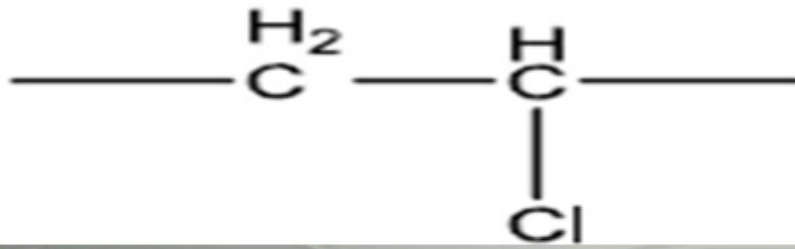


Вінілові системи

дата публікації: 2024.08.30



Для виготовлення так званих вінілових порошкових лакофарбових систем (ПЛС) використовують в основному два плівкоутворювачі; полівінілхлорид (ПВХ) і полівініліденфторид (ПВДФ). На підставі їх полімерної природи порошкові системи можна віднести до однієї групи, хоча вони значно відрізняються у виконанні. У той час як термопластичні ПЛС на основі ПВХ переважно призначені для внутрішнього застосування через їх обмежену зовнішню довговічність, системи на основі ПВДФ є одними з найкращих систем покриття щодо їх стійкості до дії атмосферних впливів. Полівінілхлорид і сополімерівінілхлорид є найбільш значущими представниками цієї групи, будучи одними з перших термопластів, які використано при отриманні термопластичних ПЛС.

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

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

(ПВХ).

Отримання. Полівінілхлорид ($-\text{CH}_2 - \text{CHCl}-$) $_n$ - один з найдешевших полімерів, що випускається промисловістю у великих масштабах. Більшість смол ПВХ отримують шляхом емульсійної або суспензійної полімеризації вінілхлориду у водній системі, що містить емульгуючий агент або стабілізатор суспензії. Крім цього, в промислових масштабах ПВХ можна отримати шляхом розчинної або об'ємної полімеризації.

Емульсійну полімеризацію вінілхлориду можна проводити як партією, так і безперервно. Реакційним середовищем є де-іонізована вода, що містить задану кількість поверхневоактивної речовини для отримання стійкої емульсії. Основними ініціаторами, що використовують, є пероксиди, розчинні у воді, такі як перекис водню або різні персульфати. Оскільки сам мономер є газом кімнатної температури, полімеризацію проводять під тиском в автоклавах. Тиск в реакторі падає в міру тривання полімеризації. Температуру реакції підтримують між 40 і 50 °C шляхом охолодження реактора з метою видалення тепла, що отримується під час полімеризації.

Після досягнення конверсії приблизно до 90 %, вміст реактора вивантажується і неполімеризований вінілхлорид відновлюється. В процесі полімеризації молекули мономера вінілхлориду об'єднуються в довгі ланцюжки ПВХ. Добутий ПВХ піддають грануляції, з подальшим додаванням функціональних добавок для отримання заданих властивостей матеріалу.

Суспензійну полімеризацію проводять шляхом завантаження в реактор необхідної кількості деіонізованої води та регулювання рН залежно від використовуваних суспензійного агенту, диспергатора та ініціатора. Реакцію полімеризації проводять під тиском при 40-60 °C, контролюючи температуру за допомогою відповідного охолодження реакційної маси. Слід відзначити, що сучасні композиції реакційної маси суттєво не відрізняються від тих, які використовувались в перші дні розробки суспензійної полімеризації ПВХ.

Відмінності в основному обмежуються вибором суспензійного агенту, який у більшості випадків є полівініловим спиртом, одержуваним омиленням полівінілацетату, желатину, метилцелюлози та сополімеріввінілацетату з малеїновимангідридом. Ініціатором є нерозчинний у воді пероксид у вигляді азобісізобутиронітрилу.

Одними з основних проблем порошкових покриттів на основі ПВХ є нестабільність плівкоутворювача при обробці, а також його висока крихкість. Оскільки ПВХ-смоли - це жорсткий матеріал, що не має достатньої гнучкості, ефективність їх використання в якості плівкоутворювача для отримання якісного порошкового покриття знижується. Тому вказані проблеми частково можна вирішити завдяки введенню пластифікаторів, лубрикантів, та термостабілізаторів для ПВХ, що збільшують їх пластичність та забезпечують стабільність змішування.

