса покрытия. Для глянцевых покрытий 3 класса отделки допускается волнистость и отдельные неровности поверхности с глубиной или высотой до 1 мм не более 10 мкм.

В промышленности для изделий из черных металлов используют механические, термические и химические способы подготовки поверхности. Для поверхностей из цветных металлов полностью исключается обработка термическими и частично механическими способами.

### **6.1. Механические способы**

К механическим способам относятся очистка металлов ручным и механизированным инструментом, дробепескоструйный и дробемётный способы и голтовка. Все эти способы применяют для подготовки поверхности изделий из черных металлов. Для поверхностей цветных металлов из механических способов очистки неприемлемы дробеструйный способ и голтовка.

#### Очистка ручным и механизированным инструментом

К ручным инструментам относятся щетки различной конструкции, которые изготавливают из стальной или латунной проволоки, натуральной или синтетической щетины и корда. Применяют щетки разных видов: дисковые из гофрированной проволоки (стальной, латунной или из медноцинкового сплава); торцовые или чашечные однорядные и трехрядные из стальной проволоки диаметром от 0,5 до 0,8 мм; цилиндрические или роликовые металлические, шлифовальные – из конского волоса, капрона и др.

Жесткие металлические щетки получили название иглофрез. Они отличаются от обычных металлических щеток плотностью ворсовой части. Иглофрезы изготавливаются из стальной проволоки диаметром 0,3–0,5 мм; ворс радиально уложен в пакет, который отпрессован, внутренние концы пакета сварены плотными кольцевыми швами. Иглофрезы легко удаляют с металла твердую окалину, обеспечивая чистоту поверхности от 1 до 8 класса.

К ручному механическому способу обработки поверхности металла относятся также очистка абразивными кругами и шлифовальными шкурками.

Механизированные инструменты для очистки металлической поверхности в виде кругов или щеток подразделяются на пневматические и электрические. Для пневматических инструментов основной технической характеристикой является количество потребляемого воздуха и частота вращения, для электрических – мощность и частота вращения. По конструкции рабочей части механизированные инструменты делятся на прямые, торцовые и угловые; аппараты с пневматическим приводом, шлифовальные аппараты, угловые пневматические машины и др.

#### Струйные способы очистки

Из механических способов подготовки поверхности металлических изделий наибольшее распространение получили так называемые струйные способы очистки. К ним относятся абразивная и гидроабразивная обработка: пескоструйная, гидropескоструйная, дробеструйная и дробемётная.

Сущность струйного способа очистки заключается в воздействии на металлическую поверхность частиц абразивом, поступающих с большой скоростью и обладающих в момент удара значительной кинетической энергией.

## Пескоструйная очистка

Обработка сухим абразивом состоит в очистке поверхности металла абразивным материалом, подаваемым с большой скоростью при помощи пескоструйных, дробеструйных и дробеметных установок.

Для пескоструйной очистки в качестве абразива применяется главным образом мелкозернистый металлический песок с гранулометрическим размером частиц 0,3–0,5 мм. Использование более дешевого абразивного материала (кварцевого песка) ограничено из-за образующейся в процессе работы силикатной пыли, вредной для здоровья работающих.

Для обработки поверхности изделий из цветных металлов (алюминия, магниевых сплавов и др.) в качестве абразивов используют мягкие материалы – порошки из сплавов алюминия с добавлением 5% чугунного песка, фруктовых косточек и скорлупы орехов.

Пескоструйную очистку в отечественной промышленности проводят только в автоматизированных, герметических установках с хорошей вентиляцией, обеспечивающей чистоту воздуха в рабочем помещении.

Установки для пескоструйной очистки представляют собой одно- и двухкамерные аппараты периодического и непрерывного действия. Работа двухкамерных аппаратов осуществляется непрерывно, однокамерные аппараты останавливают при загрузке песка.

Для пескоструйной и дробеструйной очистки используют аппараты тех же типов. Пескоструйную очистку поверхности металла проводят до полного удаления продуктов коррозии и окалины. После пескоструйной очистки остатки песка и пыли с поверхности удаляют обдувкой чистым и сухим сжатым воздухом.

