

DEVELOPMENT OF POLYMER POWDER COATINGS SPECIAL-PURPOSE

Engel R. Galimov¹, Aleksandr. M. Muhin², Vladimir G. Shibakov²,

Sergei V. Kuryntsev.¹, Nazira Ya. Galimova¹.

¹Kazan national research university named after A.N.Tupolev – KAI,

420111, Kazan, Russian Federation,

²Kama State Academy of Engineering-Economic, 423810, N. Chelny, Russian Federation.

E-mail: kstu-material@mail.ru

Abstract

Technological processes and specialized equipment for producing reflective and protective and decorative polymer powder coatings using different application methods have been worked out. The compositions, structure, properties, the optimal regime and constructive-technological parameters providing guaranteed technical properties of coatings for various applications have been defined.

Key words: *polymer powder compositions, cover, properties, technology, equipment.*

Условия эксплуатации современной техники вызывают необходимость разработки и внедрения новых материалов, покрытий и прогрессивных технологий. В последние десятилетия в различных отраслях промышленности широкое применение находят покрытия специального назначения, обеспечивающие надежность и долговечность изделий, а также комплекс функциональных свойств. Из большого разнообразия покрытий особое место по эффективности и перспективности применения занимают покрытия на основе полимерных порошковых композиций.

Во всех промышленно развитых странах наблюдается стремительный рост объемов производства и применения полимерных порошковых композиций и покрытий на их основе. В настоящее время на долю технологий получения порошковых покрытий различного назначения приходится до 20% всех окрашиваемых изделий и конструкций [1]. Технично-экономическая эффективность применения порошковых покрытий на 30 – 40 % выше покрытий на основе жидких лакокрасочных материалов и гальванических покрытий в 2 - 4 раза.

Необходимость разработки и совершенствования технологии получения порошковых покрытий различного функционального назначения (световозвращающих, защитно-декоративных и др.) с необходимыми свойствами, вызывают необходимость проведения экспериментальных исследований по оптимизации их составов, структуры, свойств и режимных параметров.

Для получения покрытий были выбраны эпоксидные, полиэфирные, эпоксиполиэфирные и поливинилхлоридные порошковые композиции различных марок и цветов.

При получении световозвращающих покрытий в качестве наполнителей использовали микросферы из стекла марки К8 диаметром от 80 до 200 мкм. В качестве эталонов (рабочих мер) диффузного отражения использовались образцы из комплекта ФО-1, а также сертифицированный образец, полученный из Государственного оптического института им. С.И. Вавилова.

Для исследования оптических и физико-химических свойств готовились образцы с покрытиями определенного состава, структуры, толщины и цвета путем последовательного нанесения ППК и наполнителей на стеклянные, металлические и фольгированные подложки.

Для исследования оптических свойств микросфер и наполненных покрытий использовались следующие приборы: рефрактометр Аббе ИРФ-454БМ, фотометр отражения ФО-1, фотометр фотоэлектрический постоянного излучения ФПЧ-1, фотоэлектрический блескомер ФБ-2, спектрофотометр СФ-18. Для изучения положения микросфер в процессе пленкообразования покрытий и измерения некоторых оптических характеристик разработаны экспериментальные стенды и установки [2].

Эксплуатационные свойства покрытий: адгезия, укрывистость, твердость, прочность при ударе, внешний вид, светостойкость, атмосферостойкость, стойкость в жидких агрессивных средах и др. оценивались с использованием стандартных методов.

На основании экспериментальных исследований разработана технология получения многослойного покрытия, включающая подготовку поверхности, нанесение ППК и предварительную термообработку для формирования основного слоя покрытия, нанесение слоя наполнителя в виде стеклянных микросфер и окончательное пленкообразование основного слоя покрытия с последующим нанесением защитного прозрачного слоя при оптимальных температурно-временных режимах (fig. 1 и 2).

