

Київський національний університет будівництва і архітектури

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МЕГЕТЬ ВЯЧЕСЛАВ СЕРГІЙОВИЧ

УДК 691.5

ДИСЕРТАЦІЯ
РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ПОРОШКОВИХ
ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ПОБІЧНИХ
ПРОДУКТІВ ФЕРИТИЗАЦІЙНОЇ ОЧИСТКИ

Спеціальність 192 – Будівництво та цивільна інженерія

Галузь знань – 19, Архітектура та будівництво

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



— В.С. Мегеть

Науковий керівник: Ластівка Олесь Васильович, кандидат технічних наук, доцент.

АНОТАЦІЯ

Мегеть В.С. Ресурсозберігаючі покриття на основі порошкових лакофарбових матеріалів з використанням побічних продуктів феритизаційної очистки.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 192 — «Будівництво та цивільна інженерія» — Київський національний університет будівництва та архітектури, Київ, 2023.

Дисертаційна робота присвячена розробці енергоефективних та ресурсозберігаючих термоактивних порошкових покриттів з використанням відходів гальванічних підприємств. Розробка порошкових композицій на основі поліефірного та епоксидного плівкоутворювачів із залучення побічних продуктів феритизаційної очистки посприяла можливості регулювання процесами формування структури полімерної матриці із отриманням наперед заданих фізико-механічних та експлуатаційних властивостей покриттів на їх основі при знижених температурах затвердіння.

У першому розділі на основі аналітичного огляду літературних джерел проаналізовано сучасні тенденції в ефективності застосування порошкових лакофарбових матеріалів при захисті будівельних виробів і конструкцій, їх переваги та недоліки. Показано, що порошкові лакофарбові матеріали завдяки своїй екологічній безпечності, високій міцності та стійкості до агресивних середовищ, а також можливості утилізації залишків фарби визначають потенціал для широкого їх впровадження в будівництві та суміжних галузях. Проте для покращення енергоефективності та екологічності покриттів на основі порошкових лакофарбових матеріалів шляхом зниження температури затвердіння під час їх отримання та залучення гальванічних відходів, важливим є забезпечення високої якості показників готового матеріалу залежно від умов його експлуатації, що обумовлюється встановленням закономірностей формування структури полімерної матриці в напрямку забезпечення заданих фізико-механічних та експлуатаційних властивостей покриттів. Тому в аналітичному огляді літературних джерел додатково обґрунтовується вибір компонентів, що дозволяють реалізувати концепцію низькотемпературного затвердіння, а також наводяться результати експериментального дослідження

впливу плівкоутворювачів, затверджувачів, модифікуючих добавок і вторинної сировини (зокрема, гальванічних відходів) на властивості отриманих покриттів.

У другому розділі представлено характеристики використаних сировинних матеріалів та описано методики проведення експериментальних досліджень. Наведено характеристики плівкоутворювачів, затверджувачів, наповнювачів (зокрема, відходів феритизаційної очистки гальванічних виробництв), пігментів, каталізаторів твердіння та дегазуючих добавок, що застосовувалися при отриманні порошкових композицій. Описано методику підготовки зразків, принципи оцінювання реологічних властивостей порошкових систем, а також фізико-механічні, фізико-хімічні, експлуатаційні та корозійні випробування покриттів. Наведено інструментальні підходи до аналізу морфології поверхні, адгезії, блиску, зміни кольору, водонасичення, стійкості до дії рідин, УФ-випромінювання та агресивного середовища. Всі методи виконано відповідно до вимог чинних вітчизняних та міжнародних стандартів, що забезпечує достовірність і репрезентативність результатів подальших досліджень.

У третьому розділі наведено дослідження впливу плівкоутворюючих компонентів та побічних продуктів феритизаційної очистки на формування властивостей модельних систем. Показано, що зміна кислотного числа плівкоутворювача, його молекулярної маси та співвідношення компонентів у поліефірно-епоксидних (гібридних) системах суттєво впливає на реологічні характеристики, поверхневий натяг, розтікання, формування структури плівки та її фізико-механічні й захисні властивості. За допомогою методів електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS) та ІЧ-спектроскопії доведено, що використання поліефірних плівкоутворювачів з низьким кислотним числом забезпечують вищий бар'єрний захист і стійкість до дії електролітів.

Окрему увагу приділено питанню ресурсозбереження шляхом використання побічних продуктів феритизаційної очистки як ефективного компоненту у складі порошкових лакофарбових матеріалах. Осади феритизаційної очистки можуть виконувати функцію не тільки наповнювача, а й активного компонента, що сприяє покращенню механічних властивостей та підвищенню корозійної стійкості покриттів. Вперше обґрунтовано вплив

морфології поверхні та їх хімічної активності на формування адгезійного контакту, міцності до дії удару та корозійної і хімічної стійкості покриттів. Встановлено, що введення цих відходів у склад порошкових матеріалів сприяє покращенню щільності покриття, зменшенню його пористості та підвищенню корозійної стійкості завдяки їхній реакційній здатності та міжфазним взаємодіям із полімерною матрицею.

Наведено композиції на основі системи «поліефірний плівкоутворювач – затверджувач – побічні продукти феритизаційної очистки», що поєднують можливість в зниженні температури затвердіння при отриманні покриттів на їх основі, покращені експлуатаційні характеристик матеріалу та можливість утилізації відходів гальванічного виробництва. Запропоновані системи сприяють покращенню енергоефективності виробництв, зниженню собівартості порошкових лакофарбових матеріалів та мінімізації негативного впливу на довкілля при отриманні покриттів на їх основі.

У четвертому розділі виявлено закономірності впливу модифікуючих добавок на процеси структуроутворення покриттів на основі порошкових композицій. Для оптимізації властивостей розроблених матеріалів застосовано модифікуючі добавки, зокрема добавки каталізатори, а також дегазуючі агенти на основі гідроксікетону та мікронізованого етилен-біс-стеараміду. Виявлено, що застосування модифікуючих добавок забезпечує рівномірний розподіл частинок у полімерній композиції, покращує змочуваність основи та сприяє усуненню дефектів структури. Досліджено вплив каталізаторів різного хімічного складу на реологічні властивості систем та виявлено їх позитивний ефект на розтікання, ударну міцність (до 50 см/кг), вологостійкість та захист від корозії покриттів на їх основі. Додатково досліджено вплив дегазаторів різного хімічного складу та виявлено їх доцільність застосування, що сприяє ефективному видаленні газових включень під час формування покриття, зменшення пористості полімерної композиту та підвищенні ударної міцності матеріалу до 90 см/кг.

У п'ятому розділі наведено результати дослідно-промислової апробації покриттів на основі порошкових лакофарбових матеріалів з використанням побічних продуктів феритизаційної очистки. Випущено, дослідну партію

порошкового лакофарбового матеріалу з підвищеною корозійною стійкістю, виготовленого на ТОВ «Лаковер», з подальшим фарбування модульних укриттів з гофрованої сталі (УГС) у кількості 20 штук на виробничих потужностях ТОВ «Сіверспорт». Економічний ефект, отриманий при виготовленні та використанні 20 шт УГС з використанням розробленого порошкового покриття становить 15 264 грн.

Ключові слова: плівкоутворювач, затверджувач, побічні продукти феритизаційної очистки, модифікуючі добавки, структура, покриття, міцність, корозійна стійкість, довговічність.

ABSTRACT

Mehet V.S. Resource-Saving Coatings Based on Powder Paint Materials Using By-Products of Ferritization Treatment.

Dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences in specialty 192 — "Construction and Civil Engineering" — Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv, 2023.

The dissertation is devoted to the development of energy-efficient and resource-saving thermosetting powder coatings using waste from electroplating enterprises. The development of powder compositions based on polyester and epoxy film-forming agents involving by-products of ferritization treatment made it possible to regulate the processes of polymer matrix structure formation to achieve predefined physical-mechanical and performance properties of the coatings at reduced curing temperatures.

The first chapter, based on an analytical review of literature sources, analyzes current trends in the effectiveness of using powder paint materials for the protection of building products and structures, their advantages and disadvantages. It is shown that powder coatings, due to their environmental safety, high strength, and resistance to aggressive environments, as well as the possibility of recycling paint residues, have great potential for widespread implementation in construction and related industries. However, to improve the energy efficiency and environmental friendliness of powder coatings by reducing the curing temperature and incorporating electroplating waste, it is essential to ensure high-quality final material performance depending on operating conditions. This is ensured by establishing patterns of polymer matrix structure

formation aimed at achieving specified physical-mechanical and operational characteristics of the coatings. Therefore, the literature review also substantiates the selection of components that allow the implementation of low-temperature curing concepts and presents experimental results on the influence of film-formers, crosslinking agents, modifying additives, and secondary raw materials (in particular, electroplating waste) on the properties of the obtained coatings.

The second chapter presents the characteristics of the raw materials used and describes the methodologies of the experimental research. It includes the characteristics of film-formers, hardeners, fillers (in particular, ferritization treatment waste from electroplating production), pigments, curing catalysts, and degassing agents used in the preparation of powder compositions. The sample preparation procedure is described, as well as the principles of evaluating the rheological properties of powder systems and the methods for conducting physical-mechanical, physicochemical, performance, and corrosion tests of the coatings. Instrumental approaches for analyzing surface morphology, adhesion, gloss, color change, water absorption, resistance to liquids, UV radiation, and aggressive environments are presented. All methods were carried out according to current national and international standards, ensuring the reliability and representativeness of the results of further research.

The third chapter presents studies on the influence of film-forming components and ferritization by-products on the properties of model systems. It is shown that variations in the acid number, molecular weight of the film-former, and the component ratios in polyester-epoxy (hybrid) systems significantly affect rheological characteristics, surface tension, flowability, film structure formation, and the physical-mechanical and protective properties of the coatings. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and infrared spectroscopy (IR) demonstrated that polyester film-formers with a low acid number provide better barrier protection and resistance to electrolytes.

Special attention is paid to resource-saving through the use of ferritization by-products as effective components in powder coatings. Ferritization sludge can function not only as a filler but also as an active component that improves mechanical properties and enhances corrosion resistance. For the first time, the influence of surface

morphology and chemical activity on adhesion formation, impact strength, and corrosion and chemical resistance of coatings has been substantiated. It was established that the introduction of these by-products into powder materials improves coating density, reduces porosity, and enhances corrosion resistance due to their reactivity and interphase interactions with the polymer matrix.

Compositions based on the “polyester film-former – crosslinking agent – ferritization by-products” system are presented, which combine the possibility of reducing curing temperatures, improved operational characteristics, and the utilization of electroplating waste. The proposed systems improve energy efficiency of production, reduce the cost of powder coatings, and minimize environmental impact during coating formation.

The fourth chapter identifies the patterns of influence of modifying additives on the structure formation processes of coatings based on powder compositions. To optimize the properties of the developed materials, modifying additives such as catalysts and degassing agents based on hydroxyketone and micronized ethylene-bis-stearamide were used. It was found that these additives ensure uniform particle distribution in the polymer composition, improve substrate wetting, and eliminate structural defects. The influence of catalysts of various chemical compositions on the rheological properties of the systems was studied, and their positive effect on flowability, impact resistance (up to 50 cm/kg), moisture resistance, and corrosion protection was established. Additionally, the impact of degassing agents of various chemical compositions was examined, confirming their feasibility for effectively removing gas inclusions during coating formation, reducing porosity of the polymer composite, and increasing impact resistance up to 90 cm/kg.

The fifth chapter presents the results of pilot-industrial testing of coatings based on powder paint materials using ferritization by-products. A pilot batch of powder paint material with enhanced corrosion resistance was produced at “Lakover” LLC and used to coat 20 modular corrugated steel shelters (CSS) at the production facilities of “Siversport” LLC. The economic benefit from producing and using 20 CSS units coated with the developed powder composition amounted to 15,264 UAH.

Keywords: film-former, hardener, ferritization by-products, modifying additives, structure, coating, strength, corrosion resistance, durability.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Публікації у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до міжнародних наукометричних баз:

1. Vladimir Gots, Oles Lastivka, Oksana Berdnyk, Oleksandr Tomin, Vyacheslav Mehet. Physical-mechanical properties of powder coating in the system “film-forming – Crosslinking agent”. IX International Conference on Actual Problems of Engineering Mechanics (APEM2022). *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing, 2023. 2840, 020002-1–020002-7. <https://doi.org/10.1063/5.0170261>. (Scopus).

Статті у фахових виданнях:

2. Гоц В.І., Ластівка О.В., Томін О.О., Мегеть В.С. Закономірності формування властивостей порошкового покриття в системі «плівкоутворювач-затверджувач». (in English). *Bulletin of Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture* (ISSN 2415-377X). 2022. №. 87, pp. 57-64. doi: <https://doi.org/10.31650/2415-377X-2022-87-57-64>. (Категорія Б).

3. Мегеть В.С., Ластівка О.В., Томін О.О. Ефективність добавок-дегазаторів у формуванні властивостей порошкових покриттів. Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. Рівне: НУВГП, 2024. Вип. 46. (Категорія Б).

4. Lastivka O., Samchenko D., Kochetov G., Glyva V., Derecha D., Mehet V., Ishutko T. Corrosion and electromagnetic shielding properties of powder paint coatings prepared from galvanic waste. *Transfer of Innovative Technologies*, 2024, 7(1), 11–19. (Категорія Б).

5. Гоц В.І., Кочетов Г.М., Ластівка О.В., Самченко Д.М., Мегеть В.С. Корозійна стійкість порошкових лакофарбових матеріалів з використання феритизованих промислових відходів. *Збірник наукових праць «Сучасне будівництво та архітектура»*, 2023. № 4. С. 49-55. (ISSN 2786-6696 (print) 2786-670X (online)) <http://visnyk-odaba.org.ua/2023-04/4-6.pdf>. (Категорія Б).

6. Гоц В., Ластівка О., Томін О., Мегеть В. Роль силікатних наповнювачів у формуванні експлуатаційних властивостей порошкових покриттів. Будівельні конструкції. Теорія і практика (ISSN 2522-4182(Print)), 2022. №10. с. 117-123. doi: <https://doi.org/10.32347/2522-4182.10.2022.117-123>. (Категорія Б).

7. Ластівка О., Мегеть В.С. Ефективність добавок каталізаторів твердіння у формуванні властивостей порошкових покриттів. Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. Рівне: НУВГП, 2024. Вип. 47. (Категорія Б).

8. Снитко, А., Кочетов, Г., Самченко, Д., Ластівка, О., Мегеть, В. ., Дереча Д.(2022). Утилізація відпрацьованих наносорбентів, отриманих під час очистки стічних вод від іонів ni^{2+} в складі порошкових лакофарбових матеріалів. Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки, (41), 76–83. <https://doi.org/10.32347/2524-0021.2022.41.76-83>.

Тези доповідей в збірках матеріалів конференцій:

9. Гоц В. І., Ластівка О. В., Мегеть В. С. Ефективність використання порошкових лакофарбових матеріалів для захисту деревини // Матеріали тез доповідей XIII Міжнарод. наук.-практ. конф. Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС – 2023)» (м. Чернігів, 25–26 травня 2023 р.). у 2 т. Т. 2. Чернігів: НУ «Чернігівська політехніка», 2023. С. 149. (Категорія Б).

10. Гоц, В. І. Роль мікронізованих восків у формуванні властивостей порошкового покриття / В. І. Гоц, О. В. Ластівка, В. С. Мегеть // Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС – 2022) : тези доповідей XII Міжнародної науково-практичної конференції (м. Чернігів, 26–27 травня 2022 р.) : у 2 т. Т. 2. – Чернігів : НУ «Чернігівська політехніка», 2022. – С. 107.

Праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

11. Ластівка О.В, Гоц В.І., Кочетов Г.М, Самченко Д.М, Мегеть В.С Спосіб одержання порошкової антикорозійної фарби: Патент на корисну модель 159061 Україна, МПК (2026.01): C09D 5/03. № и 2024 01867 ; заявл. 10.04.2024 ; опубл.23.04.2024, Бюл. № 17.

ЗМІСТ

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА	8
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	12
ВСТУП.....	13
РОЗДІЛ 1. СТАН НАУКОВОЇ РОЗРОБКИ ТЕМИ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ДОСЛІДЖЕНЬ	19
1.1. Порошкові лакофарбові матеріали: переваги та недоліки рецептурного складу.	19
1.2. Вплив природи плівкоутворювача на формування структури порошкових композицій.	31
1.3. Роль наповнювачів у формуванні властивостей порошкових фарб.	35
1.4. Ефективність модифікації порошкових композицій хімічними добавками	Error! Bookmark not defined.
1.5. Теоретичні передумови досліджень та наукова гіпотеза.....	Error! Bookmark not defined.
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	56
2.1. Сировинні матеріали.	56
2.2. Методи досліджень.	63
2.2.1. Реологічні властивості.	63
2.2.2. Фізико-хімічні методи досліджень	Error! Bookmark not defined.
2.2.3. Фізико-механічні властивості.	Error! Bookmark not defined.
2.2.4. Методи досліджень корозійної та хімічної стійкості покриття.....	Error!
Bookmark not defined.	
РОЗДІЛ 3. РОЗРОБКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОРОШКОВИХ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ.....	75
3.1. Закономірності формування структури в модельній системі «плівкоутворювач — затверджувач».....	76
3.2. Захисні властивості модельних систем.....	85
3.3. Фізико-хімічні характеристики досліджуваних систем	
3.4. Класифікація досліджуваних систем до категорій атмосферної корозійної агресивності.	92
3.5. Особливості формування структури та властивостей порошкових покриттів з використанням побічних продуктів феритизаційної очистки.	96

3.6. Вплив побічних продуктів феритизаційної очистки на формування фізико-механічних характеристик порошкового покриття.	98
3.7. Корозійна стійкість порошкового покриття з використанням побічних продуктів феритизаційної очистки.....	102
3.8. Оптимізація складів порошкового лакофарбового матеріалу	105
3.9 Висновки до розділу 3.....	109
РОЗДІЛ 4. УЧАСТЬ МОДИФІКУЮЧИХ ДОБАВОК В ПРОЦЕСАХ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ПОРОШКОВИХ КОМПОЗИЦІЙ	111
4.1. Вплив каталізаторів твердіння на процеси формування структури полімерної матриці.....	111
4.2. Закономірності формування властивостей за участю добавок, що змінюють структуру.....	120
4.2.1. Фізико-механічні властивості.	121
4.2.2. Корозійна стійкість.....	124
4.3. Визначення стійкості розроблених термореактивних порошкових систем до дії ультрафіолетового випромінювання.....	127
4.4. Випробування термореактивних порошкових покриттів до дії агресивних рідин.....	131
4.5. Оцінка ефективності модифікації порошкових лакофарбових матеріалів. ...	133
4.6 Висновок по розділу 4.....	135
РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВЕ ВПРОВАДЖЕННЯ ПОРОШКОВОГО ЛАКОФАРБОВОГО МАТЕРІАЛУ ПІДВИЩЕНОЇ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ.	137
5.1. Апробація можливості виробництва модифікованих порошкових лакофарбових матеріалів для захисту будівельних металевих виробів і конструкцій.	137
5.2 Висновок до розділу 5.....	140
ВИСНОВКИ.....	142
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	144
Додаток А	160
Додаток Б.....	161
Додаток В	162
Додаток Г.....	163
Додаток Д	164
Патент на винахід	165

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПП	Порошкові покриття
ПФ	Порошкова фарба
ПЛМ	Порошковий лакофарбовий матеріал
TGIC	Тригліцедилізоціанурат
НАА	Гідроксіалкідамід
DICY	Діціандіамід
ПТФЕ	Політетрафторетилен
ПЕ	Поліетиленовий віск
Tg	Температура склування
ПАР	Поверхнево активні речовини
АК	Алкідний плівкоутворювач
АУ	Акриловий плівкоутворювач
EIS	Цинк-етилсилікатний плівкоутворювач
ЕР	Епоксидний плівкоутворювач
РС	Полісилоксановий плівкоутворювач
РУ	Поліуритановий плівкоутворювач
ЛОС	Летючі органічні сполуки
ПВХ	Полівінілхлорид
ПВДФ	Полівінілденфторид
ІФД	Ізофорондіізоціанат
QUV	Камера прискорених погодних умов
ТФК	Терафталева кислота
ІФК	Ізофталева кислота
СЕМ	Скануюча електронна мікроскопія
ЕРС	Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія
ЕІС	Електрохімічна імпедансна спектроскопія

ВСТУП

Актуальність роботи. В сучасних умовах будівельного сектору для ефективного захисту металевих виробів і конструкцій від корозії пріоритетним завданням є впровадження ресурсозберігаючих технологій і забезпечення екологічної безпеки при отриманні лакофарбових матеріалів із формуванням довговічних покриттів на їх основі. Одним із найперспективніших рішень у цьому контексті є використання порошкових лакофарбових матеріалів (ПЛМ), які забезпечують високий рівень механічної та корозійної стійкості покриттів, не містять розчинників та мають високий ступінь утилізації. Водночас технологія нанесення таких покриттів супроводжується значним енергоспоживанням, особливо на етапі термічного затвердіння, що знижує загальну ефективність технологічного процесу.