### Гидропескоструйная очистка

Сущность гидропескоструйной обработки металлических поверхностей заключается в ее очистке под давлением 0,3–1 МПа струей суспензии, состоящей из воды и абразивных материалов.

При этом способе обработки в качестве абразивного материала используют кварцевый песок, молотый гранит и молотый шлак с гранулометрическим размером зерен порядка 0,5-0,8 мм.

Соотношение в суспензии воды и абразива зависит от типа металла. Так, например, состав смеси вода-абразив составляет: для стали – 30:70, для чугуна – 40:60, для цветных металлов – 80:20%.

Для предотвращения коррозии мокрой поверхности стали после пескоструйной очистки в воду, поступающую для приготовления суспензии, добавляют пассивирующие вещества, называемые ингибиторами коррозии.

Пассивирующими веществами служат бихромат калия, тринатрийфосфат, нитрит натрия. Количество добавляемого вещества зависит от его ингибирующего действия и составляет от 0,5 до 2% от массы суспензии. Для очистки поверхности металла гидropескоструйным способом используют различные установки, отличающиеся системами смешения суспензии, подачи ее к струйному аппарату (соплу) и скорости движения суспензии.

Наибольшее распространение в промышленности получили установки с подачей суспензии самотеком или с нагнетанием насосом и последующим ускорением ее движения воздухом или лопастями ротора (турбинного колеса с лопатками).

Производительность установок гидropескоструйной очистки 10% ниже, чем при сухом способе пескоструйной обработки. Основным преимуществом очистки металла гидropескоструйным способом является полное отсутствие пылевыведения, что обеспечивает хорошие условия труда и чистоту помещения. Недостатком гидropескоструйной очистки является быстрая коррозия поверхности металла, обработанного этим способом. Изделие может храниться лишь 5–6 ч, после чего должно быть защищено покрытием.

Для увеличения продолжительности выдержки изделия, перед окраской обработанные гидropескоструйным способом, поверхности дополни-



тельно обрабатывают пассивирующими веществами. Для этого изделие промывают горячей водой (90– 95°С), в состав которой входят 0,2% бихромата калия или 5– 10% нитрита натрия, затем изделие сушат при 100 °С.

#### Дробеструйная и дробеметная очистка

Сущность дробеструйного способа заключается в выбрасывании через сопло металлической дроби на очищаемое изделие сжатым воздухом.

Дробеметный способ очистки отличается от дробеструйного лишь тем, что поток дроби создается не сжатым воздухом, а центробежной силой от вращения ротора с частотой вращения 2500–3000 об/мин. Дробь подбирают таким образом, чтобы она была из того же металла, что и очищаемое изделие.

Простейшим аппаратом для дробеструйной очистки является ручной дробеструйный пистолет, преимущество которого состоит в возможности многократного использования абразива и отсутствия пыли. Металлическая дробь выбрасывается сжатым воздухом через сопло и после удара о поверхность изделия дробь вместе с образовавшимися продуктами очистки засасывается в вакуумный карман, окружающий сопло, сепарируется и используется вновь. Для очистки применяют аппараты нагнетательного действия, гравитационного действия и гравитационного действия с ускорением сжатым воздухом.

#### Голтовка

К механическому способу очистки относится очистка в голтовочных барабанах. Голтовка представляет собой обработку деталей или изделий небольших размеров во вращающихся барабанах, наполненных абразивным материалом или смесью абразивных материалов. Применяют цилиндрические барабаны непрерывного и периодического действия, отличающиеся по форме: четырех-, шести- и восьмигранные.

Для ускорения процесса очистки в барабаны добавляют звездочки из белого твердого чугуна и стальных отливок, песок, осколки гранита, куски

шлака, мраморный бой, корунд, а также пемзу, молотый шлак и наждак в количестве не более  $\frac{2}{3}$  объема барабана.

Различают сухую и мокрую голтовку. При мокрой голтовке в барабан к абразивным материалам добавляют 2–3%-ный раствор едкого натра, что приводит к одновременному обезжириванию и очистке, или 2–3%-ный раствор серной кислоты, обеспечивающий одновременное травление и очистку. После мокрой голтовки изделие промывают горячей водой (90–95 °С) и высушивают при 100 °С.