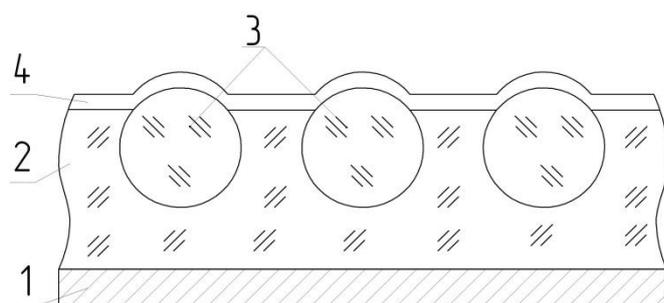


Fig. 1. Структура наполненного покрытия:
1 - подложка, 2 - основной слой, 3 - микросферы, 4 - прозрачный слой



Fig. 2. Образец наполненного световозвращающего порошкового покрытия

В процессе пленкообразования ППК микросферы внедряются в слой полимерной пленки на определенную глубину, которая определяется их размером и временем погружения при заданной температуре. При падении излучения на покрытие происходит френелевское отражение на границах раздела сред, поглощение и рассеяние. Особенности отражения такого покрытия определяются оптическими свойствами отражения излучения микросферами (пространственной дисперсией отраженной волны), что наряду со спектральной зависимостью коэффициента отражения (коэффициента поглощения) определяет окраску и индикатрису рассеяния отраженного излучения.

Оптические свойства микросфер. Хроматические свойства микросфер и угловая величина отраженного потока излучения в обратную полусферу могут быть найдены из условия

распространения лучей при многократном отражении в микросфере (fig. 3).

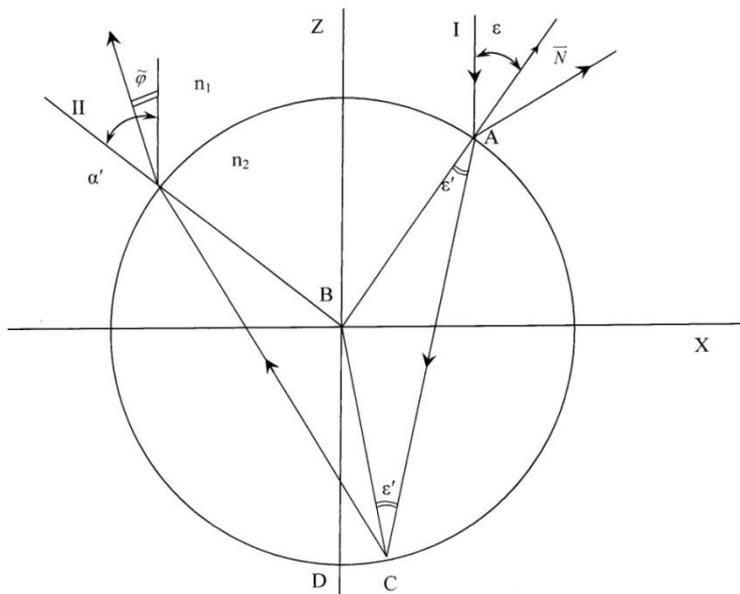


Fig.3. Схема расчета угла φ отражения первого порядка:

I – падающий пучок; II – отраженный пучок.

При расчете оптических свойств, основной характеристикой, в связи с использованием покрытий для наблюдения в предпочтительных направлениях, является индикатриса рассеяния, т.е. угловая зависимость потока излучения отраженного/рассеянного света. Кроме того, покрытия могут характеризоваться спектральной зависимостью интегрального коэффициента отражения, а также пространственной дисперсией отраженного излучения.

В виде приближений оптико-физической модели предполагается, что все элементы структуры являются диэлектриками, которые характеризуются показателем преломления n и коэффициентом поглощения α . Предполагается, что рассеяние в сфере мало и его влияние учитывается в модели в виде эмпирических зависимостей, а поглощение в полимерной композиции, наоборот, велико.

Методика расчета - численная реализация физической модели, которая состоит из рассмотренной выше структуры покрытия, определения характеристик ее структуры, приближений (приближение лучевой оптики) при расчете. Основной идеей расчета является то, что при падении излучения на покрытие под углом близким к нормальному углу, расчет распространения лучей и преобразования амплитуд волн достаточно вести в одной плоскости, перенося этот расчет в другие плоскости, повернутые относительно исходной вокруг оси вращения, совпадающей с направлением распространения падающей волны. Это направление предполагается близким к нормали к поверхности покрытия.