Крім того, важливим етапом підготовки до нанесення ПЛМ є хімічна обробка поверхні металевих виробів, яка супроводжується утворенням гальванічних відходів, що містять токсичні компоненти: важкі метали, кислоти, луги та інші шкідливі речовини. Накопичення та утилізація таких відходів становить серйозну екологічну проблему, оскільки їх неправильне зберігання може призвести до забруднення ґрунтів, водних ресурсів та атмосфери. Умови посилення екологічного законодавства вимагають пошуку нових рішень, які б одночасно забезпечували зменшення техногенного навантаження та зниження витрат на утилізацію.

Особливої актуальності набуває розроблення низькотемпературних покриттів на основі ПЛМ, що поєднують високі експлуатаційні характеристики, привабливий зовнішній вигляд та значно менші енергетичні витрати на затвердіння. Однак більшість існуючих низькотемпературних систем мають обмежені фізико-механічні властивості, що потребує вдосконалення рецептурного складу ПЛМ.

Одним із напрямків підвищення ефективності та екологічності в технології отримання покриттів на основі ПЛМ є виявлення взаємодій між компонентами

полімерної композиції залежно від хімічної будови плівкоутворювача, природи неорганічного наповнювача та типу модифікуючої добавки із врахуванням специфіки індивідуального впливу і механізму структуроутворюючої дії кожного компоненту на властивості полімерних систем. Це дозволить встановити підходи до обґрунтованого вибору та систематизації інгредієнтів різної хімічної природи і функціонального призначення в складі порошкових лакофарбових матеріалів, здатних забезпечувати умови для регулювання і прогнозування заданих властивостей покриттів на їх основі.

Крім того, можливе використання гальванічних відходів як вторинної сировини, зокрема у ролі пігментів, наповнювачів або модифікаторів рецептур ПЛМ, дозволить не лише знизити негативний вплив на довкілля, а й зменшити витрати на первинні компоненти лакофарбової продукції.

Таким чином, актуальним є комплексне дослідження та науково-технічне обґрунтування в створенні ефективних ресурсозберігаючих покриттів на основі порошкових лакофарбових матеріалів із залученням побічних продуктів феритизаційної очистки при їх виготовленні з метою зниження екологічного навантаження та енергоспоживання під час їх отримання при забезпечення заданих фізико-механічних та експлуатаційних властивостей матеріалу. Вирішенню цих питань присвячується дисертаційна робота, актуальність якої визначається наведеним обґрунтуванням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тема дисертаційної роботи відповідає науковому напрямку кафедри технології будівельних конструкцій і виробів Київського національного університету будівництва і архітектури. Робота виконана згідно з пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки, визначеними в Законі України від 11 липня 2001 року №2623 – III «Про пріоритетні напрямки розвитку науки і техніки» (напрямок №6 «Новітні технології та ресурсозберігаючі технології в енергетиці, промисловості та агропромисловому комплексі»).

Мета роботи і задачі досліджень. Метою дисертаційної роботи є розробка рецептури порошкових лакофарбових матеріалів при залученні побічних продуктів феритизаційної очистки та отриманні ресурсозберігаючих покриттів

на їх основі з регульованими фізико-механічними та експлуатаційними властивостями.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити **наступні задачі:**

- дослідити вплив плівкоутворювачів різного хімічного складу на процеси формування структури модельних систем;
- виявити участь кислотного числа та молекулярної маси плівкоутворювача у формуванні реологічних та експлуатаційних властивостей модельних систем;
- виявити кінетичні закономірності тверднення полімерної матриці за участю плівкоутворювачів різної природи;
- встановити закономірності впливу відходів феритизаційної очистки різного хімічного складу на процеси формування структури та властивостей полімерної композиції;
- провести оптимізацію складів порошкових лакофарбових матеріалів в напрямку отримання високих фізико-механічних властивостей та високої корозійної стійкості покриття;
- визначити ефективність використання хімічних добавок реологічної дії та каталізаторів тверднення в регулюванні властивостей полімерної композиції;
- дослідити фізико-механічні характеристики і корозійну стійкість покриттів на основі модифікованих порошкових лакофарбових матеріалів;
- провести в промислових умовах апробацію розроблених порошкових лакофарбових матеріалів та визначити їх техніко-економічну ефективність.

Об'єктом досліджень є процес направленого формування структури і властивостей порошкового лакофарбового матеріалу з використанням плівкоутворювачів, затверджувачів та побічних продуктів феритизаційної очистки різного хімічного складу в присутності хімічних добавок різної природи основної діючої речовини.

Предметом досліджень є порошкові лакофарбові матеріали для захисту будівельних виробів та конструкцій від корозії.

Методи досліджень. Експериментальні результати отримано із застосуванням комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу: скануючої електронної мікроскопії (SEM), енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS), електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS). Визначення фізико-механічних властивостей (адгезія, міцність до дії зворотного удару, блиск, міцність на згин, міцність на витягування) та корозійної стійкості здійснювалось за стандартними методиками згідно з чинними нормативами. Розрахунки та оптимізацію складів порошкових лакофарбових матеріалів проведено із застосуванням експериментально-статистичних методів планування експерименту.

Наукова новизна одержаних результатів:

- Теоретично обґрунтовано та експериментально доведено можливість інтенсифікації процесів формування структурою порошкових лакофарбових матеріалів, що забезпечує отримання ресурсозберігаючих покриттів на їх основі з покращеними експлуатаційними та спеціальними властивостями за рахунок системного поєднання плівкоутворювача, затверджувача, відходів феритизаційної очистки та модифікуючих добавок з врахуванням специфіки індивідуального впливу і механізму структуроутворюючої дії кожного компоненту на властивості полімерних систем.
- Розкрито особливості процесів структуроутворення модельних систем за участю карбоксильовмісних плівкоутворювачів та епоксидних затверджувачів різного хімічного складу і виявлено позитивний ефект при зменшенні молекулярної маси та збільшення кислотного числа поліефіру, який проявляється в ефективному зшиванні полімерної сітки при зменшенні режиму її твердіння та забезпеченні високого бар'єрного захисту систем.
- Встановлено можливість утилізації відходів феритизаційної очистки в поліефірній композиції за рахунок ефективного ущільнення структури полімерної матриці з формуванням координаційних зв'язків карбоксильних груп з катіонами феритів (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}), що визначає збільшення ємнісного опору системи при дії електроліту та сприяє додатковому утворенню пасивних оксидних шарів на металевій підкладці;

- Виявлено закономірності ефективного використання каталізаторів твердіння та добавок реологічної дії в порошкових лакофарбових матеріалах і показано підвищення ефективності дії комплексної добавки у вигляді етиленбістереаміду та четвертинних фосфонієвих солей за рахунок зниження поверхневого натягу під час полімеризації системи та пришвидшенню реакцій зшивання під час перехідних станів у реакціях між функціональними групами полімеру та затверджувача, що сприяє утворенню щільної структури з меншою кількістю дефектів (мікротріщин, пор) полімерної матриці з підвищенням бар'єрних властивостей покриттів на їх основі.

Практичне значення одержаних результатів:

- розроблено та оптимізовано склади порошкових лакофарбових матеріалів із використанням побічних продуктів феритизаційної очистки, які забезпечують отримання ресурсозберігаючих покриттів з регульованими реологічними й експлуатаційними властивостями при зниженій температурі затвердіння до 140 °C;

- запропоновано використання феритних відходів гальванічного виробництва у вигляді $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ та $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ як функціональних наповнювачів у порошкових лакофарбових матеріалах, що дозволяє переробляти токсичні відходи, зменшуючи екологічне навантаження, знижуючи витрати на сировину та підвищуючи щільність і корозійну стійкість покриттів на їх основі;

- отримано покриття на основі порошкових лакофарбових матеріалів, які згідно категорій атмосферної корозійної агресивності відповідають класу C4 із забезпеченням високого класу довговічності (H) від 15 до 25 років, характеризуються міцністю до дії зворотного удару ≥ 90 см/кг, міцністю на згин навколо циліндричного стрижня ≤ 5 мм, твердістю – 4H, адгезією методом решітчастого надрізу класу 0, що робить їх придатними для захисту металевих виробів і конструкцій у промислових і морських умовах.

- проведено випуск дослідно-промислової партії порошкової фарби на ТОВ «Лаковер», на її основі отримано покриття для захисту модульних укриттів на підприємстві ТОВ «Сіверспорт», а також експериментально підтверджено технічні та економічні переваги розроблених покриттів порівняно з традиційними.

Особистий внесок здобувача: Полягає в дослідженні процесів формування структури і фізико-механічних властивостей порошкового лакофарбового матеріалу на основі плівкоутворювачів та зшиваючих агентів різного хімічного складу в присутності побічних продуктів феритизаційної очистки різного типу та модифікаторів, оптимізація їх складів.

Постановка задач у частині досліджень оптимізації складу порошкових лакофарбових матеріалів з використанням плівкоутворювачів зміненого компонентного складу та феритних відходів, проведення експериментів щодо впливу зазначених компонентів на структуру та захисні властивості покриттів, обробка й аналіз отриманих результатів, а також теоретичні узагальнення, підготовка доповідей та публікацій здійснювалися під керівництвом к.т.н., доц. О.В. Ластівки.

Публікації: Основні положення й результати досліджень опубліковано у 11 наукових працях: з них 8 статей в наукових фахових виданнях, 2 тези доповідей в збірках матеріалів конференцій та отримано 1 патент України на винахід.

Структура та обсяг роботи: Дисертація включає список публікацій здобувача, зміст, перелік умовних позначень, вступ, п'ять основних розділів з висновками, загальні висновки до роботи, список використаних джерел який містить 191 найменування, додатки. Загальний обсяг дисертації становить 165 сторінок, основний її зміст викладений на сторінках. Всього в дисертації 18 таблиць та 43 рисунка.

РОЗДІЛ 1. СТАН НАУКОВОЇ РОЗРОБКИ ТЕМИ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ДОСЛІДЖЕНЬ

1.1. Порошкові лакофарбові матеріали: переваги та недоліки рецептурного складу.

На сьогоднішній день найбільш розповсюдженим способом захисту металевих виробів та конструкцій є нанесення на їх поверхню рідких лакофарбових матеріалів на органічній основі [1]. Головним недоліком рідких лакофарбових матеріалів традиційних для ринку України є вміст у їхньому складі розчинників до 40 %, що призводить до їх емісії при виробництві та нанесенні, а також забрудненні навколишнього середовища. При цьому, на сьогодні екологічні аспекти виробництва і використання лакофарбових матеріалів, особливо стосовно вмісту летких органічних сполук (ЛОС), важких металів та інших шкідливих речовин, набувають першочергового значення в зв'язку з необхідністю дотриманням вимог Директиви 1999/13/ЄС та Директиви 2004/42/ЄС, якими суворо регламентується вміст ЛОС у лакофарбових матеріалах залежно від виду та сфери застосування [2, 3].

Звідси перспективним лакофарбовим матеріалом для зменшення негативного впливу на навколишнє середовище є застосування порошкових фарб [4]. Їх висока перспективність пояснюється їх екологічною повноцінністю і привабливістю з точки зору законодавчої жорсткості охорони навколишнього середовища по скороченню викидів ЛОС, а також високою їх ефективністю, яка пов'язана з можливістю отримувати при одношаровому нанесенні високоякісні декоративно-захисні покриття з високими корозійною і хімічною стійкістю.

Застосування декоративно-захисних покриттів на основі порошкових фарб має ряд переваг в порівнянні з фарбами на основі рідких систем: порошкові фарби постачаються на будівельні заводи вже в повністю готовому вигляді, вони не потребують підготовки, перемішування, розмішування та регулювання

в'язкості [5], легко забезпечується утилізація та рециклінг порошкових фарб, тим самим збільшується економічність виробництва. Знижуються енерговитрати на виробництво покриттів у зв'язку з відсутністю розчинників (не потребується додаткове очисне та вентиляційне обладнання повітря, зменшення енергозатрат). Обумовлюється можливість повної автоматизації виробництва, що дає змогу зменшити кількість робочого персоналу та виробничих площ, а також збільшити виробничі потужності. Разом з тим, очевидно, що за відносно короткий період свого розвитку сучасні порошкові лакофарбові матеріали не вичерпали всі можливості вдосконалення рецептур при забезпеченні високих експлуатаційних властивостей та корозійної стійкості покриттів на їх основі [6].

Перші виготовлені покриття основі порошкових фарб були створені на основі термопластичних полімерів, які плавляться при температурі і застигають при охолодженні [7]. Кілька факторів, таких як відносно прості методи виробництва та нанесення, відсутність складних механізмів затвердіння, сировинні матеріали, які у багатьох випадках відносяться до пластмасових полімерів, задовільні властивості для різноманітних застосувань та інше, сприяли популярності цих покриттів на ринку вже невдовзі після їхнього виникнення на початку 1950-х років.

Полівінілхлорид є одним з найбільш дешевих вінілових полімерів, які виробляються на промисловому рівні з можливістю отримання термопластичних покриттів на його основі. Полівінілхлорид (ПВХ) за своєю природою є крихким полімером, але гнучкість матеріалу можна легко корегувати, використовуючи відповідну кількість пластифікатора. Полімеризація вінілхлориду в полівінілхлорид чи його кополімеризація з різними сумішами проводиться за механізмом вільних радикалів. Більшість смол ПВХ для отримання термопластичних покриттів виробляються емульсійною або суспензійною полімеризацією вінілхлориду у водяній системі з додаванням емульгатора чи стабілізатора суспензії.

Покриття на основі ПВХ пропонують багато переваг порівняно з іншими термопластичними матеріалами. Ці покриття характеризуються високою стійкістю до розчинників, а також стійкістю до води і кислот. Вони володіють відмінною ударостійкістю та стійкістю до сольового туману.

Тим не менше, існує і ряд недоліків, такі як висока температура плавлення, низький рівень пігментації, погана стійкість до розчинників та погана адгезія до металевих поверхонь покриттів на його основі, що зумовлює до використання ґрунтувального шару.

Іншим представником вінілових полімерів, що проявляє досить високу стійкість покриття до впливу агресивних середовищ, є полівініліденфторид (ПВДФ). Покриття на його основі характеризується низьким тертям та поглинанням бруду, відміною гнучкістю, а також високою атмосферостійкістю [8]. ПВДФ полімер може бути також стійким до атак більшості хімічних речовин, таких як кислоти, луги, сильні окислювачі тощо, а також не розчинний у традиційних розчинниках, що застосовуються в промисловості покриттів [9]. Лише деякі високополярні розчинники можуть частково розм'якшити поверхню полімерної плівки. Єдиними хімічними речовинами, які можуть пошкодити поверхню плівок ПВДФ, є сірчана кислота та сильні первинні аміни.

Забезпечення високих експлуатаційних властивостей покриття може бути пов'язано із наявністю просторово-симетричної структури у повторюваній одиниці полівініліденфториду ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$) в якій атоми вуглецю та фтору створюють високу поляризацію зв'язку фтору-вуглецю, що оптимізує сили перехресного зв'язку в ланцюзі полімеру та створює низьку поверхневу енергію ПВДФ [10]. Проте, основним недоліком є висока в'язкість плавлення полімеру, що провокує утворення щілин під час нанесення тонких плівок на металеву поверхню з отримання нерегульованого контакту покриття по поверхні субстрату та відповідним погіршенням фізико-механічних властивостей матеріалу [11]. Крім того їх використання зумовлює до збільшення витрат на енергію та необхідність додаткових капіталовкладень в обладнання за рахунок високій температурі їх плавлення при отриманні покриттів, що підвищує загальну вартість виробничого процесу.

Відкриття нових координаційних каталізаторів для полімеризації призвело до розробки нового полімерів – поліолефінів. Цей винахід не лише суттєво вплинув на комерційний ринок, але також значно сприяв розвитку науки про полімери.

З використанням координаційних каталізаторів, або так званих

каталізаторів Ціглера-Натта, на промисловому рівні почали виробляти поліпропілен та поліетилен низького тиску, які є також перспективним полімерами для виготовлення термопластичних покриттів. Будучи неполярними, високомолекулярними кристалічними полімерами, вони володіють унікальним балансом міцності, хімічної та розчинникової стійкості. Однак їх застосування провокує суттєве зниження контакту з поверхнею субстрату, що негативно впливає на довговічність отриманих термопластичних покриттів на їх [12].

Термопластичні порошкові покриття на основі нейлону представляють собою тип термопластичних порошкових покриттів, які виготовляються з поліамідних смол, таких як нейлон-11 та нейлон-12 [13]. Ці покриття мають декілька унікальних властивостей, що роблять їх популярними в різних застосуваннях. Порошкові покриття на основі нейлону володіють високою міцністю і стійкістю до зношування, що робить їх відмінними для захисту поверхонь від механічного впливу та тертя. Також ці покриття виявляють високу ударостійкість, навіть при низьких температурах, що робить їх ефективними в холодних умовах. Покриття на основі нейлону володіють високою стійкістю до багатьох розчинників та хімічних речовин, що розширює їхні можливості в різних середовищах, також володіють хорошою термічною ізоляцією, що може бути важливою у деяких застосуваннях.

Загалом, порошкові покриття на основі нейлону знаходять своє використання в різноманітних галузях, таких як автомобільна промисловість, промислова обробка металу, будівництво та інші, завдяки їхнім унікальним фізичним і хімічним властивостям. Однак, одним з основних недоліків термопластичних покриттів є необхідність застосування високих температур (які часто перевищують 200°C , а інколи навіть досягають 300°C) для їх плавлення з сформуванням гладкого покриття, що вимагає високих енергозатрат на їх отримання. При цьому це обмежує можливість їх використання на субстратах, які не можуть витримувати такі температури без деформації чи втрати властивостей. Як приклад, деревина та деякі композити можуть піддаватися термічним пошкодженням при таких температурах, можуть виникати термічні напруги, що призводить до потенційних пошкоджень субстрату або самого покриття.

Проблеми, властиві покриттям на основі термопластичних плівкоутворювачах успішно подолані завдяки термореактивними, які дуже швидко завоювали найбільшу частку ринку [14].

Перші термореактивні покриття з'явилися на ринку у кінці 50-х років [15], які являли собою прості фізично сухі суміші епоксидних смол, затверджувачів і пігментів. Наразі частка ринку порошкових фарб порівняно з іншими видами матеріалів для покриття поки що не є великою. Однак в порівняно зрілій галузі, такій як індустрія фарб, порошкові фарби входять до числа небагатьох, які продовжують відзначатися значним річним зростанням обсягів.