## **6.2. Термические способы очистки**

Сущность термической очистки поверхности металлических изделий состоит в нагревании не ниже 800°С изделия различными способами: пламенем кислородно-ацетиленовой горелки, электрической дуги или отжигом в печах при наличии окислительной среды (воздуха). При нагревании загрязнения органического происхождения сгорают, а ржавчина разрыхляется и отслаивается от поверхности изделия вследствие разных термических коэффициентов расширения металла и ржавчины.

Термические способы очистки применяют лишь для изделий с толщиной металла не менее 5 мм, так как под влиянием высоких температур металл меньшей толщины деформируется.

## **6.3. Химические способы очистки**

К химическим способам очистки поверхности металлических изделий относятся обезжиривание, травление, удаление старых покрытий, а также способы преобразования ржавчины и фосфатирование.

### Обезжиривание

Обезжиривание – что удаление с поверхности изделий следов жиров, солей, пота и других веществ, остающихся после нанесения полировочных составов, эмульсионных жидкостей, консервационных и штамповочных смазок, используемых при изготовлении и межоперационном хранении изделий.

Химическое обезжиривание основано на растворении, эмульгировании и омылении жиров и масел.

Степень жирового загрязнения поверхностей изделия классифицируют на три категории:

1) слабая – легкое, неравномерное загрязнение маслами и пылью при межоперационном хранении, допускаемая масса загрязнений – до  $1 \text{ г/м}^2$ ;

2) небольшой равномерный слой смазки и эмульсий при допускаемой массе загрязнения – до  $5 \text{ г/м}^2$ ;

3) слой нагара масла, толстые слои консервационной смазки; допускаемая масса загрязнения –  $5\text{--}20 \text{ г/м}^2$ .

В качестве обезжиривающих веществ применяется водные щелочные растворы, органические растворители и эмульсионные составы (эмульсии растворителей в воде).

Способ обезжиривания выбирают в зависимости от вида металла, степени загрязнения поверхности изделия, требуемой чистоты класса покрытия и экономических факторов.

Обезжиривание водными щелочными растворами представляет собой химическое разрушение омыляемых жиров и масел и солюбилизацию и эмульгирование неомыляемых загрязнений.

Для повышения эффективности обезжиривания в водные щелочные растворы вводят поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые способны адсорбироваться на металлической поверхности и менять скорость обмена веществ между металлом и обезжиривающим раствором.

В качестве солей используют едкий натр, карбонат натрия, жидкое стекло (силикат натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), тринатрийфосфат  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , пирофосфат натрия  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , гексаметафосфат натрия  $\text{Na}(\text{PO}_3)_6$ , триполифосфат натрия  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{NaPO}_3$ .

В качестве ПАВ нашли применение смеси анионоактивных и неионогенных веществ. Из анионоактивных веществ широко применяют сульфат-

нол (эмульгатор) и ДС-РАС натриевый (смачиватель), а из неионогенных – составы ОП-7 и ОГГ-10, представляющие собой продукты оксиэтилирования моно- и диалкилфенолов. Содержание ПАВ в щелочных растворах допускается не более 10%.

Распространенными способами обезжиривания являются распыление и окунание. При повышении температуры и механического воздействия обезжиривание интенсифицируется.

В промышленности стали применять весьма эффективный способ пароструйного обезжиривания поверхности металлов водными растворами щелочей, основанный на совместном: температурном и механическом воздействии на поверхность изделия. Поверхность изделия обрабатывают водяным паром под давлением 0,6–4,0 МПа.

Составы для обезжиривания поверхностей изделий из цветных металлов отличаются от составов, используемых для очистки изделий из черных металлов более низким значением рН.

Способами обезжиривания водными щелочными растворами являются окунание и распыление.

Обезжиривание окунанием проводят в стационарных агрегатах, в которых ванны обогреваются паром, газом или электричеством.

Наиболее распространен способ струйной очистки (распыление).