Математическая модель - последовательность математических операций, позволяющая с учетом физических представлений о распространении излучения (лучей) найти распределение интенсивностей отраженных структурой покрытия лучей по заданному распределению интенсивностей падающих лучей. Схема для расчета основных оптических характеристик

многослойных световозвращающих покрытий приведена на fig. 4. Лучи света, проходя через сферу, испытывают многократные френелевские отражения на её внутренней поверхности и выходят в разных направлениях, в том числе в обратном направлении по отношению к падающему пучку. Параллельный пучок лучей падает вдоль оси y на шар с радиусом r (показана меридиональная плоскость) на расстоянии x_1 от оси. Причем луч падает под углом ε относительно нормали к поверхности сферы \bar{N} , отражается под углом ε и преломляется под углом ε' . Этот луч отражается и преломляется в точке 2 и движется в направлении точки 3. Далее, этот процесс повторяется, приводя к появлению при преломлении все новых лучей, направленных либо в заднюю полусферу пространства, окружающего шар, либо в переднюю по отношению к направлению распространения падающего пучка. При этом задаются показатели преломления сред, коэффициенты потерь α (λ) для окружающей среды и шара, радиус шара r и длина волны излучения (для световых расчетов $0,38 \text{ мкм} \leq \lambda \leq 0,74 \text{ мкм}$).

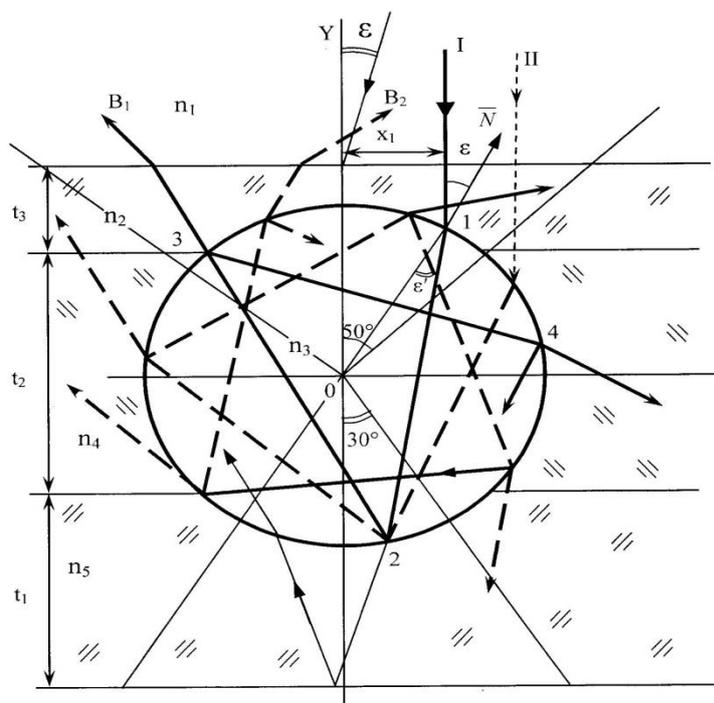


Fig. 4. Схема для расчета оптических характеристик покрытия: n_i , t_i - показатели преломления и толщины слоев; ε - угол падения волны на сферу; 1, 2 ... - точки преломления и отражения луча на сфере; А - падающие лучи; В - лучи, отраженные покрытием в обратном направлении.

Из геометрических построений при отражении лучей внутри сферы можно показать, что углы падения луча во всех точках последовательных отражений (точках 2, 3, 4....) будут одинаковыми, а, следовательно, коэффициенты преломления и отражения при расчете хода луча достаточно вычислить один раз (в точке 2). Последовательная интенсивность отраженных пучков будет уменьшаться по закону γ^m , где γ - некоторая величина, $\gamma \ll 1$ (для $\varepsilon' < 20^\circ$), m - номер отражения ($m = 1$ в точке 2).