При процесі тверднення термореактивних покриттів проходить реакція зшивання системи за допомогою каталізаторів, що дає змогу використання полімерів з меншою молекулярною масою [16]. Це в свою чергу сприяє ефективній диспергації пігментів та наповнювачів з високим їх вмістом в складі полімерної матриці при отриманні високоякісного лакофарбового покриття. Також термореактивні покриття мають досить високі фізико-механічні характеристики та хімічну стійкість покриття, що обумовлені ефективним зшиванням плівки покриття [17].

В загальному, термореактивні полімерні композиції можуть включати п'ять основних складових, а саме: плівкоутворювач, затверджувач, наповнювач, пігмент та добавки.

Плівкоутворювач (смоли) є основою композиційного матеріалу, що визначає важливі властивості, таких як температуру плавлення та затвердіння, в'язкість, реактивність і хімічну стійкість. Найпоширеніші смоли які використовуються для термореактивних порошкових покриттів - це поліефіри, акрилати, епоксиди, поліуретани та їх комбінації.

Епоксидні смоли є одними з найбільш поширених для внутрішнього використання. Основними перевагами термореактивних епоксидних систем є відмінна стійкість до хімічних речовин та розчинників у поєднанні з високою водостійкістю [18]. Наявність вільних ОН груп, рівномірно розподілених в ланцюзі полімеру, сприяє отримання високої адгезії до металевих поверхонь при забезпеченні високої корозійної стійкості.

Перші спроби розробки системи епоксидних термореактивних фарб з

використанням затверджувача у вигляді діціандіаміду (DICY) на основі методів сухого змішування, таких як кулькове подрібнення, не були комерційно прийнятними, оскільки отримані покриття мали низький блиск та їм бракувало гладкості та хорошого вигляду, особливо з вищими, ніж мінімальні, рівнями пігментів та наповнювачів. Ці проблеми були подолані, коли епоксидні системи оброблялися методом плавлення, наприклад, екструзією. Однак цим системам був притаманний занадто повільний режим затвердіння, вимагаючи 15–30 хв при 200°C для досягнення повних властивостей [19].

Одним серйозним недоліком термореактивних покриттів на основі епоксиду/DICY є їхня чутливість до впливу ультрафіолетового (УФ) світла, що обмежело їх використання в якості захисних покриттів ззовні. При довготривалій дії променями ультрафіолетового світла на епоксидне порошкове покриття рівень блиску знижується на 90%, натомість термореактивні порошкові покриття на основі поліефіру, поліуретану та акрилу зберігають 98% блиску від початкового значення [20].

Спроби подолати ці проблеми призвели до появи систем на основі поліестеру/меламіну, які були представлені компаніями Scado BV та UCB в Нідерландах та Бельгії [21]. Було виявлено, що порошкові покриття з хорошими декоративними властивостями та підвищеною стійкістю до дії УФ променів можна отримати шляхом гарячого розплавлення карбоксилфункціональних поліестерних смол і епоксидних сполук у вигляді смол бісфенолу А (гібриди поліестер/епоксиду) або тригліцидилізоціанурату (системи TGIC). Невдовзі після цього, в Німеччині компанією VP-Landshut була використана система порошкового покриття, яка має стійкість до атмосферних впливів [22].

У той же час Bayer AG та BASF AG в Німеччині пропонували термореактивні акрилові покриття на ринку. Хоча пізніше спроби комерціалізації акрилових систем не вдалося в Європі та США, вони були широко прийняті в Японії для використання на вулиці.

Термореактивні покриття на основі акрилових смол доступні в Європі, Сполучених Штатах та Японії з початку 70-х років, але до недавнього часу не досягли значного комерційного успіху. Більшість прозорих акрилових термореактивних покриттів отримано на основі гліцидилових метакрилових

смолах (GMA), які зшиваються додекандіоїною кислотою або полікислотно-ангідридним полімером [23, 24]. Прозорі покриття на основі GMA забезпечують високу зовнішню стійкість, що підтверджує їхню популярність у автомобільному секторі. При цьому забарвлені порошки на основі GM смол не знайшли широкого застосування на ринках, крім автомобільного [25, 26], що додатково пов'язано з досить низькою ударостійкістю в порівнянні з епоксидними порошковими покриттями [27].

Подальший розвиток систем термореактивних покриттів супроводжувався вдосконаленням обладнання для їх виробництва та нанесення. Хоча метод термічного екструзійного формування, "позичений" від пластикової промисловості, залишається практично єдиним процесом, який використовується для виробництва порошкових фарб, сучасні заводи зазнають значних змін і дуже часто використовують концепцію неперервного виробництва порошкових фарб [28].

Різні системи термореактивних покриттів, які були розроблені протягом останніх 40 років, використовують більшість полімерів, що використовуються в традиційних розчинниковмісних покриттях. Водночас постійний ріст ринку значно знизив витрати на виробництво. Разом із стрімким зростанням цін на розчинники після "нафтового шоку" призвело до того, що ціни на порошкові покриття стали співвставні з цінами на рідкі покриття [29, 30]. Таким чином, термореактивні покриття в наш час стали не лише як екологічно чисті системи, але й як матеріали, які можуть успішно конкурувати за ціною з розчинниковмісними та водними покриттями.

Вид термореактивних покриттів під назвою "гібриди", який отримано наступним, являє собою один із основних класів термореактивних покриттів для внутрішніх робіт та є комбінацією епоксидних та кислотно-функціональних поліефірних смол [31]. Як відомо, епоксидні смоли, зшиті ангідридами, мають хороші властивості, але так і не здобули високого ступеня комерційного прийняття. Більшість ангідридів подразнюють дихальні шляхи та складні для використання. Крім того, вони гігроскопічні, а реактивність порошоків покриття, зшитих ангідридами, залежить від умов зберігання, в тому числі від вологості навколишнього середовища та ступеня перетворення ангідриду на кислоту.

Серед плюсів, покриття, зшите ангідридами, має високу термічну стійкість та хорошу стійкість кольору, на відміну від більшості покриттів, зшитих амінами, які можуть змінювати колір під впливом температури або зовнішнього освітлення. Тому в дослідницьких закладах виробників поліефірних смол було розпочато програми з розроблення смол, які б зберегли бажані характеристики ангідридів, але усунули їх негативні ефекти [32]. Ця робота призвела до розроблення кислотно-функціональних, досить лінійних, насичених поліефірних смол, спеціально призначених для зшивання епоксидних смол на основі бісфенолу А. Початкові смоли мали кількість кислоти 70–80 (діапазон еквівалентної ваги 700–800), тому їх використовували у співвідношенні 50:50 з епоксидними смолами типу “3”. Оскільки поліефірні смоли менш вартісні, ніж епоксидні смоли, подальшим розвитком стали поліефірні смоли з вищою еквівалентною вагою, які використовуються в стехіометричному співвідношенні 60:40 та навіть 70:30 з епоксидними смолами.

Стійкість до перепікання гібридних систем (стійкість до зміни кольору після довготривалого витримування в процесі полімеризації) та стійкість до втрати кольору під впливом сонячного світла є вищою. Оскільки гібридні термореактивні покриття мають загально меншу щільність зв'язків, ніж прямі епоксидні, гібридні покриття менш стійкі до розчинників та мають меншу твердість. Вони також трохи менш стійкі до солі та корозії. Поліефірні смоли, маючи більшу в'язкість при плавленні, ніж епоксидні смоли, призводять до того, що гібриди мають більше "апельсинової шкіри" ніж покриття на основі епоксиду, особливо при вищих співвідношеннях поліефір–епоксид.

Швидкість реакції між карбоксильними групами поліефіру та епоксидними групами епоксидної смоли, як правило, досить повільна і вимагає каталізатора для отримання практичного часу випікання. Каталізатори часто змішуються з поліефірною смолою виробником смоли. Ідеальний каталізатор має виявляти хорошу реактивність при потрібній температурі випікання, наприклад, 150–180°C, та забезпечувати хороший рівень текучості та стабільність [33].

Гібридні покриття на основі епоксиду-поліефіру забезпечують краще збереження глянцею при дії УФ, але загалом не рекомендуються для зовнішніх застосувань. В основному, області застосування гібридних покриттів такі ж, як і

для порошкових покриттів на основі епоксиду.

Останнім видом термореактивних покриттів є поліефірні порошкові лакофарбові системи, які поділяються на два класи поліуретанові та поліефірні плікоутворювачі.

Поліуретанові системи базуються на гідроксильних поліефірних смолах, які взаємодіють з ізоціанатами для утворення поліуретану під час термічного затвердіння.

Ізоціанати, які використовуються як затверджувачі у порошкових покриттях на основі гідроксильних поліефірів, можуть бути ароматичними або аліфатичними [34]. Ароматичні ізоціанати, зокрема похідні толуол-діізоціанату, привабливі з економічної точки зору, але мають недолік у втраті стійкості до сонячних променів через окислення ароматичних аміногруп затверджувача внаслідок ультрафіолетового випромінювання.

Для запобігання цьому окисленню ароматичних груп ізоціанатів, що реагують з гідроксильними групами поліефірних смол, використовуються аліфатичні ізоціанати [35]. Комплекс ізофорондіізоціанату (ІФД) з ϵ -капролактамом, що виступає блокуючим агентом, є найпоширенішим затверджувачем для виробництва поліуретанових порошкових покриттів. Покриття, отримані за допомогою цього затверджувача, мають гладку поверхню і високу стійкість до зносу та ультрафіолетового випромінювання [36].

Проте, недоліком є вивільнення капролактаму під час затвердіння, що може спричинити утворення поризованої структури полімерної плівки [37], що є негативним з екологічної точки зору.

Перші порошкові термореактивні системи на основі поліефірного плівкоутворювача та затверджувача у вигляді TGIC були розроблені в Європі на початку 70-х років. Кислотно-функціональні поліефірні смоли, які використовуються в термореактивних покриттях, що затверджуються TGIC, схожі на ті, що використовуються в гібридних системах епоксиду-поліестеру. Однак смоли для затвердження TGIC мають вищий еквівалентний ваговий показник, зазвичай в діапазоні 1600–1900, та менший ступінь функціональності. Таким чином, більшість смол використовується в співвідношенні 93:7 смоли до TGIC. Кислотно-функціональні смоли зазвичай виробляються двоетапним

процесом: реакцією надлишку поліолу та дібазичних кислот, за якою слідує естерифікація гідроксильно-закінченої смоли за допомогою дібазичних кислот або ангідридів. Ця технологія забезпечила отримання плівкоутворювача, де функціональні групи знаходяться на кінці молекули, а не випадково по всьому ланцюжку полімеру. Відмінна довговічність покриттів на основі поліефірних смол затверджених TGIC, в основному є результатом неароматичної структури TGIC у порівнянні з бісфенолом А, що використовується в епоксидних смолах, що базуються на поліестері-епоксиді [38].

Загалом, порошкові лакофарбові матеріали, що базуються на системі поліефірного плівкоутворювача / TGIC, відрізняються відмінною твердістю, стійкістю до ударів та зносу, а також стійкістю до ультрафіолетового випромінювання. Адгезійні властивості системи TGIC також є високими, що не потребує додаткового використання ґрунтів. Однак основними недоліками цієї системи є токсичність TGIC, яка може спричиняти подразнення дихальних шляхів та слизових оболонок [39].

Термореактивні покриття, затверджені TGIC, здобули значну частку ринку в Європі та Північній Америці в сегменті стійких матеріалів до впливу зовнішнього середовища. Багато будівель, які були покриті даними порошковими покриттями у різних місцях Європи з початку 70-х років і пізніше, все ще знаходяться у хорошому стані, мають мінімальні ознаки корозії та добре зберігають блиск та колір. Протягом останніх 10 років виникли деякі обурення з приводу питань здоров'я та безпеки, пов'язаних із TGIC, особливо щодо мутагенних характеристик [40]. У Європі Європейський союз вирішив, що символ Т (токсичний) разом з відповідною фазою ризику «R46» [41], що стосується речовин, які вважаються спричинюючими спадкове генетичне пошкодження, повинен бути використаний при маркуванні будь-якого продукту, що містить TGIC. Ця вимога набула чинності у червні 1998 року і призвела до заміни TGIC в продуктах виробників порошку. З того часу частка ринку порошкових покриттів на основі поліестеру, затверджених TGIC, значно зменшилася в Європі та в основному була замінена порошковими покриттями з використання затверджувачів у вигляді дигліцидильного терефталату та тригліцидильного тримелітату, а також триз (β-метилгліцидил) ізоціанурату, [42,

43].

Одними з найбільш ефективних замінників TGIC є затверджувач у вигляді гідроксиалкіламідів (НАА), який реагує з кислотнo-функціональними поліефірними смолами шляхом естерифікації та видалення води [44, 45]. Токсикологічний профіль цього затверджувача є безпечним, і він не підпадає під положення жодних чинних норм з питань охорони здоров'я та безпеки або середовища. Показано, що вуглецеві зв'язки сформовані НАА та поліефірними смолами забезпечують в основному ті ж характеристики, що й зв'язки на базі TGIC-поліефір [46]. Термореактивні покриття на основі НАА мають досить хорошу гнучкість та стійкість до ударів разом з високою хімічною та механічною стійкістю [47].

В загальному, вищевказані покриття на основі термореактивних плівкоутворювачів широко використовуються в багатьох галузях промисловості завдяки їх екологічності, способу нанесення та високим експлуатаційним характеристикам, і технологія розвивається швидкими темпами. Однак, їх застосування є негативним з точки зору енергозбереження за рахунок високої температури їх плавлення та тривалого часу затвердіння, що призводить до високого споживання енергії [48, 49].

В загальному, процес тверднення термореактивних покриттів поділяється на чотири етапи: плавлення, розтікання, гелеутворення та затвердіння [50, 51]. При чому затвердіння повинно проводитися при заданій температурі для ефективного проходження реакції між компонентами полімерної матриці з отриманням заданих властивостей покриттів. Загальна температура затвердіння покриттів на основі термореактивних композицій знаходиться в межах від 180°C до 200°C. Згідно з термодинамічним механізмом реакції, лише коли енергія молекулярного зіткнення досягає енергії активації реакції, хімічна реакція може відбутися [52]. Енергія молекулярного зіткнення зростає з підвищенням температури, тому підвищення температури або зниження енергії активації реакції є ефективними способами прискорення реакції.

В свою чергу, зменшення температура затвердіння термореактивних покриттів до рівня 160°C сприяє покращенню ресурсозбереження на 10 % при отриманні готового продукту, проте негативно впливає на якість і довговічність

покриттів. Звідси дослідження низькотемпературного затвердіння покриттів має велике значення для збереження енергії та зниження витрат із можливим розширенням сфер їх застосування [53].

У традиційних технологіях термореактивних покриттів, таких як полімеризація або термохімічне затвердіння, потрібні високі температури для забезпечення бажаних властивостей покриттів. Проте, з огляду на екологічні та економічні вимоги, розробка матеріалів, які можуть затверджуватись при знижених температурах, є важливим напрямком досліджень.

Низькотемпературне затвердіння термореактивних покриттів відкриває нові перспективи для екологічно чистих та енергоефективних технологій у покриттєвій промисловості. Підвищення реакційної здатності смол і затверджувачів, а також правильний вибір наповнювачів, пігментів та модифікуючих добавок є важливими факторами для досягнення цієї мети.

Прогнозується, що низькотемпературне затвердіння термореактивних покриттів можна досягти шляхом підвищення реакційної здатності смоли та затверджувача при виборі оптимального наповнювача, пігментів та модифікуючих добавок, які також можуть вплинути на реакційну здатність полімерної матриці. Як приклад, автором показано, що наявність додаткових ОН груп в ланцюгу полімеру сприяє пришвидшенню проходженню реакції між плівкоутворювачем та затверджувачем [54]. У випадку затверджувачів, додаткова наявність в ланцюгу полімеру ініціаторів полімеризації може також частково знизити температуру, необхідну для активації процесу затвердіння [55].

Використання наповнювачі та пігменти може впливати на реакційну здатність порошкових покриттів. Додавання різних наповнювачів може змінити механізм затвердіння покриття. Як приклад, додавання наночастинок кремнезему сприяє прискоренню реакцію полімеризації епоксидних системах [56], оскільки вони можуть збільшувати активну поверхню смол і затверджувачів, що дозволяє знижувати температуру активації реакцій.

Наповнювачі та пігменти можуть бути модифіковані, щоб полегшити або прискорити реакції, які відбуваються під час затвердіння покриттів. Це може бути досягнуто шляхом хімічної модифікації поверхні наповнювачів або використання спеціальних пігментів, що сприяють покращеній взаємодії з

полімерною матрицею.

Модифікуючі добавки можуть значно впливати на кінетику процесів затверднення при низьких температурах. Це дозволяє створити рівномірніші покриття при нижчих температурах. Модифікації можуть допомогти досягти потрібної жорсткості, гнучкості або стійкості покриттів навіть при низькотемпературному затвердінні. Модифікатори можуть змінювати енергетичні бар'єри для реакцій, що дозволяє здійснювати затвердіння при нижчих температурах.

Крім того, технології, що дозволяють здійснювати затвердіння при нижчих температурах, допомагають значно знизити витрати енергії, оскільки для полімеризації покриття не потрібно підтримувати високі температури. Низькотемпературне затвердіння може зменшити термічне навантаження на підкладки, що особливо важливо для покриття які наносяться на термочутливих поверхнях, таких як дерев'яні чи композитні основи. Зниження температури полімеризації дозволяє зменшити викиди вуглекислого газу та інших забруднювачів, що пов'язані з високотемпературними процесами.

Таким чином, низькотемпературне затвердіння термореактивних покриттів відкриває нові перспективи для екологічно-чистих та енергоефективних технологій у покриттєвій промисловості. Ефективне використання компонентів полімерної матриці, що дозволяють реалізувати концепцію низькотемпературного затвердіння потребує дослідження закономірностей впливу плівкоутворювачів, затверджувачів, наповнювачів та модифікуючих добавок на властивості отриманих покриттів із врахування синергетичної дії кожного із наведених компонентів для забезпечення стабільності та довговічності отриманих покриттів на їх основі.

1.2. Вплив природи плівкоутворювача на формування структури порошкових композицій.

Існує багато різновидів епоксидних смол, з різними в'язкістю та епоксидним числом, які можна регулювати для отримання необхідних технічних показників смоли і при отриманні низькотемпературних термореактивних покриттів. Смола має хорошу дисперсію пігментів і наповнювача, а також

хороше поєднання з різними затверджувачами, що дозволяє конфігурувати покриття з різними властивостями. Епоксифенольна смола є видом композитної фенольної епоксидної смоли, що містить як компонент бісфенол А. Завдяки хімічній структурі ця смола має високу щільність, стійкість до корозії, добру твердість плівки, стійкість до зносу та інші характеристики, що робить її основною сировиною для низькотемпературних порошкових покриттів [57]. При цьому вибір синтетичної смоли з реактивною епоксидною групою залежить від розміру молекулярної маси смоли та структури смоли, що впливає на її реакційну здатність.