Кроме того, для обезжиривания поверхности металлических изделий применяют готовые к употреблению моющие средства.

После обезжиривания щелочными растворами поверхность изделия тщательно промывают водой. От качества промывки во многом зависят эксплуатационные свойства покрытий, так как даже следы солей, оставшихся на поверхности изделия, могут способствовать развитию подпленочной коррозии.

Обезжиривание органическими растворителями основано на растворении масляных и жировых загрязнений. Для обезжиривания применяют

главным образом хлорированные углеводороды: трихлорэтилен  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ , четыреххлористый углерод  $\text{CCl}_4$ , дихлорэтан  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ , пентахлорэтан  $\text{CCl}_3\text{CHCl}_2$ , перхлорэтилен  $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ .

Из алифатических углеводородов для этих целей используют уайт-спирит, однако его применение ограничено из-за повышенной взрыво- и пожароопасности.

Преимуществом хлорированных углеводородов является их негорючесть и исключение возможности взрыва в смеси с воздухом при любых концентрациях.

Однако хлорированные углеводороды по сравнению с алифатическими более токсичны. Наиболее перспективным способом очистки изделий органическими растворителями является окунание и выдержка изделий в парах растворителя в закрытых установках непрерывного действия.

Эмульсионное обезжиривание – это комбинированный способ очистки поверхности изделия, сочетающий достоинства обработки органическими растворителями и водными щелочными растворами.

Эмульсионные составы – это эмульсии органических растворителей в воде, стабилизированные теми же ПАВ, которые используют в составах воднощелочных растворов. В качестве растворителей чаще всего применяют хлорированные углеводороды.

Обработку эмульсиями проводят способом погружения или распыления (струйный способ). При распылении процесс обезжиривания ускоряется в 3–4 раза по сравнению с погружением. Установки для обезжиривания эмульсионным способом принципиально не отличаются от установок, используемых при обезжиривании водными растворами щелочен и органическими растворителями.

Для ускорения процесса обезжиривания и повышения качества подготовки поверхности металлических изделий рекомендуется процесс обезжиривания проводить в ультразвуковом поле (ультразвуковое обезжири-

вание) или электрохимическим способом (электрохимическое обезжиривание).

### Травление

Травление – это химический способ очистки поверхности изделий растворами кислот, кислых солей и щелочей. Способ основан на растворении оксидов и поверхностного слоя металла или на восстановление оксидных соединений и их отслаивании под воздействием выделяющегося водорода. Способ травления применяется в тех случаях, когда механическая очистка невозможна (тонкостенные или сложнопрофильные детали), а при обезжиривании не достигается требуемая чистота поверхности изделия. Химическое травление подразделяется на кислотное, щелочное, комбинированное и гидридное. Кислотное травление применяется для очистки поверхности изделий из черных и цветных металлов. Для черных металлов в качестве травильных растворов широко используют серную, соляную и ортофосфорную кислоты, в которые добавляются соответствующие присадки (ингибиторы коррозии). Серная кислота (концентрация 100–150 г/л) растворяет безводные оксиды железа. Более активно эта кислота взаимодействует с металлом, проникает в поры и трещины окалина, растворяя поверхностный слой металла и нарушая его связь с окалиной. В промышленности травление проводят при 50–60°C.

Соляная кислота растворяет окалину. Травление изделий в соляной кислоте (100–150 г/л) проводят при 20–40°C.

Фосфорная кислота обладает меньшей активностью по сравнению с серной и соляной кислотами и поэтому ее значительно реже используют для очистки поверхности изделий.

Растворы  $H_3PO_4$  (1–2%-ные) применяют для удаления ржавчины при небольших загрязнениях металла. Фосфорная кислота, наряду с растворением оксидов, одновременно пассивирует металл. Пассивирование – это образование на поверхности металла нерастворимых фосфатов железа. Для

очистки поверхности изделий из углеродистой и легированной стали и чугуна наибольшее применение получили смеси растворов серной и соляной кислот.