Алгоритм расчета. Последовательность вычисления состояла в том, что при каждом прохождении луча I на каждом шаге (от одной точки пересечения границ сред до другой) рассчитывались: точки пересечения луча с поверхностью (например 0 - 1), ход луча (длина отрезка 0 - 1), направление луча при преломлении и отражении, потери излучения на этом пути в соответствии с законом Бугера, преобразования амплитуд волн при отражении и преломлении по формулам Френеля (учитывалось до 10 многократных отражений луча в среде). Определялось распространение преломленных на поверхности сферы лучей до тех пор, пока лучи не выходили через первую поверхности пленки (лучи типа В), затем находились интенсивности этих лучей. Расчет проводился для одной заданной длины волны. При известных дисперсиях показателей преломления покрытия расчет должен повторяться для других длин волн и затем должна находиться соответствующая сумма интенсивностей. Коэффициент отражения подложки задавался. Максимальный угол отражения равнялся $\approx 70^\circ$. При расчете луч А смещался и происходил расчет множества лучей в области двойного радиуса. Отраженные структурой лучи типа В сортировались по углам выхода и таким образом находилось распределение интенсивности отраженной волны - индикатриса рассеяния. Получаемая индикатриса рассеяния имела по условиям задачи цилиндрическую симметрию относительно оси у, это облегчало нахождение суммарного потока излучения отраженной волны. Интегральный спектральный коэффициент отражения находился как отношение суммы интенсивностей лучей, рассеянных покрытием, к сумме интенсивностей всех лучей, падающих на покрытие в области сферы. Алгоритм реализован на алгоритмическом языке в математической среде Math CAD 2001.

Проверка работы программы осуществлялась ручным просчетом прохождения, вычислением соответствующих коэффициентов отражения и преломления на границах раздела сред, расчета потерь, вычисления направлений распространения лучей при многократных отражениях и преломлениях. Вычислялись направления и интенсивность отраженных лучей (лучевая индикатриса рассеяния), интегральный (по углам рассеяния) коэффициент отражения. Исходными данными являлись характеристики оптико-физической модели покрытия, результатом расчета были лучевые индикатрисы рассеяния (в декартовой и полярной системе координат), величина интегрального коэффициента отражения.

В результате исследований определены: оптические характеристики микросферических отражателей; интегральные и спектральные коэффициенты отражения образцов покрытий различной цветовой гаммы; параметры элементов структуры покрытий: толщина, показатель преломления и коэффициент поглощения; зависимости коэффициента поглощения ППК от температуры формирования покрытий. Определено влияние коэффициента отражения подложки на эффективность отражения; определены индикатрисы отражения и рассеяния покрытий при нормальных и различных углах падения освещающего пучка; получены зависимости характеристик отражения от глубины погружения микросфер в покрытие.

В качестве примера на fig. 5 – 9 представлены данные по изменению оптических и других характеристик наполненных покрытий.

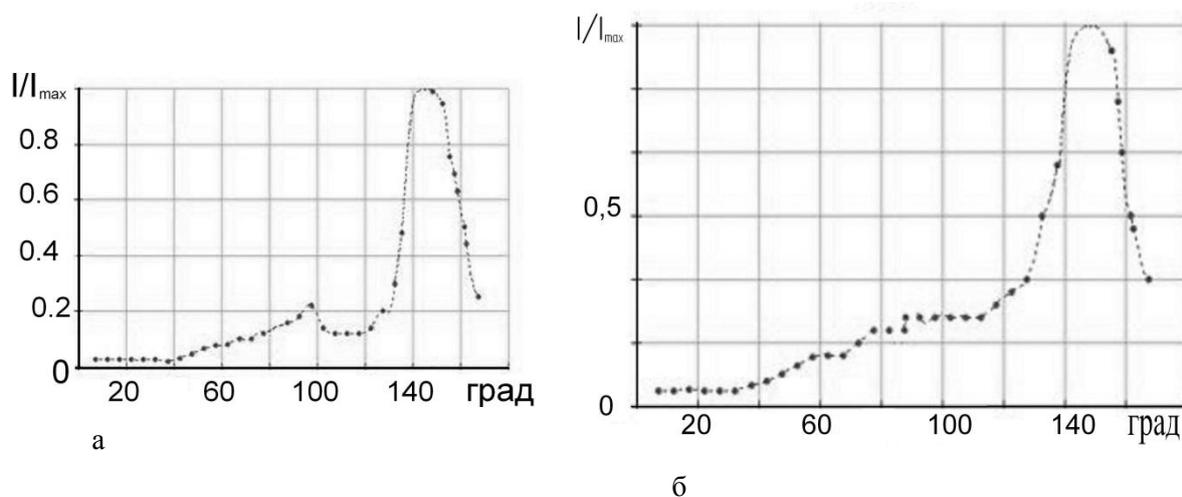


Fig. 5. Нормированные на максимум индикатрисы рассеяния светового потока:
а – покрытие белого цвета; б – покрытие красного цвета. Диаметр микросфер 80 мкм