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

Нанесення ПЛС на основі ПВХ-смол традиційно відбувається за допомогою двох методів:

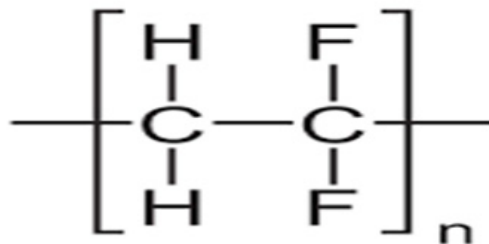
1. Нанесення в псевдо киплячому шарі

2. Електростатичний метод нанесення

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

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

Плівкоутворювачі у вигляді ПВДФ отримують шляхом вільнорадикальної полімеризації вінілденфториду, використовуючи пероксиди як ініціатори або координаційні каталізатори типу Циглера-Натта.



Структурою у повторюваній одиниці полівініліденфториду є $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$. Атоми водню та фтору просторово симетричні, що оптимізує сили перехресного зв'язку між молекулами полімерів.

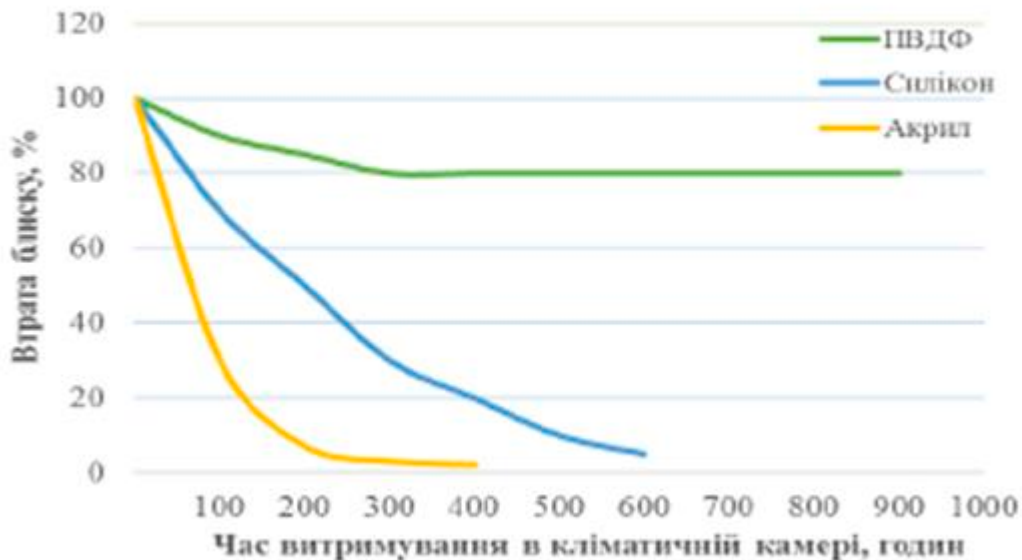
ПВДФ – кристалічний полімер з температурою плавлення між 158 і 197 °С, який може існувати у двох різних кристалічних формах (поліморфізм) у вигляді альфа- та бета-форми. Це є причиною того, що температура його плавлення, що знаходиться у значно широкому температурному діапазоні, недостатньо визначена.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

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

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

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

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



Також було показано можливість підвищення адгезії покриття до субстрату шляхом двошарового нанесення системи покриттів на основі суміші ПВДФ з діоксидом кремнію (грунтуючий шар) та 100 % ПВДФ (фінішний шар).

Адгезію покриття перевіряли шляхом впливу пари (при $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) на систему покриття протягом заданого часу до появи дефектів на поверхні покриття. Виявлено, що час до появи пухирів, прийнятих як відповідний параметр для оцінки властивостей адгезії системи, становив 7 годин у випадку використання грунтуючого шару на основі ПВДФ, та понад 480 годин для грунтовки на основі суміші PVDF/діоксидкремнію при співвідношенні 80/20, відповідно.

Процес виробництва ПЛС на основі ПВДФ не відрізняється від інших систем та складається з екструзії суміші компонентів (плівкоутворювач, наповнювач, пігменти та функціональні добавки) системи в гвинтовому шнековому екструдері з подальшою грануляцією і сушкою грануляту.

Наступним етапом є криогенне подрібнення та просіювання з метою отримання частинок порошку нижче 50 мкм. Полімери, що містять фтор, розчиняють в ізофороні при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, висушують розпиленням до сферичних частинок, електростатично наносяться на нержавіючу сталь і нагрівають при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, для отримання покриття.



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

*Ластівка О.В.
головний технолог ТОВ «Лаковер»
к.т.н, доц. кафедри ТБКіВ КНУБА*

Джерело: <http://www.coatings.net.ua/drukujpdf/artukul/1423>