Полімеризація епоксидних мономерів за механізмом відкриття кільця, що базується на напруженні оксиренової групи та кисню, який може взаємодіяти з катіонними затверджувачами [58]. Утворені мережі мають поліефірну структуру. Катіонна полімеризація епоксидів часто проводиться з використанням звичайних кислот Льюїса [59,60,61] таких як комплекси BF_3 . Однак їх потрібно використовувати в умовах контрольованої вологості, оскільки кислоти Льюїса розкладаються у воді. Перший звіт про трифлатилантаноїдів, які є водостійкими кислотами Льюїса, в синтетичних органічних застосуваннях з'явився в 1991 році [62]. Вони стабільні у воді, діють як кислоти Льюїса в каталізаторних процесах і можуть також бути відновлені [63]. Таким чином, трифлати лантаноїдів вважаються екологічно безпечними каталізаторами [64]. Також для епоксидних хімічних складів були запропоновані каталізатори [65, 66, 67], які мають високу активність при необхідних температурах затвердіння, але все ж дозволяють обробку порошкових покриттів при трохи нижчих температурах. Крім того, були розроблені спеціальні сполучні речовини та ко-смоли [68...70], які демонструють набагато швидше зниження в'язкості завдяки включенню кристалічних та гіперрозгалужених структур. У поєднанні з УФ-зшитими структурами [71] цей підхід дозволив отримати порошкові покриття, які можуть бути повністю або частково зшиті випромінюванням при температурах нижче $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однак, УФ-затвердіння часто обмежується плоскими підкладками або підкладками зі простою геометрією. Складні тривимірні об'єкти все ще дуже важко надійно та рівномірно затверджуватись за допомогою УФ-опромінення.

Для низькотемпературного затвердіння запропоновано використовувати гідроксильні поліестери та специфічні полімерні блоковані ізоціанатні затверджувачі [72]. Виявлено, що з підвищенням функціональності гідроксильного поліестеру знижується температура, необхідна для затвердіння. Затверджувачі, засновані на більш реактивних ізоціанатах, таких як ГДІ (гексаметилендіізоціанат) та Desmodur®W (метилен-біс-4-циклогексилдіізоціанат, H12 MDI), продемонстрували кращу здатність до затвердіння при низькій температурі, ніж інші ізоціанати, такі як IPDI (ізофорондіізоціанат). Затверджувачі, сформульовані з більш реактивними ізоціанатами та низькотемпературними блокуючими агентами, продемонстрували активність затвердіння при 150 °C .

Типові підходи до низькотемпературного затвердіння карбоксильних поліестерів зосереджувалися на використанні каталізаторів [73], які прискорюють реакцію між кислотною функціональністю поліестеру та епоксидною функціональністю TGIC (тригліцидилізоціанату). Цей стандартний підхід призводить до того, що порошкові покриття мають зниження плинності зі зменшенням температури затвердіння. Використання більш реактивної полімерної структури та латентного каталізатора в комбінації є суттю винаходу, описаного в статті [74]. Оптимізований продукт посприяв утворення порошкових покриттів, які здатні затверджуватись при 161 °C.

Поліестери/уретани використано для досягнення ідеальних властивостей термостійкого покриття, а саме як високореактивну систему під час умов затверднення та практично неактивну під час виробництва, зберігання та нанесення [75]. Ці властивості досягаються за рахунок заблокованих полімерних ізоціанатних властивостей затверджувачів або реакції відкриття кільця, пов'язаної з використанням затверджувачів на основі уретдіону з гідроксильно-термінованими поліестерами.

Затверджувачі уретдіон є "самоблокованими" через утворення кільцевої структури уретдіону. Групи NCO стають доступними для реакції з гідроксильними поліестерами, коли під час процесу затвердіння досягається температура розкриття кільця уретдіону. Ці продукти зазвичай реагують повільніше і вимагають дещо вищих умов затвердіння, ніж їхні аналоги з ϵ -

капролактамом. Затверджувачі уретдіону не містять ϵ -капролактаму і вважаються невивпромінюючими. Alisure® 4147 є одним із затверджувачів уретдіону, що розповсюджуються в США [76].

Використання попередньо каталізованих поліестерних смол та смол із підвищеною функціональністю покращило реакцію затвердіння для затверджувачів уретдіону в порошкових покриттях [77].

Один із способів підвищення реактивності затверджувачів Primid® (гідроксиалкіламід) полягає у використанні поліестерів з вищою молекулярною масою з аналогічною функціональністю. Збільшення швидкості затвердіння досягається зі збільшенням молекулярної маси поліестерного компонента. Найвища в'язкість поліестеру, відповідає поліестеру з найвищою молекулярною масою. Затвердіння може бути досягнуте за всього 1-2 хвилини при 220-240 ° [78].

Більшість звичайних поліестерів, які затверджуються TGIC, є лінійними карбоксилними поліестерами. Зниження температури тверднення цих порошкових покриттів можливо досягти шляхом введення каталізатора в поліестер, що включає конденсацію карбоксильної групи з поліестера з оксірановою функціональністю TGIC. Однак при зниженні температури запікання до 150 C спостерігаються такі проблеми як, погані механічні характеристики, а також помутніння покриття [79].

Поліестери з гідроксильними числами в діапазоні 107-125 також можуть мати дуже добру реакцію на затвердіння при низьких температурах у поєднанні зі звичайними затверджувачами, такими як полімерний заблокований ізоціанат на основі IPDI [80]. Затверджувачі, заблоковані триазолом, можуть досягати ще нижчих температур затвердіння у поєднанні з поліестерами з високою функціональністю. Ці поліестери були сформульовані для забезпечення особливої стійкості до розчинників, а також загальної хімічної стійкості та стійкості до плям, зберігаючи при цьому хороший зовнішній вигляд.

Крім того, важливим є вибір затверджувача для низькотемпературних покриттів. Поліефірний та аніонний каталітичний компаунд затверджувача може забезпечити швидку реакцію порошкового покриття, що дозволяє використовувати його як затверджувач для епоксидної смоли в

низькотемпературних порошкових покриттях. При цьому пігменти та наповнювачі, що використовуються в порошкових покриттях, повинні бути хімічно інертними та не вступати в хімічні реакції з іншими компонентами під час виробництва та зберігання порошкових покриттів.

Поліестери, які тверднуть при низьких температурах з TGIC, є термореактивними карбоксильними типами з досить високою температурою склування (T_g) не менше 45-50 °C. Звідси зменшення T_g , і в'язкості розплаву поліестеру в першу чергу залежать від вибору мономерів. На першій стадії готується поліестер з гідроксильними кінцями, а на другій стадії гідроксильний поліестер реагує з дікислотою для утворення карбоксильного, кислотного функціонального поліестеру. Отримання високих механічних властивостей та стійкості до утворення накипу забезпечується за рахунок поєднання суміші терефталевої ізофталевої кислот [81].

Отже, підбір компонентного складу плівкоутворювача і затверджувача відіграє ключову роль у формуванні структури полімерних композицій, визначаючи їхні механічні, фізико-хімічні та експлуатаційні властивості. При цьому плівкоутворювач забезпечує утворення однорідної, злагодженої полімерної матриці, яка впливає на щільність, міцність і стійкість кінцевого покриття. Його хімічна природа, молекулярна вага, здатність до зшивання та взаємодії з іншими компонентами композиції безпосередньо впливають на процеси полімеризації, формування зв'язків та мікроструктури матеріалу. Правильний вибір плівкоутворювача та затверджувача може покращити адгезійні властивості, еластичність і опір до зовнішніх впливів, таких як волога, ультрафіолетове випромінювання та хімічні реагенти.

Таким чином, плівкоутворювачі відіграють ключову роль у формуванні структури полімерних композицій, забезпечуючи міцність і стабільність матеріалу. Оптимізація їх складу є критично важливою для досягнення бажаних характеристик полімерної композиції та її довговічності.

1.3. Роль наповнювачів у формуванні властивостей порошкових фарб.

Іншим варіантом пришвидшення структурування термореактивних покриттів є введення наповнювачів, які сприяють міжфазній взаємодії в системі.

Полімерні композиції, які отримано шляхом поєднання органічних полімерів з неорганічними наповнювачами також можуть демонструвати властивості, що перевищують індивідуальні характеристики окремих компонентів. Це дозволяє отримувати покриття з підвищеною міцністю, поліпшеною адгезією та підвищеною стійкістю до різних несприятливих факторів довкілля [82, 83].

Наповнювач є одним з п'яти основних компонентів порошкових лакофарбових матеріалів, які включають плівкоутворювачі, затверджувачі, пігменти і функціональні добавки. Зазвичай наповнювачі представляють собою органічні або неорганічні речовини з високою хімічною стабільністю і виготовляються штучним або природним шляхом, як мінерали [84]. Наповнювачі виконують дві основні функції в полімерній системі: перша полягає в зниженні витрат за рахунок зменшення дозування плівкоутворюючої речовини, яка зазвичай є основною витратною частиною в системі; друга – модифікація функціональних властивостей матеріалу, таких як твердість, блиск, міцність на згин та удар, модуль пружності, проникність, корозійна стійкість [85].

З урахуванням різноманітності мінеральних наповнювачів автором [86] пропонується класифікувати наповнювачі на органічні та неорганічні з додатковою класифікацією відповідно до хімічної групи (таблиця 1.1).

Таблиця 1.1–Класифікація наповнювачів відповідно до хімічної групи.

Хімічна група	Найменування
Неорганічні	
Гідроксиди	$\text{Al}(\text{OH})_3$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$
Оксиди	Скло (волокна, сфери, порожнисті сфери та пластівці), MgO , SiO_2 , Sb_2O_3 , Al_2O_3 та ZnO
Силікати	Тальк, слюда, каолін, воластоніт, монтморилоніт, польовий шпат та азбест
Солі	CaCO_3 , BaSO_4 , CaSO_4 , фосфати
Метали	Бор і сталь

Органічні	
Органічні полімери	Поліамідні, поліефірні, арамідні та полівінілові спиртові волокна
<i>Продовження таблиці 1.1</i>	
Натуральні полімери	Целюлозні волокна, деревне борошно та волокна, льон, бавовна та крохмаль
Карбон, графіт	Вуглецеві волокна, графітові волокна, вуглецеві нанотрубки та сажа

Серед основних параметрів наповнювачів можна виділити найважливіші, які можуть впливати на властивості порошкового покриття, а саме: розмір частинок, що впливає на глянець, гладкість, текстуру та проникнення порошкового покриття; вміст масла, який суттєво впливає на рівномірність і стійкість порошкового покриття; питома вага, що визначає якість та ефективність нанесення порошкового покриття.

Найпоширенішими наповнювачами для виробництва порошкових фарб є мінерали, такі як карбонат кальцію, сульфат барію, гідроксид алюмінію, слюда та воластоніт [87]. Останнім доповненням наповнювачів, що швидко набирає популярність на комерційному ринку, є також наноглини, такі як монтморилоніт і гідротальцит, різноманітні оксиди та нановолокна, такі як одно- або багатостінні вуглецеві нанотрубки

Карбонат кальцію (крейда) широко використовується як наповнювач у полімерних композиційних матеріалах, оскільки він має цінні властивості [88, 89]. Відзначається його висока хімічна чистота, яка не негативно впливає на процеси старіння полімерів, а також висока ступінь білизни, що дозволяє отримувати вироби білого кольору. Крім того, карбонат кальцію має низький показник заломлення, що поліпшує зносостійкість покриття, та його здатність рівномірно розподілятися в полімерній системі. У випадках застосування у системах порошкового покриття, карбонат кальцію успішно використовується в глянцеких та напівглянцеких системах [90].

Дослідження [91] показали, що кальцит у формі стеарату кальцію,

отриманого шляхом осадження стеариновою кислотою, сприяє підвищенню ефективності диспергування системи, запобігаючи агломерації дрібно подрібнених зерен кальциту та підвищує міцність кінцевого покриття. Крім того, стеаринова кислота робить наповнювач гідрофобним, що поліпшує вологостійкість покриття.

Дослідження проведенні авторами [92] показало, що використання карбонату кальцію в полімерних нанокомпозитах, підвищує міцність на згин та корозійну стійкість порошкових систем а також ударостійкість, покращення відбувається за рахунок ущільнення структури порошкового покриття.

Карбонат кальцію також володіє рядом недоліків, серед яких: підвищення крихкості систем при його наповненні; виділення діоксиду вуглецю і утворення розчинних солей при дії кислот; дія ультрафіолетових променів та вологи призводить до висолоутворень, що в свою чергу обмежує його використання тільки у внутрішніх системах.

Сульфат барію, який застосовується як наповнювач у порошкових фарбах, доступний у двох формах: барит, який є його природним виглядом, або Blanc Fixe, який виробляється синтетично. Цей наповнювач представлений у вигляді дрібно подрібненого білого порошку розміром від 3 до 10 мікрон та має чистоту приблизно 96%, що забезпечує його високу дисперсність у порошковій системі [93]. Для створення темних кольорів у порошкових покриттях може використовуватися також сульфат барію низької чистоти, який має світло-коричневий або рожевий відтінок. Загалом, сульфат барію є інертним, нерозчинним і стійким до впливу світла і тепла, а також сприяє покращенню механічних характеристик покриттів.

Blanc Fixe - це мікронізований порошок, абсолютно інертний, з розміром частинок 0,5 до 1 мікрона. Його отримують шляхом реакції карбонату барію з сірчаною кислотою або розчинами сульфатних солей. Цей продукт має чистоту близько 98% і відзначається високою стійкістю до навколишнього середовища і хімічних речовин [94]. Він має вищий показник заломлення (1,64) порівняно з іншими наповнювачами, що надає йому пігментні властивості і дозволяє частково замінити білий пігмент у порошкових покриттях. Однак Blanc Fixe має вищу питому вагу ($\rho = 4,5 \text{ г/см}^3$) порівняно з іншими наповнювачами, що

призводить до збільшення густини порошкових фарб і відповідно, збільшує витрату на 1 м². Крім того, технологія його виготовлення може призвести до збільшення показника маслоємності, що може негативно впливати на якість покриття.

Досить перспективною групою наповнювачів, які можна використовувати в порошкових системах є гідроксиди та силікати [95]. Ці наповнювачі включають гідроксид алюмінію, а також силікати, такі як магнезій (тальк), алюмінієвий (каолін), алюмінієво-калійний (слюда), кальційний (воластоніт) і інші. Вони успішно комбінують в собі переваги щодо морфології, розміру часток, поверхневої активності, заряду часток і реакційної здатності функціональних груп [96]. Одним із найхарактерніших аспектів таких наповнювачів є присутність гідроксильних груп, які можуть мати різну поведінку та хімічну активність, а їхня кількість може бути значною [97]. Гідроксильні групи можуть відігравати ключову роль у взаємодії наповнювачів з термореактивними олігомерами, сприяючи підвищенню експлуатаційних характеристик покриттів, включаючи захист від корозії [98].

Перш за все, введення гідроксиду алюмінію в епоксидні порошкові системи сприяє підвищенню стійкості покриття до миючих засобів і зниженню блиску порошкових покриттів, що відрізняє його від інших наповнювачів. Також авторами [99] в дослідженні вказується на те, що введення гідроксиду алюмінію знижує чутливість поліефірних порошкових покриттів до утворення голчастих отворів і сприяє підвищенню T_g порошку, що може підвищити стабільність системи при зберіганні.

Щодо воластоніту, авторами [100] відзначаються його властивості, такі як стійкість до корозії, поверхнева зносостійкість, і збереження кольору при атмосферних впливах. Автор [101] також порівнює воластоніт з іншими видами наповнювачів і вказує на його унікальні властивості, такі як висока яскравість, висока твердість, помірна маслоємність і підвищена міцність на згин покриття.

Отже, модифікація порошкових лакофарбових систем неорганічними наповнювачами, представляє значну перспективу в підвищенні якості та ефективності покриттів. Завдяки їхнім унікальним властивостям, включаючи високу поверхневу активність, морфологічні особливості, реакційну здатність

функціональних груп та значну кількість гідроксильних груп, ці наповнювачі здатні утворювати міцні хімічні зв'язки з полімерною матрицею. Це забезпечує підвищену адгезію між компонентами, що сприяє створенню однорідних і міцних покриттів. Крім того, такі наповнювачі можуть суттєво покращити стійкість покриттів до зовнішніх факторів, таких як волога, хімічні речовини та корозійні процеси, що робить їх особливо цінними для застосування в умовах агресивних середовищ. Загалом, використання неорганічних наповнювачів у порошкових лакофарбових системах відкриває нові можливості для розробки матеріалів з покращеними експлуатаційними характеристиками та продовженим терміном служби.

В загальному, використання неорганічних наповнювачів у порошкових лакофарбових матеріалах демонструє значний потенціал для створення високоефективних покриттів із покращеними фізико-хімічними властивостями. Однак сучасні вимоги до сталого розвитку та екологічної безпеки спонукають до пошуку альтернативних джерел наповнювачів, які б не лише забезпечували необхідні технічні характеристики, але й сприяли зменшенню екологічного навантаження. У цьому контексті особливу увагу приділено техногенним відходам, які завдяки своїм хімічним і морфологічним властивостям можуть виконувати функції наповнювачів, одночасно вирішуючи проблему утилізації промислових залишків.

Відходи гальванічного виробництва, які містять неорганічні сполуки, такі як оксиди металів або гідроксиди, є перспективним джерелом наповнювачів для порошкових лакофарбових матеріалів. Ці речовини, попри їх токсичність у необробленому вигляді, після відповідної переробки можуть набувати властивостей, порівнянних із традиційними неорганічними наповнювачами, зокрема високої хімічної стабільності та поверхневої активності. Використання таких техногенних матеріалів не лише сприяє зниженню витрат на сировину, але й відкриває нові можливості для створення екологічно орієнтованих покриттів, що відповідають сучасним стандартам ресурсозбереження та зменшення відходів промислового виробництва.

Гальванічне виробництво є одним з найбільших споживачів води, а його відходи – одними із найбільш токсичних і шкідливих [102]. Відходи

виробництва гальваніки можна класифікувати залежно від джерел їх утворення на декілька видів: це відпрацьовані концентровані технологічні розчини, які включають в себе використані електроліти, розчини для видалення покриттів, а також кислі та лужні травильні розчини; також промивні води і гальванічні шлами.

Всі ці відходи гальванічних виробництв є не лише небезпечними, але й мають велику економічну цінність. У багатьох розвинених країнах вони вважаються основним джерелом кольорових металів.

Вивчення гальванічних виробництв у різних галузях показало, що відпрацьовані технологічні розчини, які скидаються на очищення, становлять приблизно 2–5% від загального обсягу стоків, що проходять обробку на місцевих очисних спорудах. Проте вони містять від 45 до 75% загального об'єму забруднень [103].

Гальванічне виробництво належить до найбільш небезпечних промислових технологій, відрізняється шкідливими умовами праці, великою кількістю відходів, значними об'ємами стічних вод, що містять високотоксичні хімічні забруднення. Основними складовими гальваностоків є неорганічні сполуки високої токсичності, обумовленої вмістом важких металів [104]. Понад 40 хімічних елементів відносять до важких металів, серед яких найбільш розповсюдженими забруднювачами є: кобальт (Co), нікель (Ni), свинець (Pb), марганець (Mn), залізо (Fe), хром (Cr), мідь (Cu), цинк (Zn), олово (Sn), кадмій (Cd), ртуть (Hg).

Важкі метали володіють високою міграційною рухомістю та здатністю акумулюватися в живому організмі, в ланцюгах живлення, вмикаються в метаболічний цикл і викликає різноманітні фізіологічні порушення, в тому числі на генетичному рівні [105, 106]. Також іони важких металів вирізняються відмінною розчинністю у воді та можуть утворювати летючі газоподібні та високотоксичні сполуки.

Продукти очистки стічних вод і відпрацьованих концентрованих розчинів – гальванічні шлами, основу яких складають гідроксиди та основні солі важких металів [107]. Гальванічні шлами являють собою суспензії, що виділяються із стічних вод в процесі їх механічної, хімічної та фізико-хімічної очистки. Об'єм

шламів залежить від виду стічних вод і методу очистки. Ущільнений у відстійниках шлам містить від 2 до 5% твердої фази [108, 109]. При локальній очистці стічних вод, особливо при хімічному методі очищення для виділення з неї нерозчинних домішок, кількість шламів, що утворюються може досягати 10 – 40% витрати стічних вод.

Хімічний склад гальванічних шламів дуже різноманітний, що впливає на вибір методу їх обробки. Якщо шлам містить сполуки важких металів, то процеси зневоднення цих осадів інтенсивуються, і витрата реагентів на коагуляцію зменшується.