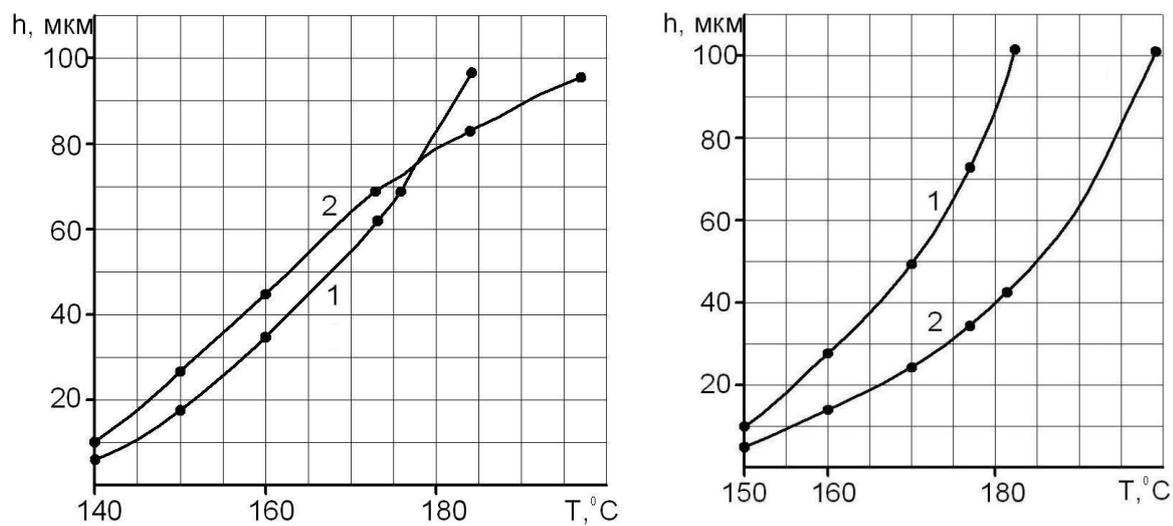


Fig. 6. Изменение глубины погружения наполнителей от температуры.
Кривые 1 и 2 соответственно для микросфер диаметром 80 и 120 мкм.

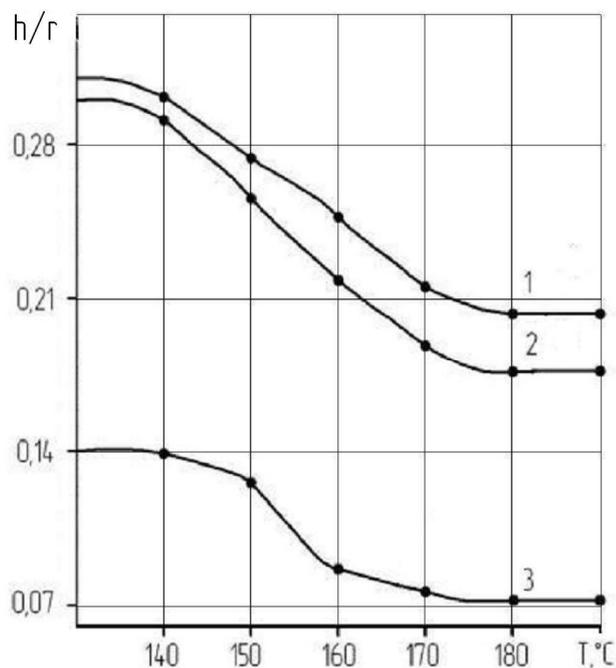


Fig. 7. Изменение отношения выступающей части микросферы к ее радиусу в зависимости от температуры нагрева ППК. Кривые 1, 2 и 3 соответственно для полимерных порошковых композиций белого, красного и синего цвета