При травлении изделий из меди одним из описанных способов наблюдается потемнение поверхности. Поэтому травление изделий из меди и медных сплавов проводят в две стадии: первая стадия – травление в азотной кислоте при концентрации 700–800 г/л, и смеси азотной кислоты с серной кислотой; вторая стадия – осветление поверхности изделия при кратковременном (1–2 мин) воздействии смеси серной, азотной и соляной кислот. Кислотное травление изделий проводят в ваннах при струйных камерах. Продолжительность травления в ваннах – 30 мин, а при струйной обработке – 5 мин. После травления изделие промывают сначала в горячей воде, а затем в холодной воде и оставшуюся на изделии кислоту нейтрализуют 1–2%-ным раствором карбоната натрия.

Щелочное травление применяют для очистки поверхности изделий из алюминия и его сплавов. Если алюминиевые сплавы содержат медь, то, как и у изделий из меди, наблюдается потемнение поверхности.

Осветление поверхности производят обработкой изделия водным раствором азотной кислоты (15 г/л) при 20°C в течение 2 мин.

Комбинированное травление нашло применение для очистки поверхности изделий из коррозионностойких кислотоупорных и жаростойких сталей.

Электрохимическое травление разделяют на анодное и катодное травление. При анодном травлении происходит электролитическое растворение металла и механический отрыв с поверхности пленки оксидов выделяющимися пузырьками кислорода; при катодном этот отрыв осуществляется пузырьками водорода.

Электрохимическое правление применяется в тех случаях, когда обработку поверхности изделий нельзя проводить высококонцентрированными

растворами кислот. При электрохимическом способе травления используют разбавленные растворы кислот.

#### Способ удаления старых полимерных покрытий

Химический способ удаления с поверхности изделия покрытий, которые необходимо полностью или частично снять с изделия, основан на набухании, растворении или химическом разрушении пленки до такого состояния, при котором она легко механически снимается с поверхности изделия.

При химическом способе предусматривается применение неорганических и органических смывок, которые представляют собой жидкие или пастообразные составы на основе щелочей, кислот, солей и органических растворителей.

Из щелочных составов наибольшее распространение получили гидроксиды щелочных металлов, растворенные в воде, к которым добавляют ускоритель. В качестве ускорителя применяют трипропиленгликоль или его смесь с монофениловым эфиром этиленгликоля. Содержание ускорителя в составе – от 1 до 10% (по массе). Для удаления покрытий с высокой адгезией, таких как эпоксидные и полиуретановые, используют составы на основе неорганических кислот. Например, при контакте этих покрытий с безводной фторсульфоновой кислотой или дисперсией фторсульфоновой кислоты в безводном растворителе в течение нескольких минут покрытие легко отделяется от подложки. Для этих же целей используются составы, представляющие собой растворы хромового ангидрида в смесях концентрированной азотной и серной кислот с добавлением 1–20% воды.

В последнее время нашли применение составы на основе растворов различных солей. Густые (пастообразные) неорганические составы состоят из тех же компонентов, что и жидкие, но с добавлением мела и оксида кальция. Пастообразные составы применяют для очистки поверхности



крупногабаритных изделий. Нанесение состава производят кистью или шпателем.

Неорганические составы на основе щелочей используются для очистки поверхности изделий из черных и цветных металлов, за исключением изделий из алюминия и его сплавов. Органические составы содержат смесь активных органических растворителей с добавлением веществ, способных замедлять процесс испарения растворителей-загустителей, а также разрыхлителей и ингибиторов коррозии.

Для очистки поверхности окрашенных изделий эффективны составы на основе высокоактивных растворителей, таких как трихлорэтилен, метилхлорид, метилдиоксан, тетрагидрофуран и их смесей со спиртами ароматическими углеводородами, кетонами и другими соединениями. С целью замедления испарения активных растворителей в состав смывок водят специальные вещества, к которым относятся парафин, воск и стеараты металлов. Эти вещества обладают свойством всплывать на поверхности растворителей и способствовать «удержанию» растворителя в смывке.

В качестве загустителей составов используют эфиры целлюлозы, хлорированные полимеры, древесную муку, аэросил и органофильный бентонит.