Гальванічні шлами мають тенденцію до накопичення, що посилює їх небезпеку для людини, оскільки забруднення відбувається по всій біосфері [110]. Щорічно на підприємствах України в результаті процесу реагентної нейтралізації утворюється 10,0 – 12,5 тис. т гальванічних шламів [111].

На Сесії Генеральної Асамблеї ООН [112] зазначено, що утилізація гальванічних шламів відноситься до числа проблем, яка за своєю значимістю і актуальністю сягає безпосередньої утилізації радіоактивних відходів. Відходи гальванічних виробництв є одними з найбільш поширених промислових відходів, які мають значний вплив на навколишнє середовище через наявність токсичних компонентів, таких як важкі метали (нікель, хром, кадмій, цинк тощо). Однак ці відходи можуть бути використані у виробництві фарб, що дозволяє не тільки зменшити їх обсяг, але й створити матеріали з поліпшеними властивостями. Відходи гальванічних процесів можуть бути застосовані як у звичайних, так і в порошкових фарбах, покращуючи їх механічні характеристики та стійкість до агресивних умов.

Основними відходами гальванічних виробництв є шлами, стічні води, осади та залишки розчинників, що містять металеві й органічні компоненти [113]. Гальванічні процеси, такі як гальванопокриття, використовуються для нанесення металевих покриттів на різні поверхні. Протягом цього процесу утворюються залишки, які можуть містити металеві іонні форми, кислоти, луки та органічні сполуки. Найпоширенішими металами, що потрапляють у відходи, є нікель, хром, мідь і цинк, що можуть стати корисними для покращення властивостей фарб, особливо порошкових покриттів.

У звичайних фарбах відходи гальванічних виробництв можуть бути використані для створення добавок, що покращують адгезію, корозійну стійкість і зносостійкість покриттів [114]. Наприклад, використання осадів, що містять нікель або мідь, може покращити електричні та механічні властивості фарб. Вміст важких металів може посилити захисні характеристики покриттів, зокрема в умовах підвищеної вологості або агресивних хімічних середовищ. Важливо, що такі добавки можуть бути використані в спеціалізованих покриттях для автомобільної або електронної промисловості, де підвищена стійкість до корозії та механічних пошкоджень є критично важливою.

Додавання відходів гальванічного виробництва в фарби дозволяє не тільки зменшити витрати на сировину, але й покращити естетичні властивості покриттів, зокрема їх кольорові характеристики та текстуру. Наприклад, у фарбах для декорування можуть використовуватися відходи з хромом для створення металевого блиску або фарб, що мають підвищену стійкість до стирання.

Для очистки стічних вод гальванічних виробництв в основному застосовуються реагентні методи [115], що переводять токсичні речовини в малорозчинні сполуки. Але, реагентному методу притаманний досить серйозний недолік, а саме накопичення значних кількостей твердих відходів у вигляді сумішей гідроокисів і гідрокарбонатів кольорових металів, для зберігання яких необхідно витратити значні кошти [116].

В даний час відомі понад двадцять способів очистки гальванічних відходів від іонів важких металів [117], серед яких, іонообмінний, мембранний, сорбційний, електрохімічний та гальванокоагуляція. Але жоден із зазначених методів самотійно не забезпечує одночасне виконання всіх сучасних вимог: очистки до норм ГДК, особливо за іонами важких металів; повернення 90 – 95% води в оборотний цикл; невисока собівартість очистки; малогабаритність установок; утилізація цінних компонентів. Одним із шляхів виходу з цієї ситуації є удосконалення засобів і методів очистки стічних вод [118].

Одним з напрямків переробки гальванічних шламів є вилуговування іонів важких металів за допомогою сірчаної кислоти [119, 120]. Спосіб дозволяє виділити практично все що містяться в шламах і зробити цей процес економічно

ефективним. До недоліків цього методу можна віднести використання хімічно небезпечної речовини у вигляді сірчаної кислоти. Застосування її в спорудах по переробки гальванічних осадів потребує високих безпечних умов [121].

Ще один спосіб переробки гальванічних шламів [122], згідно з яким шлам гальванічного виробництва змішують з осадом нафтовмісних стічних вод при співвідношенні 1: (0,15 – 1). Отриману суміш випалюють при температурі 1000 – 1200С. Утворену масу подрібнюють і вилуговують сірчаною кислотою. Однак недоліком цього способу є процес випалу при високих температурах що призводить до сублімації таких металів як кадмій цинк і т.д..

Спосіб переробки, що включає випал, вилуговування сірчаною кислотою, фільтрацію розчину і вилучення з розчину кольорових металів [123] забезпечує перехід оксидів кальцію і інших близьких до нього компонентів в нерозчинні в сірчаній кислоті сполук. Однак цей спосіб є досить складним з практичної точки зору за рахунок великої кількості операцій.

В зв'язку з тим що відомі методи вилучення цінних компонентів з гідроксидних гальванічних шламів є досить неефективними в економічному та екологічному плані, основними напрямками вирішення цієї проблеми є застосування шламів при виробництві різних матеріалів: асфальту, бетону, керамзиту, пігментів, каталізаторів і т. д.. Однак жоден з перерахованих способів не отримав помітного промислового використання в зв'язку з недостатньою екологічною безпекою одержуваних продуктів і безповоротною втратою цінних металів [124].

Однак, публікації [125, 126, 127, 128, 129] описують новий спосіб вирішення проблеми гальванічних шламів. Його суть полягає в хімічній стабілізації, в результаті чого утворюються малотоксичні або нешкідливі сполуки, які не несуть загрози забруднення навколишнього середовища. Дані сполуки мають назву ферити.

На заводі з переробки відходів Tredi (Франція) введена в експлуатацію установка по осадженню суміші заліза, нікелю та цинку содою [130]. Сама реакція відбувається при температурі 900 °С в нейтральній безкисневій атмосфері, результатом якої було отримання порошку фериту. Проте способи утворення важкорозчинних сполук важких металів досить

коштовні через великі енергозатрати, так як дані способи вимагають для спікання температури понад 1000 °С. Тому найбільш економічно привабливими представляються низькотемпературні методи отримання важкорозчинних сполук у водних розчинах [131, 132, 133].

В останні роки з'явилися відомості про можливість стабілізації гідроксидних шламів гальванічних виробництв методом феритизації [134, 135, 136, 137, 138]. Даний метод включає фазово-дисперсні перетворення гідроксидів заліза у водному середовищі і феритизацію осадів з утворенням оксидних структур з підвищеною хімічною стійкістю. Що, в свою чергу, сприяє підвищенню ступеня вилучення іонів важких металів та органічних забруднень з відходів, поліпшеному розділенню осадів в гравітаційному і магнітному полях і покращує шляхи ефективною утилізації шламів. Інтерес до розвитку феритизаційної технології переробки гальванічних відходів виник на основі досліджень по отриманню так званих «магнітних рідин» [139]. Феритизаційний процес включає трансформацію іонів дво- і тривалентного заліза або їх гідроксидів в лужному і слабо лужному середовищі з утворенням феромагнітних частинок різного складу, розподілених в рідинах.

В публікаціях [140, 141, 142] описується що при розробці методу стабілізації гідроксидних шламів важких металів, які довго зберігались, з метою зниження їх вилуговування, запропонували переведення їх в більш хімічно стійку оксидну (феритну) форму. Для цього гідроксидні шлами піддавалися попередньому розчиненню в сірчаній кислоті з подальшим введенням лужних реагентів, сульфату заліза (II) і раніше отриманого магнетиту. Суміш нагрівалася до 70 – 90 °С, що забезпечувало феритизацію всієї маси шламу. У реагентно-лужному феритизаційному процесі переробки іони важких металів у водному середовищі осідають з іонами заліза, які додаються в реакційне середовище, утворюючи важкорозчинні шлами.

Згідно вищевказаного аналізу, можна стверджувати про те, що очистка стічних вод феритизацією, як правило, здійснюється при температурі вище 60 °С та додатково потребує використання значної кількості сполук заліза. Отже традиційний термічний спосіб активації процесу є доволі енергоємним та ресурсозатратним [143].

Альтернативою термічній може слугувати активація електромагнітними імпульсними розрядами [144]. Застосування електромагнітних імпульсних розрядів дозволяє значно інтенсифікувати процес очистки, скоротити тривалість технологічного циклу, енерговитрат, відмовитися від будівництва об'ємних споруд. Авторами в роботах [145, 146, 147, 148, 149] застосовувались електричні розряди низької потужності. Недоліком їх застосування є необхідність додаткової очистки і мала продуктивність, пов'язана з низькою витратою або рециркуляцією розчину в цілях магнітно-імпульсної обробки для підвищення її ефективності. Найбільш ефективні є імпульсні розряди середньої потужності, що генерують сильні електромагнітні поля. Однак при цьому значно ускладнюється технологічна схема і ростуть енерговитрати.

Важливим також є те, що отримані таким чином побічні продукти феритизації у вигляді феритів здатні поглинати електромагнітні хвилі в широкому спектрі частот. Тому порошки феритів можуть використовуватися як складові компоненти для створення покриттів, що виконують функцію екранування від зовнішніх електромагнітних полів або захисту від мікрохвильового випромінювання. Це особливо важливо в таких сферах, як електроніка, військова техніка, а також в медичних пристроях, де недопустимо виникнення збоїв через електромагнітні перешкоди.

Феритні матеріали на базі отриманих побічних продуктів відомі своєю здатністю поглинати радіочастотні хвилі, зменшуючи їх інтенсивність в матеріалах, що перебувають поруч [150, 151].

Вони здатні перетворювати електромагнітну енергію в теплоту, що є корисним при створенні екранувальних покриттів для пристроїв, які потребують захисту від надлишкових випромінювань або від перешкод ззовні. Наприклад, використання феритних добавок у покриттях для кабелів і плат може значно знизити рівень радіочастотних перешкод і покращити функціонування електронних пристроїв.

Одним з найбільш перспективних напрямків є застосування порошкових покриттів, модифікованих феритами, для екранування і захисту від електромагнітних випромінювань. Порошкові фарби мають кілька переваг, таких як простота нанесення, екологічність, а також можливість створення

рівномірних і довговічних покриттів на різних поверхнях. Додавання феритних порошків до таких покриттів дозволяє не тільки покращити їх електромагнітні властивості, але й посилити механічні характеристики, зокрема зносостійкість і адгезію до підкладок.

У військовій техніці електромагнітний захист є критичним компонентом для забезпечення функціонування техніки в екстремальних умовах. Порошкові покриття з феритами можуть використовуватись для захисту різноманітних приладів, від радарів до систем зв'язку, від електромагнітних атак і шкідливих впливів зовнішнього середовища. Крім того, ці покриття можуть використовуватись для уникнення витoku інформації через несанкціонований прийом електромагнітного випромінювання, що особливо важливо для забезпечення національної безпеки.

Однією з важливих переваг використання феритних порошків у фарбах є можливість їх виробництва з перероблених матеріалів. Відходи гальванічних виробництв, що містять металеві компоненти, можуть бути використані для синтезу феритних порошків, що допомагає зменшити негативний вплив на навколишнє середовище. Це також дає можливість значно знизити собівартість таких покриттів, а також зробити процес їх виробництва більш сталим і екологічним.

На сьогодні вже є досягнення у використанні феритних матеріалів для порошкових фарб, однак необхідні додаткові дослідження для оптимізації їх складу та технології виготовлення. Важливими аспектами є дослідження впливу різних хімічних складових феритів на їх електромагнітні властивості, а також пошук нових методів інтеграції таких матеріалів у фарби та покриття без втрати їх ефективності.

Застосування побічних продуктів феритизації у порошкових фарбах та інших лакофарбових матеріалах має величезний потенціал у захисті від корозії та від електромагнітних перешкод і поглинанні мікрохвильового випромінювання. Ці матеріали можуть знайти широке застосування не тільки в електроніці та телекомунікаціях, а й у військовій техніці та інших високотехнологічних галузях. Вивчення впливу побічних продуктів феритизації в складі полімерних композицій відкриває нові горизонти для створення

ефективних, екологічно чистих та економічно вигідних покриттів на їх основі, що відповідають вимогам сучасного технологічного розвитку.

1.4. Ефективність модифікації порошкових композицій хімічними добавками.

У процесі створення енергоефективних покриттів на основі порошкових фарб важливу роль відіграють міжфазні явища, такі як змочування, розтікання і адгезія, зміна яких можлива із залученням модифікуючих добавок в систему покриття [152]. Відомо, що додавання наповнювачів у полімерні композиції часто ускладнюється через недостатнє змочування частинок наповнювача плівкоутворюючою речовиною [153, 154]. Через це низька змочувальна здатність порошкової композиції може погіршити формування адгезійного контакту системи з металевою поверхнею [155]. Перспективним методом підвищення адгезійно-міцнісних властивостей порошкових лакофарбових систем є модифікація полімерної матриці за допомогою невеликих кількостей поверхнево-активних речовин [156]. Дослідженнями [157] виявлено, що ідеальна добавка для порошкових фарб повинна відповідати певним вимогам: бути твердим, дрібним порошком з температурою плавлення понад 50 °С; не вступати в хімічну реакцію з плівкоутворюючою речовиною та затверджувачем; бути повністю активною і ефективною при низьких рівнях дозування.

Сучасний підхід до створення порошкових фарб передбачає покращення їх властивостей шляхом використання комплексних модифікаторів, які забезпечують високі фізико-механічні та експлуатаційні характеристики покриття. Хімічні добавки, що вводяться в систему порошкової фарби, впливають на такі ключові властивості покриття, як розтікання, адгезія, дегазація, міцність і стійкість до агресивних речовин.

Розтікання термореактивних матеріалів залежить від двох основних факторів: поверхневого натягу та в'язкості розплаву [158]. Поверхневий натяг є основною рушійною силою (за певної температури), що сприяє розтіканню покриття, тоді як в'язкість розплавленого матеріалу чинить опір цьому процесу під час затвердіння покриття. Отже, добавки, які регулюють розтікання порошкового покриття, можна точніше назвати «модифікаторами поверхневого

натягу», оскільки вони переважно впливають на властивості розділової поверхні фаз, вирівнюючи локальні відмінності в поверхневому натягу плівки. Модифікатори поверхневого натягу можуть як знижувати, так і значно підвищувати в'язкість плівкоутворюючого компонента [159].

Для досягнення оптимального розтікання термореактивних покриттів важливо забезпечити дві умови: високий поверхневий натяг покриття має бути нижчим за поверхневий натяг основи, щоб забезпечити належне змочування, і поверхневий натяг повинен бути однорідним на межі розділу з повітрям.

У дослідженні, проведеному автором [160], було порівняно різні агенти для розтікання, що мають різну хімічну структуру та молекулярну масу, за допомогою лазерно-оптичних вимірювань «хвильового сканування». Результати показали, що найкраще розтікання порошкового покриття забезпечують поверхнево активні речовини на основі гомополімерних або кополімерних акрилатів.

Фторвуглеводні [161] також можуть використовуватися як добавки для регулювання розтікання покриття. Хоча вони рідко застосовуються через дуже високу вартість, вміст розчинників і недоступність у вигляді порошкової суміші, їх перевагою є те, що вони є єдиною ефективною добавкою для розтікання покриття на забруднених поверхнях металу, таких як масло чи іржа. Водночас, ефективність поверхнево активних речовин (ПАР) у поліпшенні розтікання та вирівнюванні порошкових покриттів залежить від типу плівкоутворювача в порошкових системах. Наприклад, використання фторвуглеводнів у полієфірних порошкових системах має абсолютно протилежний ефект у порівнянні з епоксидними системами, що призводить до зменшення розтікання покриття.

Загалом, додавання агентів розтікання сприяє формуванню однорідної, впорядкованої структури покриття, прискорює релаксаційні процеси в полімері, що призводить до зниження внутрішніх напружень і одночасного зменшення дефектності покриття, підвищуючи фізико-механічні властивості наповнених покриттів.

Полімерні добавки-загущувачі, які зменшують розтікання покриття шляхом підвищення поверхневого натягу та в'язкості порошкових систем, застосовуються для ефективного покриття країв виробу або створення

текстурованих порошкових покриттів. Наприклад, добавки на основі сополімерів стирол-малеїнового ангідриду [162] (СМА), що мають діапазон плавлення від 55 до 150 °С, допомагають зменшити розтікання покриття, формуючи дрібні або грубі структури в епоксидних та гібридних системах, не погіршуючи при цьому їхні механічні властивості.

У дослідженнях [163] було встановлено, що одним із способів зменшити розтікання покриття є додавання мінеральних наповнювачів з високою абсорбцією масла. Однак, отримані покриття мають незадовільні механічні характеристики.

Добавки на основі політетрафторетилену з різним розміром частинок також можуть впливати на розтікання покриття, а саме зменшувати його, формуючи різні ступені структури [164].

Дослідники [165] припускають, що досягти хорошого балансу між протилежними ефектами поверхневого натягу можна шляхом комбінування двох різних типів добавок: одна знижує, а інша підвищує поверхневий натяг покриття, що дозволяє регулювати структуру полімерної матриці.

Хімічні добавки, такі як агенти дегазації, застосовуються головним чином для усунення газових бульбашок (повітря), що накопичуються між частками порошку під час плавлення плівки. Результатом чого може бути утворення пористої та неоднорідної плівки покриття, яка має нижчу адгезію, міцність та естетичні якості. На цьому етапі важливо, щоб в'язкість залишалася низькою якомога довше, поки не завершиться процес плівкоутворення.

Дослідження впливу дегазаторів є критично важливим у розробці низькотемпературних термореактивних покриттів. Оптимальний вибір і правильне дозування дегазаторів дозволяють досягати високоякісного покриття з покращенням характеристик та забезпечують довговічність і стабільність матеріалів у складних умовах експлуатації.

Найбільш розповсюдженою хімічною речовиною в цій групі є бензоїн, який виконує функцію "твердого розчинника", підтримуючи плівку відкритою достатньо довго, щоб повітря встигло вийти під час її затвердіння. Крім того, в епоксидних системах бензоїн допомагає знизити в'язкість розплаву та поверхневий натяг.

Однак, використання бензоїну може призвести до пожовтіння покриття білого та світлих кольорів через його перетворення в інтенсивно забарвлений бензил під час затвердіння системи. Як стандартна кількість для всіх кольорів рекомендується використовувати 0,2% бензоїну за масою.

Автори [166] виявили, що альтернативою бензоїну може бути стеаринова кислота, яка також є ефективним дегазатором і частково вирівнювальним агентом в порошкових покриттях. Проте, її застосування може призвести до зниження температури склування (T_g), що може негативно вплинути на стабільність зберігання порошкової фарби.

Існує також декілька альтернатив бензоїну, серед яких різні види поліетиленових і поліпропіленових восків [167]. Вони не викликають пожовтіння та знижують дегазацію плівки покриття, що в свою чергу покращує її механічні властивості та зменшує ризик фізичних пошкоджень порошкових лакофарбових матеріалів під час експлуатації. Найбільш поширеними добавками є поліетиленові воски (ПЕ), модифіковані поліпропіленові воски, комбінації політетрафторетилену (ПТФЕ) з поліетиленовими порошками (також відомі як "поліфлюори") або спеціальні силікони [168]. ПЕ-воски з меншою щільністю є жорсткішими та забезпечують кращу стійкість до подряпин, у той час як воски з високою щільністю надають покриттю кращі ковзальні властивості.

Поліфлюори, що являють собою суміш воску ПТФЕ та ПЕ, можуть використовуватися для поліпшення ковзання та підвищення стійкості до пошкоджень, залежно від типу поліетилену [169]. М'якші ПЕ-воски забезпечують менше початкове ковзання, але краще протидіють подряпинам, тоді як твердіші воски підвищують ковзання, але зменшують коефіцієнт тертя, що знижує опір до подряпин.