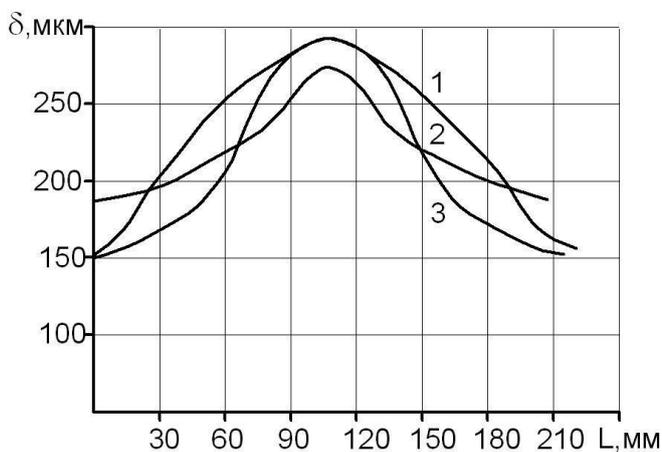


Fig. 8. Зависимость толщины слоя микросфер от расстояния между соплом распылителя и поверхностью и при различных скоростях потока микросфер. Кривые 1, 2, 3 соответственно при 2,5; 3,5; 4,2 м/сек.

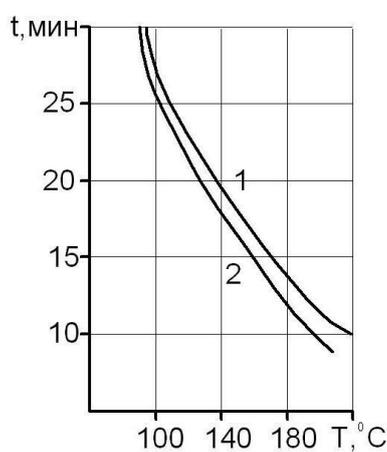


Fig. 9. Зависимость продолжительности пленкообразования ППК от температуры. Кривые 1 и 2 соответственно полиэфирная и полиэфирная с микросферами.

Предложена оптико-физическая модель структуры многослойного покрытия при многократных отражениях освещающего пучка, позволяющая рассчитывать оптические характеристики при различных углах падения. Разработана методика, алгоритм и программа расчета основных

оптических характеристик наполненных покрытий с использованием математического пакета Math Cad 2001.

Разработано нестандартное оборудование для получения световозвращающих покрытий электростатическим способом. Комплекс оборудования состоит из камеры нанесения, блока подготовки воздуха, распылительного устройства для нанесения ППК, системы рекуперации ППК, распылительного устройства для нанесения микросфер и установки для формирования покрытий.

Разработан технологический процесс и комплекс специализированного оборудования модульного типа для нанесения защитно-декоративных полимерных порошковых покрытий на неметаллические материалы. Разработана токопроводящая композиция, обеспечивающая нанесение заряженных частиц ППК электростатическим способом на поверхности диэлектрических материалов, в том числе на пластмассы, керамики, МДФ и др. [3].

Разработан технологический процесс и термовакуумная установка для сублимационного переноса изображений со специальных трансферных пленок на металлические изделия с предварительно нанесенными полимерными порошковыми покрытиями. Установка состоит из вакуумной станции, включающей вакуумный насос, ресивер и блок управления; сушильной установки с терморadiационно-конвекционным нагревом; вакуумного стола с герметизирующей прижимной рамой и резиновой мембраной; вакуумной гребенки с коллектором для подачи и фиксации изделий [4].

ВЫВОДЫ

Таким образом, комплексные исследования позволили установить, что технические свойства полимерных порошковых покрытий определяются структурой, природой и количественным соотношением исходных компонентов, а также режимными параметрами нанесения и формирования покрытий.

Разработаны технологические процессы и комплекс оборудования для нанесения покрытий различного функционального назначения электростатическим способом и термовакуумным сублимированием. Определены оптимальные рецептурно-технологические параметры формирования порошковых покрытий с заданными техническими свойствами, а также конструктивно-технологические характеристики оборудования.

REFERENCES

1. Яковлев А.Д. Порошковые краски. Л.; Химия, 1987г. - 216 с.
2. Зверев Э.В., Галимов Э.Р., Тукбаев Э.Е., Галимова Н.Я. Технология нанесения полимерных порошковых покрытий специального назначения. Вестник КГТУ им. А.Н.Туполева, Казань, 2010г., №2. - С. 34-36.
3. Зверев Э.В., Воронцов С.А., Тукбаев Э.Е., Галимов Э.Р. Композиционные порошковые покрытия специального назначения. Сварщик, технологии, производство, сервис. Киев, 2006г., № 1. - С. 7-11.
4. Разработка перспективных технологий нанесения порошковых покрытий специального назначения. Материалы XI Международной НТК Машиностроение и техносфера XXI века. Донецк, 2004г. - С. 123-124.