Для облегчения проникновения растворителя в полимерные покрытия в состав смывок вводят разрыхлители: уксусную, муравьиную или фосфорную кислоту, аммиак. Если в органический состав входят кислоты, то обязательным компонентом состава являются ПАВ и ингибиторы коррозии. ПАВ, обеспечивая стабильность системы, в то же время облегчают удаление остатков смывок с полимерного покрытия при обработке водой. Ингибиторы коррозии (бензоат натрия, бура и др.) вводят в смывку для предотвращения коррозии металлических подложек, с которых удаляют полимерное покрытие.

Органические составы на основе растворителей делятся на две группы: взрыво- и пожароопасные и взрыво- и пожаробезопасные. В большинстве случаев применяют негорючие органические составы на основе галогенсодержащих углеводородов или составы, применяемые в виде водных эмульсий.

Лакокрасочные покрытия на основе масляных красок, эмалей на алкидных и виниловых олигомерах удаляются с поверхности изделий довольно легко. Значительно труднее снять с поверхности металла эпоксидные и полиуретановые покрытия.

Химический способ удаления с изделий старых полимерных покрытий является более предпочтительным по сравнению с механическим способом (аналогичным очистке поверхности металла от оксидов) и термическим способом, заключающимся в обработке поверхности окрашенного изделия пламенем газовых горелок, так как два последних способа применимы лишь для обработки поверхности окрашенного металла, толщина слоя которого более 3 мм. Продолжительность удаления лакокрасочного покрытия зависит от природы металла изделия и способов его подготовки, системы и толщины покрытий, условий и длительности эксплуатации изделия.

### Фосфатирование

Фосфатирование – один из способов подготовки поверхности, заключающийся в образовании на поверхности изделия пленки нерастворимых в воде фосфатов металла, обуславливающей увеличение защитной способности покрытий в процессе эксплуатации.

Фосфатирование применяется для подготовки поверхности изделий, эксплуатируемых в жестких и особо жестких условиях. При фосфатировании значительно улучшаются адгезия лакокрасочных материалов к металлам и повышаются защитные свойства покрытий. Фосфатируют главным образом сталь, цинк, оцинкованную сталь, реже – алюминий.

Перед фосфатированием поверхность изделия должна быть очищена от ржавчины, окалина, жировых и других загрязнений.

Качество фосфатного покрытия зависит от способа подготовки поверхности, состава фосфатного раствора, способа его нанесения, температуры и продолжительности процесса фосфатирования.

Процесс фосфатирования состоит в обработке поверхности изделия водным раствором фосфатов железа, марганца и цинка. По характеру образующихся фосфатов различают кристаллическое и аморфное фосфатирование.

Кристаллическое цинкфосфатное покрытие имеет более высокую коррозионную стойкость в агрессивных средах, чем; аморфное железосфатное покрытие.

В промышленности наибольшее распространение получили цинкфосфатные растворы, образующие покрытия, состоящие из кристаллических фосфатных слоев. Основными компонентами таких фосфатирующих растворов являются соли двухвалентных металлов, главным образом монофосфат цинка и марганцевожелезный фосфат, азотная и фосфорная кислоты.

С химической точки зрения фосфатирование – это процесс образования на поверхности металла слоя из нерастворимых в воде фосфатов металла.

Ускоренное фосфатирование состоит в обработке поверхности изделия струйным методом или погружении в ванну с раствором монофосфата цинка, содержащим окислители. Окислители (нитрат или нитрит натрия) ускоряют фосфатирование.

Холодное фосфатирование нашло широкое применение для подготовки поверхности крупногабаритных изделий. Для этих целей используют форматирующие растворы или пасты которые представляют собой те же

растворы, но с добавлением загустителей; чаще всего в качестве загустителя используют тальк.

Процесс холодного фосфатирования проводят при 20–25°C в течение 20–40 мин. После фосфатирования, независимо от условий проведения процесса, изделие промывают водой при комнатной температуре. Жесткость воды не должна превышать 4°.

Фосфатный слой сушат нагретым воздухом при 110–115°C в течение 2-5 мин в специальных сушильных камерах.