Воски Фішера-Тропша, які представляють собою насичені вуглеводні з прямим ланцюгом і отримані шляхом гідрування монооксиду вуглецю, також сприяють покращенню ковзальних властивостей покриття і забезпечують кращу змащуваність порівняно з поліетиленовими восками. Вони також є ефективнішими для захисту від подряпин гострими предметами [170].

Варто зазначити, що описані вище добавки, які підвищують механічні характеристики плівки покриття, є речовинами, які не розчиняються або

несумісні з плівкоутворюючою речовиною, що призводить до їх міграції на поверхню плівки під час затвердіння, утворюючи суцільний або іноді переривчастий шар [171].

Автори [172] також запропонували введення ПАР, що складаються з суміші поліетилену та наночастинок, таких як SiO_2 і CaCO_3 , у кількості 5%, для покращення твердості, ударної міцності, гнучкості, адгезії, стійкості до стирання і термостійкості УФ-порошкового покриття.

Компанія "Tigerwerke" запропонувала додавання 3% суміші корунду і поліетилену в епоксидні порошкові покриття, що сприяє збільшенню стійкості до стирання з 150 до 200 циклів. Стійкість покриття до стирання може бути підвищена також шляхом додавання до складу порошкової системи твердих наночастинок Al_2O_3 [173].

Отже, очевидно, що використання хімічних добавок у складі порошкових лакофарбових матеріалів суттєво впливає на їх технологічні властивості та процеси формування покриттів, що в свою чергу визначає можливість контролю фізико-механічних та експлуатаційних характеристик матеріалу залежно від природи активної речовини модифікуючої добавки.

Одним із популярних методів підвищення захисту металів від корозії є використання в складі порошкових лакофарбових матеріалів інгібіторів корозії у формі "антикорозійних пігментів", які зменшують інтенсивність корозійного процесу на межі "покриття-металева поверхня", за рахунок зменшення дифузії корозійних агентів з навколишнього середовища [174].

Здатність пігментів сповільнювати корозійні процеси на межі "метал-покриття" обумовлена пригніченням анодного, катодного або одночасно обох електрохімічних процесів корозії [175]. Зниження корозійної активності досягається або збільшенням поляризації електродних процесів, або утворенням пасивних плівок фазового або адсорбційного характеру. У цьому випадку утворюється плівка, яка знижує енергію Гіббса системи "метал-покриття" та ускладнює іонізацію металу, тобто перехід атомів з кристалічної решітки в розчин електроліту.

У лакофарбових матеріалах як антикорозійні пігменти широко використовуються хромати [176]. Протикорозійна дія хроматів обумовлена їх

здатністю розчинятися у воді під час експлуатації покриття, що супроводжується утворенням комплексних хромат-іонів, які на анодних ділянках взаємодіють з іонами металу, утворюючи інгібітори корозії. Однак їх використання було обмежене через канцерогенний вплив. Тому актуальним завданням є заміна хроматних пігментів на менш токсичні речовини, які не поступаються їм за ефективністю у протикорозійному захисті [177].

Серед альтернатив хроматам значний інтерес викликають інгібітори на основі солей церію [178]. Вважається, що вони регулюють катодну реакцію шляхом осадження гідроксиду церію ($\text{Ce}(\text{OH})_3$) у локальних зонах з високим рівнем рН. Проте, незважаючи на перспективність таких інгібіторів, їх висока вартість обмежує широке застосування.

Використання хімічних добавок у порошкових фарбах має великий вплив на їх властивості, зокрема на адгезію, розтікання, міцність покриття, а також стійкість до агресивних середовищ. Одним з основних завдань є покращення міжфазних явищ, таких як змочування, адгезія та розтікання, які визначають якість покриття. Модифікація полімерних матриць за допомогою поверхнево-активних речовин дозволяє досягти оптимальних властивостей покриття, зокрема покращити змочуваність і рівномірність розтікання. Важливим аспектом є вплив добавок на поверхневий натяг і в'язкість плівкоутворюючого компонента, що дозволяє контролювати процеси формування покриття. Зокрема, додаючи регулятори текучості, можна налаштувати в'язкість і структуру плівки для досягнення необхідної механічної міцності та стійкості до фізичних пошкоджень.

Хімічні добавки можуть значно покращити властивості термореактивних покриттів, зокрема в контексті зниження температури полімеризації. Це особливо важливо для збереження енергетичних ресурсів, покращення економічної ефективності та розширення можливостей застосування порошкових фарб на різноманітних матеріалах, включаючи термочутливі субстрати. Одним з основних шляхів досягнення цього є введення спеціальних добавок, таких як активатори або каталізатори, які можуть знижувати температуру активації полімеризаційного процесу.

Зниження температури полімеризації також дозволяє розширити

можливості застосування термореактивних покриттів для виробів з пластиків або делікатних матеріалів, які можуть деформуватися або втратити свої властивості при високих температурах. Враховуючи це, застосування хімічних добавок для оптимізації процесу полімеризації є важливим кроком для досягнення більш універсальних і економічно вигідних порошкових покриттів з відмінними експлуатаційними характеристиками.

Таким чином, застосування різних хімічних добавок в порошкових фарбах зможе дозволити покращити технічні та експлуатаційні властивості низкотемпературних термореактивних покриттів, але вимагає ретельного підбору компонентів та їх кількості для досягнення оптимальних результатів.

1.5. Теоретичні передумови досліджень та наукова гіпотеза.

Порошкові лакофарбові матеріали є перспективним рішенням для створення ефективних захисних покриттів, що поєднують ефективність, довговічність та екологічну безпечність. Одним із ключових напрямків їх удосконалення є розробка низкотемпературних термоактивних порошкових покриттів, що дозволяють зменшити енергоспоживання при затвердінні, а також використання вторинної сировини, зокрема осадів феритизаційної очистки, з метою ресурсозбереження. Отримання покриттів із заданими експлуатаційними характеристиками залежить від особливостей структуроутворення, що визначається складом порошкової системи та взаємодією її компонентів під час термообробки. Ключовими факторами, що впливають на процес формування покриття, є тип та хімічна структура плівкоутворювача, що визначає механізм затвердіння, температурний режим полімеризації, термічну стабільність та адгезійні властивості покриття, затверджувач, який забезпечує утворення просторово-зшитої полімерної мережі, від якої залежать фізико-механічні характеристики покриття, зокрема його твердість, еластичність та хімічна стійкість, реологічні характеристики порошкової композиції, що впливають на процес формування структури, його розплавлення, змочування підкладки та утворення однорідної полімерної структури, а також тип і морфологія наповнювачів, що визначають щільність покриття, його механічні властивості, стійкість до впливу вологи та хімічних агентів.

У даній роботі особливу увагу приділено використанню побічних продуктів феритизаційної очистки, що містять оксиди металів і можуть відігравати не лише роль наповнювачів, а й активно впливати на корозійну стійкість покриттів.

Важливу роль у процесі структуроутворення також відіграють функціональні добавки, що регулюють змочуваність основи, в'язкість розплаву, дегазацію, запобігають утворенню дефектів та сприяють рівномірному розподілу компонентів у структурі покриття.

З огляду на складність процесів, що відбуваються під час утворення порошкового покриття при низькотемпературному затвердінні, залишається низка відкритих питань щодо регулювання механічних та антикорозійних властивостей залежно від складу плівкоутворювача, типу та концентрації затверджувача, кількості та дисперсності наповнювачів, а також механізмів дії хімічних добавок у системі. З огляду на це, сформульовано наукову гіпотезу про можливість створення ресурсозберігаючих покриттів на основі порошкових лакофарбових матеріалів з використання побічних продуктів феритизаційної очистки, які характеризуються заданими технологічними та фізико-механічними властивостями при забезпеченні високої довговічності залежно від різних умов експлуатації шляхом вибіркості компонентних складових, що здійснюється залежно від хімічної будови плівкоутворювача наявності, кількості функціональних груп, хімічної природи неорганічного наповнювача, його реакційної здатності та модифікації хімічними добавками для забезпечення ефективної взаємодії між компонентами ПЛМ. Відповідно, дослідження, виконані в дисертаційній роботі, спрямовані на обґрунтування цієї гіпотези шляхом аналізу процесів структуроутворення в низькотемпературних порошкових покриттях з урахуванням реологічних особливостей композицій та їх впливу на кінцеві експлуатаційні характеристики покриттів.

РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Сировинні матеріали.

При виконанні досліджень в якості плівкоутворюючих речовин використано термотвердіючі олігомери у вигляді епоксидних, насичених карбоксильних поліефірних і гібридних смол для отримання порошкових лакофарбових систем, а саме:

- карбоксильних функціональних поліефірних смол ELARESIN® IE73A, Crylcoat 1501-6 та Crylcoat 1574-6 виробництва «Allnex»;
- епоксидних смол CHS-EPOXY 130 та MLB виробництва «Ciesch».

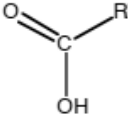
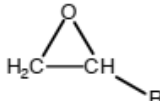
Основні характеристики плівкоутворювачів наведені в табл. 2.1. Їх структурні формули представлені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.1 -Характеристики плівкоутворюючих речовин.

Тип смоли	Зовнішній вигляд	Температура склування (°C)	В'язкість по Брукфільд у 200°C, мПа-с	Число кислотності(мг КОН/г)	Молекулярна маса плівкоутворювача, г/моль	Температура та час полімеризації
Епоксидний плівкоутворювач						
CHS-EPOXY 130	Непрозорі гранули	57	1200	13	-	180C 10хв
MLB	Непрозорі гранули	58	1000	18	-	180C 10хв

Поліефірний плівкоутворювач для гібридних систем						
ELARESIN® IE73A	Непрозо рі гранули	64	6000-12000	32-38	3200	180C 10хв
Продовження таблиці 2.1						
Crylcoat 1501-6	Непрозо рі гранули	50	3500-6000	66-74	2400	130-140° С 10хв
Crylcoat 1574-6	Непрозо рі гранули	50	3500-6000	66-74	2000	130° 10хв-140° С 5хв

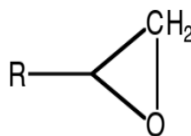
Таблиця 2.2 - Структурні формули використаних плівкоутворювачів.

Карбоксильна функціональна поліефірна смола	 $\text{R}'-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ +  $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{R}$
---	---

В якості затверджувача для карбоксильних функціональних поліефірних смол було використано епоксидний плівкоутворювач CHS-EPOXY 130 та MLB виробництва «Сісх». Оптимальне співвідношення поліефіру до епоксиду варіюється від 50:50 до 70:30.

Структурна формула використаного затверджувача наведено в таблиці 2.3. Основні характеристики затверджувача наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.3 - Структурна формула використаного затверджувача.

Тип затверджувача	Формула
Епоксидна смола	 $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}$

Для виявлення доцільності використання побічних продуктів феритизації в складі ПЛМ, для порівняння використано наповнювачів природного походження, які поділено відповідно до хімічної групи, а саме:

- **Сульфати** – синтетичний сульфату барію (Blanc Fixe) компанії «Hosky group».

- **Карбонати** – Карбонат кальцію ІОКАРВ 1-KV виробництва «Carbokal».

Відходи феритизаційної очистки було отримано методом енергоощадної активації реакції феритизації силовим ультразвуком. Ультразвукові хвилі високої інтенсивності створюють кавітаційні зони, що сприяють рівномірному перемішуванню, посиленому масообміну та контрольованому росту наночастинок залізовмісних оксидів. Процес передбачає окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} за допомогою пероксиду водню (H_2O_2), що підвищує екологічність та ефективність реакції. Це забезпечує отримання однорідних наночастинок із заданими розмірами та ступенем кристалічності, що робить їх придатними для використання у захисних покриттях. Технологія мінімізує витрати води й електроенергії, а також може бути інтегрована у замкнені системи водоспоживання. В результаті наведеного методу обробки гальванічних відходів, отримано наступну побічні продукти феритизаційної очистки які використано в дисертаційному дослідженні, а саме:

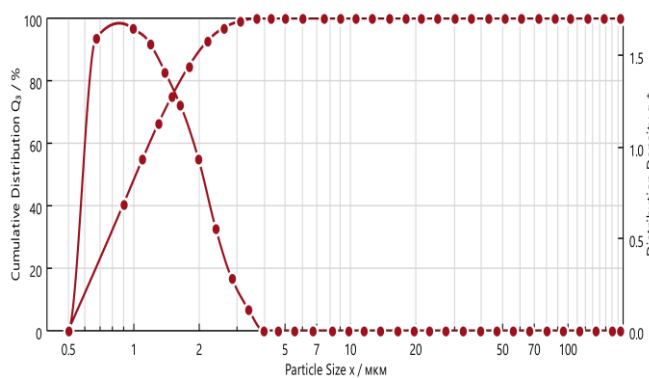
– зразок №1 – $NiFe_2O_4$; зразок №2 – $ZnFe_2O_4$; зразок №3 – $CuFe_2O_4$; зразок №4 – $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$; зразок №5 – $Ni_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$; зразок №6 – $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$; зразок №7 – $Zn_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$; зразок №8 – $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Al_{0.15}Fe_{1.85}O_4$; зразок №9 – $CrFe_2O_4$.

Характеристики наповнювачів наведено в Таблиці 2.4. Ганулометричних склад відібраних наповнвачів та побічних продуктів феритизації наведено на рис. 2.1.

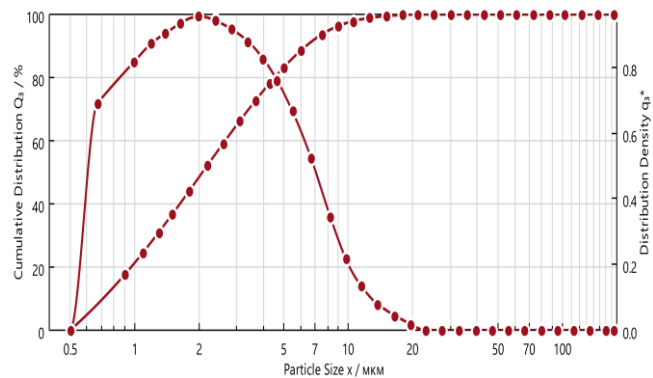
Таблиця 2.4 - Характеристики наповнювачів.

Найменування	Зовнішній вигляд	pH число	Вологість, %	Середній розмір частинок, мкм	Кристалічна форма наповнювача
--------------	------------------	----------	--------------	-------------------------------	-------------------------------

BaSO_4	Білий порошок	7,86	0,074	1,87	Кубічна
CaCO_3	Сірий порошок	9	0,053	1,9	Кубічна
NiFe_2O_4	Темно коричневий порошок	8	0,062	58,59	Кубічна спінельна структура
<i>Продовження таблиці 2.4.</i>					
ZnFe_2O_4	Жовто-коричневий порошок	7	0,059	60,11	Кубічна спінельна структура
CuFe_2O_4	Темно коричневий порошок	8	0,054	55,97	Тетрагональна структура
$\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Темно коричневий порошок	8	0,059	73,1	Кубічна спінельна структура
$\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Темно коричневий порошок	7	0,063	47,65	Кубічна спінельна структура
$\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Чорний порошок	7	0,058	41,77	Кубічна спінельна структура
$\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Темно коричневий порошок	6	0,055	55,97	Кубічна спінельна структура
$\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_{10.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$	Чорний порошок	7	0,064	58,59	Кубічна спінельна структура
CrFe_2O_4	Темно коричневий порошок	8	0,057	47,65	Кубічна спінельна структура

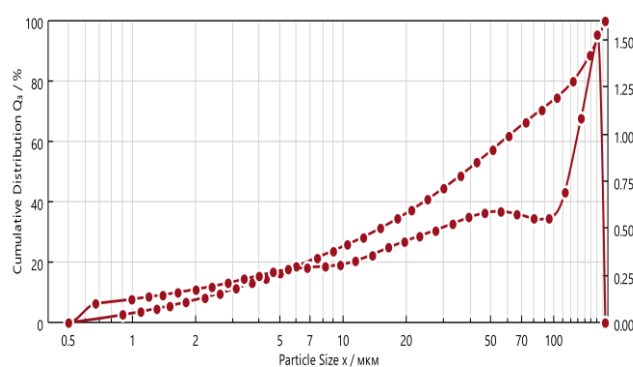


1)

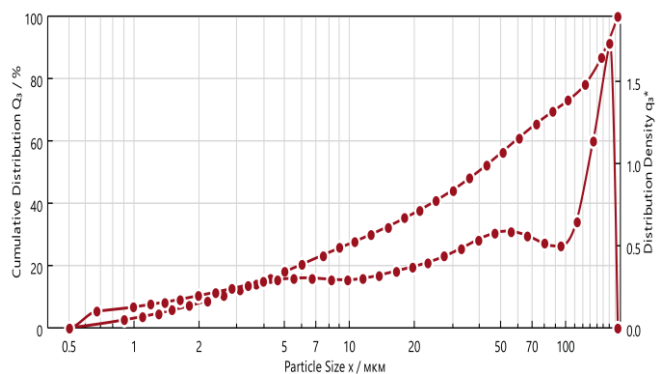


2)

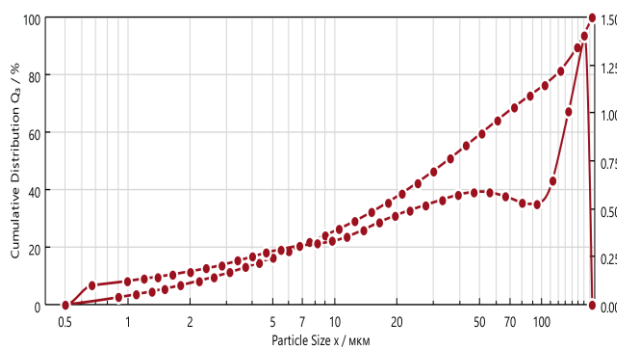
Рис.2.1. Графіки гранулометричного складу наповнювачів: 1) BaSO_4 ; 2) CaCO_3 ;



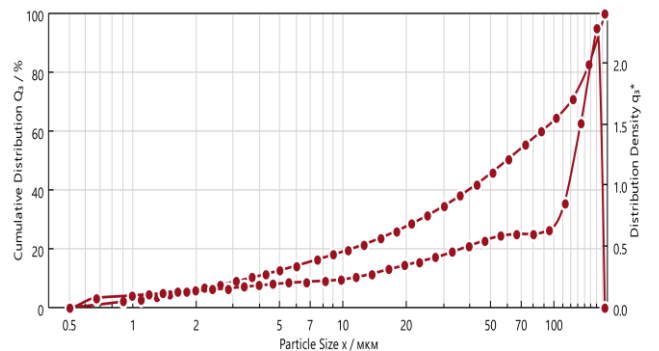
3)



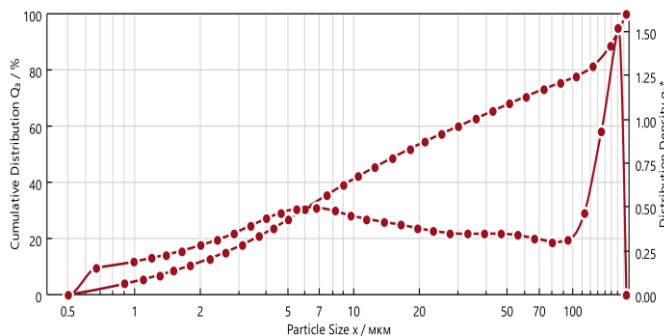
4)



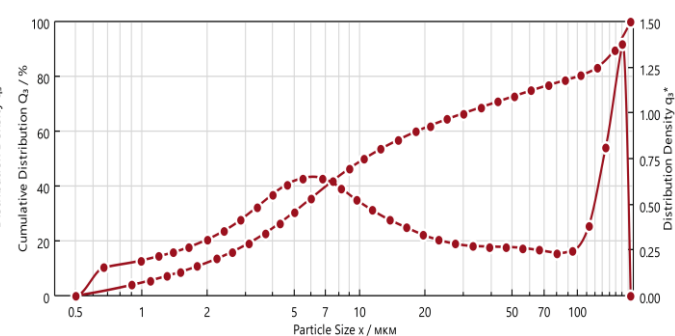
5)



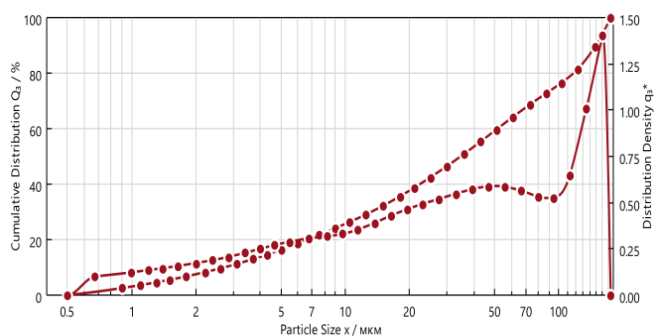
6)



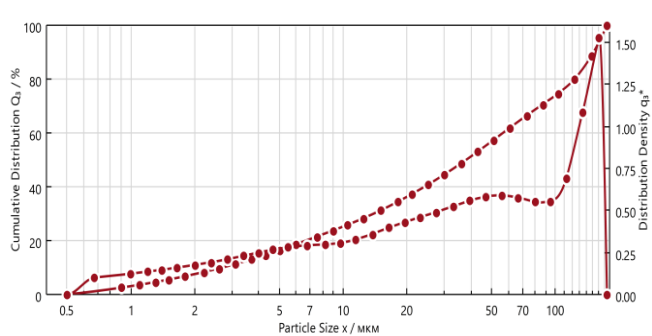
7)



8)

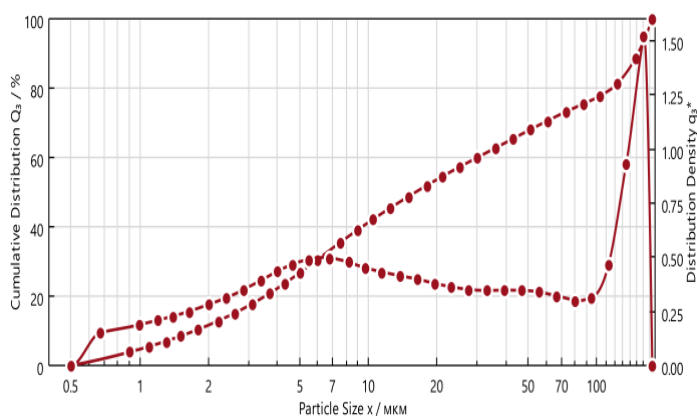


9)



10)

Продовження рис. 2.1. 3) NiFe_2O_4 ; 4) ZnFe_2O_4 ; 5) CuFe_2O_4 ; 6) $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; 7) $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; 8) $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; 9) $\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; 10) $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$.



11)

Продовження рис. 2.1. Графіки гранулометричного складу наповнювачів: 11) CrFe_2O_4 .

Для отримання покривельної здатності поверхні металевих зразків в складі порошкових лакофарбових матеріалів було використано діоксид титану (TiO_2) рутильної форми виробництва компанії “Kronos” марки K2190. Характеристики діоксиду титану наведено в таблиці 2.5.

Таблиця 2.5 - Характеристики TiO_2

Вміст TiO_2 , %	≥ 94
Густина, г/см^3	4.1
Адсорбція масла, г/100г пігменту	18

Для визначення впливу хімічної природи основної діючої речовини добавок

прискорювачів твердіння на формування властивостей порошкових лакофарбових матеріалів використано різні каталізатори твердіння, у вигляді наступних речовин трьох типів:

I - тетрадонієвий бромід у вигляді DT 3126-4 «Huntsman»;

II - трифенілетилфосфонієвий бромід у вигляді ADDITOL P 964«Allnex»;

III - поліестерна смола з карбоксильними кінцевими групами у вигляді JG804A «Ningbo South Sea Chemical».

Основні характеристики добавок прискорювачів твердіння наведено в таблиці 2.6.

Таблиця 2.6 - Характеристики добавок прискорювачів твердіння.

Характеристика	Тип добавки		
	DT 3126-4	ADDITOL P 964	JG804A
Зовнішній вигляд	Білий порошок	Світлі гранули	Білий порошок
Вміст основної діючої речовини, %	95	5	95
Температура плавлення, °C	100	110	100
Кислотне число, мгКОН/г	55	35	60

Для виявлення участі добавок дегазаторів у формуванні властивостей лакофарбових матеріалів використано добавки різної природи:

I – модифікований гідроксікетон у вигляді Benzoin «Tech-Power Huangshan ltd»;

II – модифікований поліетилен у вигляді E0920M «Deurex»;

III – мікронізований етилен-біс-стеарамід у вигляді Ceratan MA7019 «Munzing»;

IV – похідна касторової олії у вигляді Luvotix R-400 «Lehmann&Voss».

Основні характеристики добавок дегазаторів наведено в таблиці 2.7.

Таблиця 2.7 - Характеристика добавок дегазаторів.

Характеристика	Тип дегазуючої добавки			
	Benzoin	E0920M	MA7019	Luvotix R-400
Зовнішній вигляд	Білий порошок	Білий порошок	Білий порошок	Білий порошок
<i>Продовження таблиці 2.7</i>				
Температура плавлення, °C	130	110	143	140
Густина г/см ³ .	1,31	1	1	1,1
Середній розмір, D50 мкм	31	5	8	12

2.2 Методи досліджень.

2.2.1. Методи визначення реологічних властивостей.

Дослідження розтікання порошкової системи проводилося відповідно до ДСТУ ISO 8130-11:2019 «Порошкові лакофарбові матеріали. Частина 11. Визначення здатності до розтікання плівки на похилій площині». Методика випробувань передбачає оцінку реологічних властивостей розплавленого порошкового покриття на поверхні, нахилений під фіксованим кутом до горизонталі.

Для проведення випробування порошкову фарбу спресовували під заданим тиском у вигляді таблетки, яку розміщували на попередньо нагріту похилу поверхню. Після 6-хвилинного плавлення зразок встановлювали під кутом 45° і витримували ще 6 хвилин. Після завершення процесу вимірювали швидкість стікання розплавленої плівки по похилій площині.

Методика визначення поверхневого натягу розплавів порошкових композицій при підвищених температурах базується на модифікованому методі

Вільгельмі та передбачає проведення вимірювань у захисній атмосфері аргону. Дослідження здійснювали за допомогою спеціальної установки, що дозволяє реєструвати результуючу силу занурення твердого зонда в розплавлену полімерну композицію, а також фіксувати зміни поверхневого натягу в реальному часі. Для усунення впливу кисню та можливого окиснення полімерного матеріалу у камеру вводили газоподібний аргон, доводячи тиск до 1 Па, після чого проводили плавне підвищення температури зі швидкістю 10°C/хв. Використання аргону як захисного середовища мінімізує небажані хімічні взаємодії та забезпечує чистоту експериментальних умов. У температурній камері розміщували твердий зонд, який занурювали у розплав полімерної композиції. Зміна сили взаємодії між зондом і поверхнею розплаву реєструвалася за допомогою електронних мікроваг, що дозволяло з високою точністю визначати поверхневий натяг полімеру. Паралельно з вимірюваннями проводилася відеофіксація змін поверхні розплаву за допомогою спеціальної камери, причому послідовність зображень отримувалася з інтервалом 30 секунд, що дозволяло аналізувати динаміку змін поверхневого натягу у часі.

Запропонована методика дозволяє з високою точністю досліджувати поверхневий натяг полімерних розплавів у контрольованих умовах, мінімізуючи вплив зовнішніх факторів, таких як окиснення чи випаровування компонентів. Використання модифікованого методу Вільгельмі у поєднанні з електронними мікровагами та відеоаналізом дозволяє комплексно оцінювати зміну фізико-хімічних властивостей полімерних композицій під дією температури та атмосферного середовища.

2.2.2. Фізико-хімічні методи дослідження покриття.

Визначення мікроструктури та морфології поверхні покритих зразків виконано за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM) «Verios SEM» від компанії FEI, обладнаного енергодисперсійною спектрометрією (EDX). Зображення випробувального приладу наведено на рис. 2.2.



Рис. 2.2. Скануючи електронний мікроскоп «Verios SEM» .

Оцінювання корозійної стійкості зразків здійснювалося методом електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIC). Вимірювання проводили за допомогою приладу MC VersaSTAT 4 із використанням стандартної триелектродної системи.

У випробуваннях зразки використовували як робочий електрод (із відкритою зоною 1 cm^2), насичений каломельний електрод слугував еталонним, а графіт застосовували як протилежний електрод. Усі вимірювання проводили у 3,5% розчині NaCl, який використовували як електроліт. Дослідження здійснювали в частотному діапазоні від 100 кГц до 0,01 Гц, із прикладеною напругою 5 мВ.

Зображення випробувального приладу наведено на рис. 2.3.

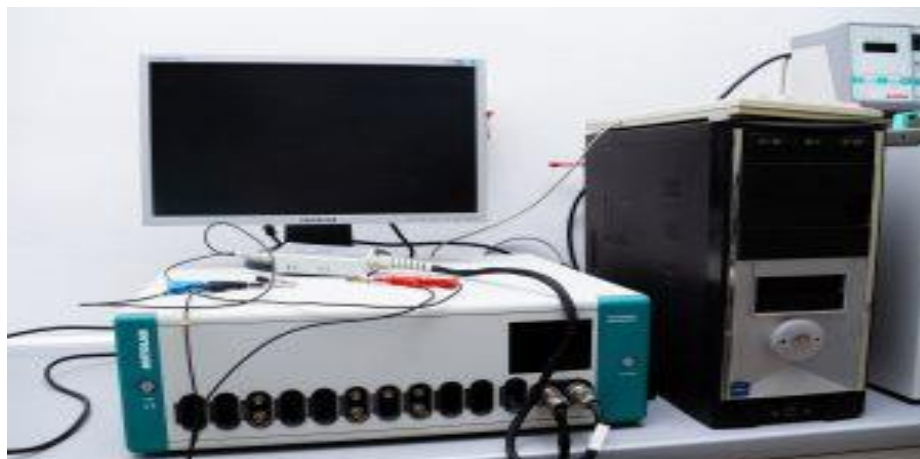


Рис. 2.3. Електрохімічний імпедансний спектроскоп.

Методика інфрачервоної фур'є-спектроскопії (ІЧС) використовувалася

для дослідження хімічних зв'язків у порошкових лакофарбових системах (ПЛС) та їх змін при дії електроліту. Дослідження проводили в режимі реального часу, що дозволяло простежувати процеси формування та руйнування функціональних груп, а також перехресного зшивання полімерної матриці.

ІЧ-спектри записували за допомогою інфрачервоного спектрометра «Bruker Tensor», який працює за принципом перетворення Фур'є (FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Цей метод дозволяє отримати інформацію про хімічний склад зразків на основі поглинання інфрачервоного випромінювання молекулами, що викликає їхню характерну вібрацію.

Перед початком аналізу зразки гомогенізували та готували у вигляді плівок або пресованих таблеток із KBr. Для покриттів у твердому стані використовували метод відбиття (ATR – Attenuated Total Reflectance), що дозволяє отримувати спектри без додаткової підготовки.

Запис спектрів проводили в режимі сканування в діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ з роздільною здатністю $4,0\text{ см}^{-1}$. Для підвищення точності сигналу застосовували накопичення 32-х сканів, що зменшувало шум та покращувало ідентифікацію функціональних груп. Дослідження проводили при зміні температури від 20 до 250°C , що дозволяло спостерігати динаміку хімічних перетворень полімерної матриці в умовах підвищених температур або взаємодії з агресивними середовищами.

Отримані спектри аналізували для ідентифікації функціональних груп, що відповідають певним коливанням зв'язків у полімерній структурі. Особливу увагу приділяли появі чи зникненню характерних піків, що свідчить про процеси зшивання, гідролізу, окиснення або взаємодії з електролітами. Фото приладу зображено на рис.2.4.



Рис.2.4. Інфрачервоний спектрометр «FTIR-3»

2.2.3. Фізико-механічні методи дослідження.

Дослідження стійкості порошкового покриття до згину проводилося відповідно до стандарту ДСТУ ISO 1519:2015 «Фарби та лаки. Випробування на згин (навколо циліндричного стрижня)». Методика полягає у фіксації металевій пластини з нанесеним порошковим покриттям у випробувальному приладі, після чого її згинають навколо циліндричного стрижня певного діаметра (5, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 20 мм). Після проведення згину пластину оглядають на предмет наявності тріщин у покритті. Схематичне зображення випробувального приладу наведено на рис. 2.5.

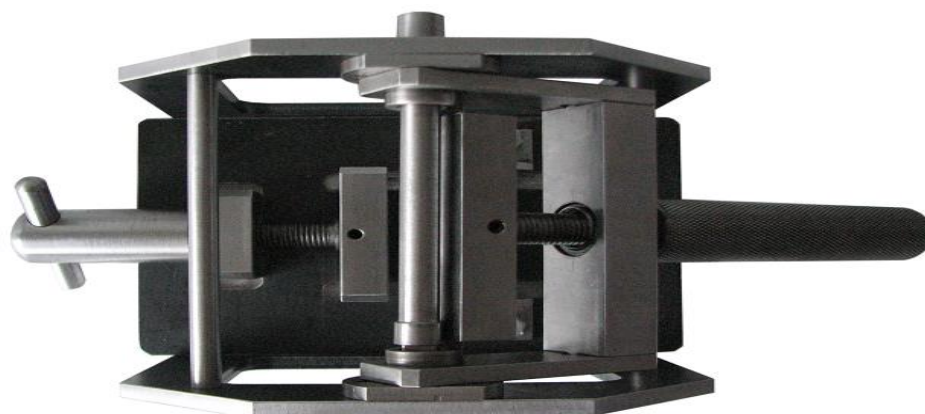


Рис. 2.5. Прилад для визначення стійкості покриття на згин «NOVOTEST ИЗГИБ ИР».

Визначення міцності покриття до зворотного удару виконано відповідно до ДСТУ ISO 6272-2:2015 «Фарби та лаки. Випробування швидкою деформацією

(ударна міцність). Частина 2». Метод передбачає закріплення металевої пластини з порошковим покриттям у випробувальному приладі таким чином, щоб покриття було спрямоване вниз відносно випробувальної площини. Далі встановлювали ударний елемент (буйок) масою 1 кг і діаметром 30 см, який підіймали на визначену висоту по направляючій рейці, а потім відпускали для виконання удару. Після кожного випробування здійснювали візуальний огляд зразка на наявність тріщин. Процедуру повторювали, змінюючи висоту падіння буйка, доки не з'являлися тріщини на покритті тестової панелі. Зображення випробувального приладу наведено на рис. 2.6.



Рис. 2.6. Прилад для визначення міцності до дії зворотного удару покриття
«NOVOTEST УДАР У1»

Визначення адгезії покриття методом решітчастого надрізу виконано згідно з ДСТУ ISO 2409:2019 «Фарби та лаки. Випробування методом решітчастих надрізів». Тестову пластину розміщували на рівну та тверду поверхню, після чого спеціальним шестилезовим ріжучим інструментом із міжлезовою відстанню 2 мм виконували два перехресні надрізи. Перший надріз наносили в одному напрямку, а другий – перпендикулярно до нього під кутом 90°, досягаючи поверхні металу. Після цього місце надрізу очищали щіткою, а потім на поверхню покриття наклеювали липку стрічку (близько 75 мм завдовжки) паралельно одному з надрізів. Через 5 хвилин стрічку різко знімали, а отриманий результат оцінювали відповідно до класифікації, зазначеної в ДСТУ ISO 2409:2019. Зображення випробувального приладу наведено на рис. 2.7.



Рис. 2.7. Прилад для визначення адгезії покриття методом решітчастого надрізу
«NOVOTEST AH-1»

Визначення блиску покриття здійснювалося відповідно до ДСТУ ISO 2813:2015 «Фарби та лаки. Визначення блиску під кутом 20°, 60° та 85°». Перед проведенням вимірювань прилад для визначення блиску калібрували за допомогою еталонного зразка зі значенням блиску понад 88 одиниць. Після цього досліджувану поверхню очищали сухою тканиною, встановлювали прилад на рівну горизонтальну площину та виконували вимірювання блиску в трьох різних точках зразка. Випробування проводили за допомогою приладу «Testan 60» при куті вимірювання 60°. Підсумкове значення блиску визначали як середнє арифметичне трьох вимірів, за умови, що розбіжність між отриманими значеннями не перевищувала 5 одиниць. Зображення випробувального приладу наведено на рис. 2.8.



Рис. 2.8. Прилад для визначення блиску покриття «Linshang LS192 Glossmeter 60°»

Зміну кольорового спектру покриття визначали згідно ISO 7724-1: 2003

«Фарби та лаки. Колориметрія частина 2. Вимірювання кольору». На контрольну пластину встановлювали вимірювальний прилад після чого знімали показники кольорових спектрів зразка еталону та фіксували його значення, далі прилад встановлювали на випробувальну пластину та знімали її показники. Після чого прилад автоматично вираховував різницю в кольорових спектрах ΔL , Δa , Δb . Зображення випробувального приладу наведено на рис 2.9..



Рис.2.9. Прилад для визначення зміни кольорового спектру покриття
«Linsshang Technology LS173B»

Міцність покриття на витягування оцінювали відповідно до ДСТУ ISO 1520:2015 «Фарби та лаки. Випробування на витягування». Цей метод дозволяє визначити стійкість порошкового покриття до розтріскування та/або відшарування від металевої поверхні під час рівномірного вдавлювання пуансону за стандартних умов.

Для випробування використовували панель розміром 150×60×0,5 мм, покриту порошковою фарбою. Її розміщували між фіксувальним кільцем і штампом так, щоб у початковому положенні (коли пуансон лише торкався поверхні) його кінець знаходився не менш ніж за 20 мм від країв панелі.

Вдавлювання пуансону здійснювали зі швидкістю 0,1...0,3 мм/с, доки на покритті не з'являлися перші ознаки тріщин або відшарування. Після завершення випробування фіксували глибину відбитка з точністю до 0,1 мм. Зображення випробувального пристрою представлено на рис. 2.10..



Рис.2.10. Прилад для визначення міцності на витягування покриття «Novotest ШЕ-1»

2.2.4. Методи дослідження корозійної та хімічної стійкості покриття.

Методика визначення водонасичення покриття ґрунтується на аналізі зміни маси зразків після їх витримування у 5 % розчині NaCl протягом 72 годин. Це випробування дозволяє оцінити здатність лакофарбового покриття протидіяти проникненню вологи.

Перед початком експерименту всі зразки (металеві пластини з нанесеними покриттями) витримували до повного затвердіння лакофарбового матеріалу. Після цього їх зважували на високоточних аналітичних вагах з точністю до 0,0001 г, щоб визначити початкову масу (m_0).

Зразки занурювали у 5 % розчин NaCl таким чином, щоб вся покрита поверхня була у контакті з рідиною. Занурення здійснювали на 72 години, що дозволяло змодельовати довготривалий вплив вологого та агресивного середовища на лакофарбове покриття. Під час експозиції сіль сприяла підвищенню іонної провідності розчину, що могло посилити проникнення вологи у мікропори полімерної матриці.

Після завершення експозиції зразки витягували з розчину, видаляли залишки вологи за допомогою серветок до досягнення поверхневої сухості, після чого проводили повторне зважування (m_1). Величину водонасичення визначали за формулою:

$$W = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%$$

де W – рівень водонасичення (%), m_0 – початкова маса зразка (г), m_1 – маса після експозиції (г).