Качество фосфатного слоя оценивают визуально, сравнивая его с эталоном. Масса фосфатного слоя определяется на «образцах-свидетелях», обрабатываемых вместе с изделием, по разности масс образца с известной площадью после фосфатирования и после удаления фосфатного слоя 5%-ным раствором хромовой кислоты при 70-75°C в течение 10–15 мин. Экспериментально установлено, что толщина фосфатного слоя 1 мкм соответствует массе 1.0-1.5 г на 1 м<sup>2</sup> поверхности. Специфические особенности имеет процесс фосфатирования изделий при нанесении лакокрасочных материалов методом электроосаждения.

### Оксидирование

Процесс оксидирования заключается в образовании на поверхности изделия оксидной пленки, которая улучшает декоративные и защитные свойства изделий из черных и цветных металлов в случае применения их без защиты лакокрасочным материалом. Оксидирование применяется преимущественно при подготовке поверхности изделий из цветных металлов. Назначение оксидирования в этом случае – повышение адгезии металла к покрытию, а следовательно, и увеличение долговечности покрытия. Химическое оксидирование изделий из черных металлов проводят в щелочных средах и с использованием следующих окислителей: нитратов, нитритов, хроматов и перманганатов щелочных металлов. Внешний вид оксидных пленок зависит от химической природы окислителя. При проведении про-

цесса оксидирования с использованием нитрата натрия получают оксидные матовые покрытия глубокого черного цвета; при использовании нитрита натрия получают блестящие покрытия темно-синего цвета, а при применении хромата калия образуются черные покрытия с красноватым оттенком.

Оксидирование в щелочных растворах проводят при 140–145°С в течение 1–2 ч.

Изделия из цветных металлов оксидируют хромовой кислотой и ее солями, а также нитратами и персульфатами щелочных металлов. Оксидирование проводят в кислой или щелочной среде.

Помимо химического в промышленности широко используется электрохимическое оксидирование, которое называют анодным окислением (анодированием), так как в этом случае обрабатываемое изделие служит анодом. Этим способом получают оксидные пленки преимущественно на изделиях из алюминия и его сплавов. Образуется оксидная пленка толщиной 4–6 мкм с большой пористостью, что обуславливает хорошую сорбцию лакокрасочного материала и получение покрытий с высокими адгезионными характеристиками.

Кроме химического и электролитического оксидирования применяют метод термического оксидирования – окисление металла кислородом воздуха. Этот метод не находит практического применения для обработки изделий под окраску.

При любом методе оксидирования поверхность изделия, независимо от вида металла (черные или цветные) предварительно тщательно очищают от загрязнений, а после проведения процесса оксидирования изделие промывают теплой водой.

### Пассивирование

Для повышения защитных свойств лакокрасочных покрытий, сформированных на изделиях по фосфатированной поверхности, а также для ме-

жоперационного хранения изделий проводят пассивирование растворами хромового ангидрида методом окунаия или распыления при 40 – 60°С в течение 1–2 мин. После пассивирования перед нанесением лакокрасочного материала методом электроосаждения промывают изделие теплой или горячей деминерализованной водой.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубов П.И., Сухарева Л.А. Структура и свойства полимерных покрытий. М.: Химия, 1982. – 256 с.
2. Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: Учебник для Вузов. – Л.: Химия, 1989. -384 с.
3. Основы технологии переработки пластмасс: Учебник для вузов/ С.В. Власов, Э.Л. Калинин, Л.Б. Кандырин и др.- М.: Химия, 2004. – 600 с.
4. Сухарева Л.А. Долговечность полимерных покрытий. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
5. Лакокрасочные материалы. Технические требования и контроль качества: Справочное пособие. – М.: Химия, 1979.
6. Балабаев Г.А. Производство антикоррозионных работ. Учебник для Вузов. - М.: Высш. школа, 1973.-384 с.

Электронное учебное издание

Наталья Александровна **Кейбал**

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

*Учебное пособие*

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2022 г. Поз. № 13.

Подписано к использованию 09.04.2022. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура Times. Усл. печ. л. 4,0.

Волгоградский государственный технический университет.  
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.  
404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.