Визначення корозійної стійкості порошкових лакофарбових матеріалів проводилося шляхом впливу нейтрального сольового туману протягом 48/120/240/480/720 годин відповідно до ДСТУ ISO 9227:2015 «Випробування на корозію в штучних атмосферах. Випробування соляним туманом». Процес випробування включав такі етапи:

1. Для дослідження використовували три металеві пластини (150×60×0,5 мм) зі сталі Ст3, на які наносили декоративно-захисні покриття, що базуються на різних плівкоутворюючих системах.

2. Перед початком випробувань на зразках виконували надрізи покриття до металу (довжина – 110 мм, ширина – 0,2 мм) спеціальним різцем. Пластини з надрізами розміщували у камері сольового туману випробувальною поверхнею догори під кутом $(20 \pm 5)^\circ$ до вертикалі. Камера забезпечувала безперервне розпилення розчину NaCl (50 ± 5) г/дм³ за температури $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$, pH=7,02, із розміром частинок 1-10 мкм. Швидкість осадження розчину вимірювали кожні 24 години, і вона становила $(1,5 \pm 0,5)$ мл/год.

3. Оцінку стану зразків, включаючи визначення відшарування покриття, ступеня ржавіння, розтріскування та корозії, проводили після кожного контрольного періоду: 48/120/240/480/720 годин.

4. Після витримки в камері пластини промивали проточною водою, висували стислим повітрям, а потім за допомогою ножового леза видаляли ослаблене покриття. Далі визначали площу відшарування та розповсюдження корозії від надрізу, вимірюючи її у восьми контрольних точках.

Оцінювання корозійної стійкості покриттів здійснювали відповідно до наступних нормативних документів:

- ДСТУ ISO 4628-8:2015 – оцінювання ступеня відшарування та корозії навколо надрізу або іншого штучного дефекту.
- ДСТУ ISO 9227:2015 – метод випробування в середовищі соляного туману.
- ДСТУ ISO 4628-3:2015 – визначення ступеня іржавіння.
- ДСТУ ISO 4628-4:2015 – оцінка розтріскування покриття.

- ДСТУ ISO 12944-2:2019 – класифікація середовищ за ступенем агресивності для сталевих конструкцій.

Зображення випробувального приладу наведено на рис. 2.11.



Рис. 2.11. Камера сольового туману «C&W Specialist Equipment».

Визначення стійкості покриття до дії рідин проводилося згідно з ДСТУ ISO 2812-3:2020 «Фарби та лаки. Визначення стійкості впливу рідини. Частина 3. Метод із застосуванням абсорбуючого середовища».

Відповідно до методики, 10 крапель тестової рідини наносили на горизонтально розташовану випробувальну пластину на відстані 20 мм від її краю. Випробування тривало 1 годину в атмосферних умовах при температурі 22°C та відносній вологості 65%.

Для дослідження застосовували такі рідини:

- 8% розчин оцтової кислоти (CH_3COOH);
- 40% розчин сірчаної кислоти (H_2SO_4);
- 30% розчин соляної кислоти (HCl);
- 30% розчин азотної кислоти (HNO_3);
- мінеральна олія відповідно до ДСТУ 4129-2002.

Визначення стійкості порошкових лакофарбових матеріалів до ультрафіолетового випромінювання проводилося шляхом впливу штучного УФ-опромінення протягом 100/200/300 годин відповідно до ДСТУ ISO 16474-2:2015

«Методи впливу лабораторного випромінювання – Частина 2: Ксенонові дугові лампи».

Для дослідження використовували три алюмінієві пластини ($150 \times 60 \times 0,5$ мм), на які наносили декоративно-захисні покриття.

Перед початком випробувань зразки кондиціонували в нормальних умовах (температура $23 \pm 2^\circ\text{C}$, відносна вологість $50 \pm 5\%$) протягом 24 годин.

Визначали початкові характеристики покриття: колір, блиск.

Пластини розміщували у камері прискореного старіння горизонтально, випробуваною поверхнею догори.

Випробування проводили відповідно до режиму впливу УФ-опромінення:

- Джерело випромінювання: ксенонова лампа (ISO 16474-2).
- Спектр випромінювання: довжина хвилі 300–400 нм.
- Інтенсивність випромінювання: $(0,89 \pm 0,02)$ Вт/м² при 340 нм.
- Температура експозиції: $(60 \pm 3)^\circ\text{C}$.
- Вологість: $(50 \pm 5)\%$.
- Цикл випробувань: 8 годин УФ-випромінювання при $(60 \pm 3)^\circ\text{C} \rightarrow 4$ години конденсації в темряві при $(50 \pm 3)^\circ\text{C}$.
- Час експозиції: 100, 200, 300 годин.

Оцінку стану зразків, включаючи визначення зміни кольору, блиску, адгезії, мікротвердості та мікроскопічного аналізу пошкоджень, проводили після кожного контрольного періоду.

Після витримки в камері пластини очищували від можливих забруднень стисненим повітрям та проводили такі випробування:

- Визначення зміни кольору (ΔE) – за допомогою спектрофотометра (ISO 7724-3:1984).
- Вимірювання блиску – за допомогою глосметра під кутом 60° (ISO 2813:2014).

Оцінювання деградації покриттів здійснювали відповідно до наступних нормативних документів:

- ДСТУ ISO 16474-2:2015 – метод випробувань у камерах із ксеноновими лампами.
- ДСТУ ISO 7724-3:1984 – визначення кольорових змін у системі CIE

Lab*.

- ДСТУ ISO 2813:2014 – вимірювання блиску.

Зображення приладу наведено на рис. 2.12..



Рис.2.12 Камера визначення стійкості порошкових лакофарбових матеріалів до дії навколишнього середовища.

РОЗДІЛ 3. РОЗРОБКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОРОШКОВИХ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Пошук шляхів підвищення енергоефективності та екологічності покриттів на основі лакофарбових матеріалів обумовив перспективність в розробці порошкових композицій на основі низькотемпературних смол, які здатні до затвердіння при температурах в межах 120 – 150 °С.

Розділ присвячений встановленню закономірностей формування структури полімерної матриці залежно від хімічної будови плівкоутворювача та довжини його ланцюга при залученні модифікаторів у вигляді побічних продуктів феритизації та каталізаторів твердіння з можливістю отримання регульованих фізико-механічних та експлуатаційних властивостей покриттів на їх основі.

3.1. Закономірності формування структури в модельній системі «плівкоутворювач – затверджувач».

В якості плівкоутворювачів було обрано термотвердіючі олігомери у вигляді поліефірних смол при зміні їх молекулярної маси та кислотного числа (КЧ). В якості затверджувача обрано епоксидні смоли типу бісфенолу А при зміні їх епоксидного числа.

Для встановлення закономірностей формування структури полімерної матриці при зміні хімічної будови плівкоутворювача та довжини його ланцюга досліджувані системи (гібридні) сформовано залежно від співвідношення поліефірної та епоксидної смол, наприклад, 50/50, 60/40, 70/30. Перше число відображає частку поліефірного плівкоутворювача, а друге — частку епоксидної смоли в порошковій системі [180]. Це співвідношення визначається кислотним числом поліефірної смоли, яке використовують для розрахунку необхідної кількості епоксидної смоли в складі.

Реакція між епоксидним компонентом та карбоксильними групами поліефіру відбувається досить повільно. Тому, щоб прискорити процес затвердіння покриття, зазвичай додають каталізатор до гібридних полімерних систем. Як каталізатор часто використовують третинні аміни, які додаються вже на етапі виробництва поліефірної смоли, що забезпечує їх рівномірний розподіл в системі [181]. Тому для прискорення процесу затвердіння полімерної матриці використано каталізатор у вигляді третинного аміну, який додано на етапі виробництва поліефірної смоли, що забезпечує їх рівномірний розподіл в системі.

В якості контрольних складів використано гібридну систему лакофарбового покриття на основі смоли ELARESIN® IE73A та епоксидної смоли CHS-EPOXY 130. Склади досліджуваних систем з використанням відібраних плівкоутворюючих речовин та затверджувачів наведено в табл. 3.1.

Затвердіння порошкового покриття на зразках-пластинах на підставі відомих даних щодо режимів полімеризації [182] здійснювалось в камері твердіння при режимі 180 °C, 10 хв, 160 °C, 10 хв., 140 °C, 10 хв. та 120 °C, 10 хв..

Таблиця 3.1 - Склади лакофарбових модельних систем

№ п/п	Найменування	Вміст сировинних матеріалів, %	
		Плівкоутворювач	Затверджувач
Поліефірно-епоксидні системи (Гібридні)			
1	Crylcoat 1501-6 – CHS-EPOXY 130	50	50
2	Crylcoat 1574-6 – CHS-EPOXY 130	50	50
3	Crylcoat 1501-6 – MLB	50	50
4	Crylcoat 1574-6– MLB	50	50
Поліефірно-епоксидна система (контрольний склад_для порівняння)			
5	ELARESIN® IE73A – CHS-EPOXY 130	70	30

Процес формування плівки полімерних композицій включає кілька важливих етапів, таких як коалесценція порошкових частинок, змочування субстрату полімерним розплавом та затвердіння плівки. Взаємодія між полімером та основою, конфігурація молекул полімеру, його хімічна структура та конформація, а також фізико-хімічні властивості самого полімеру, такі як молекулярна маса, в'язкість і поверхневий натяг, суттєво впливають на ефективність кожного з цих етапів [183].

Коалесценція порошкових частинок відбувається, коли окремі частинки плавляться і з'єднуються в єдину масу. Важливими факторами для цього процесу є температура плавлення плівкоутворювача, в'язкість розплаву та поверхневий натяг. Швидкість коалесценції частинок зростає при високому поверхневому натягу і зменшується з підвищенням в'язкості розплаву [184].

Після коалесценції, полімерний розплав розтікається по поверхні субстрату, утворюючи безперервний шар. Це вирівнювання поверхні покриття залежить від реологічних властивостей полімеру, таких як в'язкість і поверхневий натяг. Для ефективного розтікання плівки необхідна низька в'язкість і високий поверхневий натяг, що забезпечує гладке і рівномірне покриття. Однак для кращого змочування субстрату мінімальний поверхневий

натяг полімерного розплаву є важливим, оскільки це дозволяє зменшити натяг на межі між полімером і субстратом, полегшуючи процес змочування.

Затвердіння плівки відбувається після того, як полімерний розплав сформував рівну плівку на поверхні субстрату. Це може бути термореактивний або термопластичний процес в залежності від типу полімеру. У термореактивних системах, де відбуваються хімічні реакції, що збільшують молекулярну масу полімеру, підвищується міцність і зносостійкість покриття. У випадку термопластичних полімерів, після охолодження покриття зберігає свою форму, але не набуває такої жорсткості та термостійкості.

Таким чином, щоб досягти бажаних фізико-механічних властивостей покриттів, необхідно оптимізувати хімічну структуру плівкоутворювача.

За результати досліджень розтікання адгезиву на поверхні субстрату виявлено (рис.3.1), що досліджуванні зразки мають різне розтікання в залежності від молекулярної маси поліефірної смоли. Так, система ELARESIN® IE73A – CHS-EPOXY 130 (контрольний склад) при 180 °C, 10 хв. та 140 °C, 10 хв. має однакове розтікання яке становить 2,4 см. В той же час, системи Crylcoat 1574-6– MLB, Crylcoat 1574-6– CHS-EPOXY 130, Crylcoat 1501-6– MLB при температурі 180 °C, 10 хв призводили до зменшення розтікання адгезиву. Натомість при зменшенні температури затвердіння (140 °C, 10 хв) розтікання систем збільшилось, що характеризувалась показниками 6,1 см, 5,2 см і 3,1 см, відповідно.

Звідси, при зменшенні молекулярної маси поліефірної смоли збільшується розтікання адгезиву на поверхні субстрату. Як приклад, при використанні поліефіру з молекулярною масою 1400 г/моль досягається найкраще зчеплення та адгезія, тоді як зростання молекулярної маси поліефіру та епоксидної смоли (до 3600 г/моль) призводить до погіршення розтікання адгезиву.

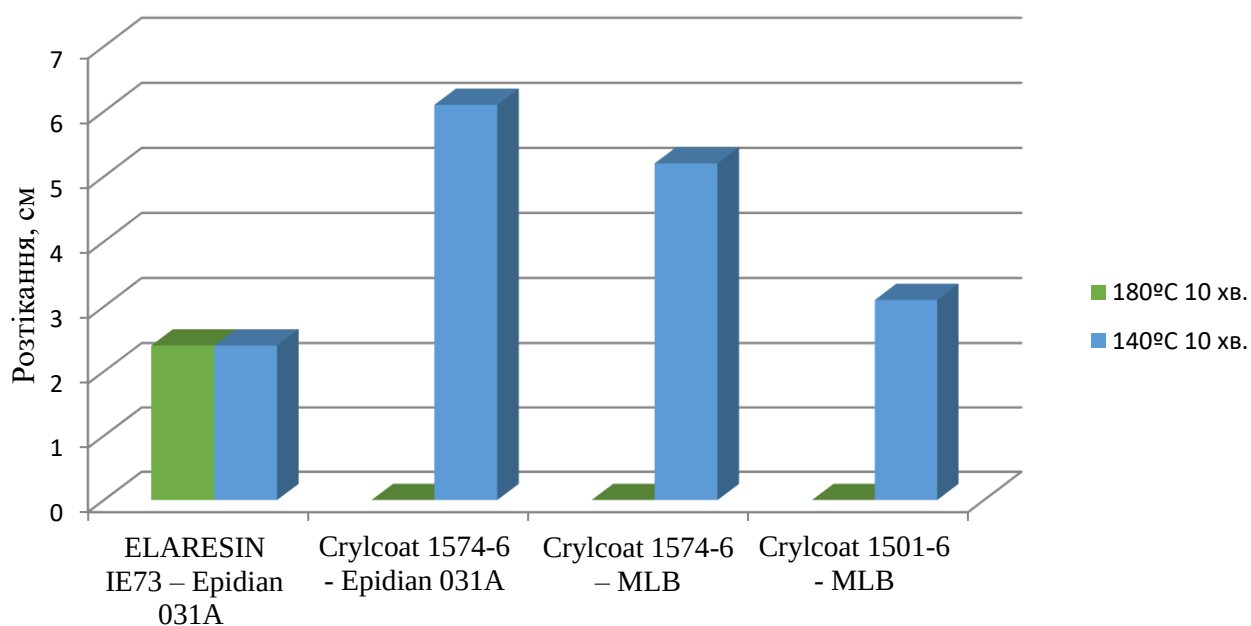


Рис. 3.1. Розтікання досліджуваних систем.

Слід зазначити, що молекулярна маса плівкоутворювача впливає на поверхневий натяг полімеру, що в свою чергу впливає на якість розтікання адгезиву на поверхні субстрату та на механічні характеристики покриття, такі як міцність на згин, адгезію і ударну міцність. Поверхневий натяг грає важливу роль у процесі змочування та формування плівки. Для покращення змочування поверхні субстрату необхідно мінімізувати поверхневий натяг полімеру, в той час як для забезпечення рівномірного розтікання плівки потрібен високий поверхневий натяг. В'язкість розплаву безпосередньо впливає на швидкість формування плівки та її рівномірність. Для досягнення товстих і міцних покриттів важлива помірна в'язкість, яка дозволяє утримувати форму плівки, зменшуючи ризик утворення дефектів. На прикладі ELARESIN® IE73A (3600 г/моль), його висока молекулярна маса серед досліджуваних плівкоутворювачів, обмежує розтікання і зменшує ефективність змочування субстрату за рахунок збільшення поверхневого натягу полімеру до $39,9 \text{ mJ/m}^2$ (рис. 3.2), що в свою чергу негативно впливає на фізико-механічні характеристики систем (рис. 3.3, рис. 3.4). Однак, зменшення молекулярної маси, як це спостерігається у зразках Crylcoat 1574-6 (2000 г/моль) та Crylcoat 1501-6 (2400 г/моль) сприяє покращенню розтікання і позитивно впливає на механічні характеристики покриття, за рахунок зменшення поверхневого натягу полімеру до $38,7 \text{ mJ/m}^2$, 39

mJ/m^2 та $39,4 \text{ mJ/m}^2$ у системах Crylcoat 1574-6 - CHS-EPOXY 130, Crylcoat 1574-6 – MLB та Crylcoat 1501-6 – MLB, відповідно. Це дозволяє досягти більш рівномірного розіткання покриття, покращення зчеплення з субстратом, а також підвищення ударної міцності та адгезії. Наприклад, система Crylcoat 1574-6–CHS-EPOXY 130 показала значне покращення механічних характеристик при 140°C , досягаючи ударної міцності 20 см/кг , в порівнянні з контрольним складом.

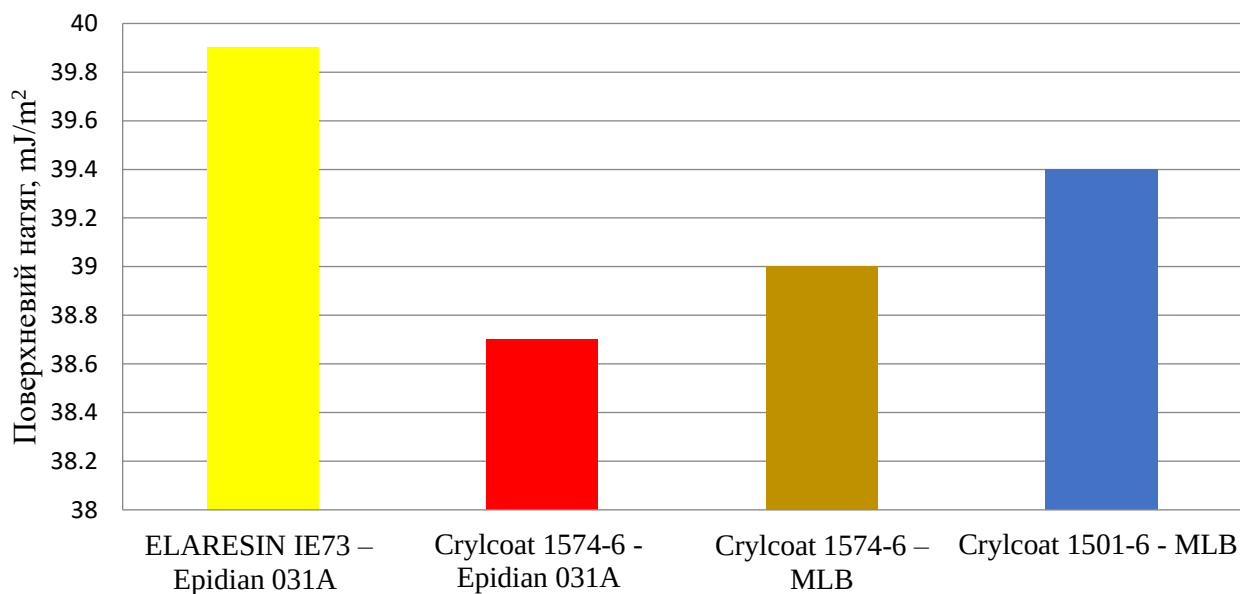


Рис. 3.2. Поверхневий натяг досліджуваних систем .

За результатами досліджень фізико-механічних властивостей досліджуваних систем виявлено, що адгезія та міцність покриття суттєво змінюються залежно від молекулярної маси плівкоутворювача та зміни температури затвердіння системи. Так, покриття на основі ELARESIN® IE73A – CHS-EPOXY 130 (контрольний склад) при температурі 180°C , 10 хв характеризується наступними властивостями: міцність до дії зворотного удару, – 10 см/кг (рис. 3.1), міцність на згин навколо циліндричного стрижня становить 8 мм (рис. 3.2), адгезія методом решітчастого надрізу відповідає класу 0.

Зниження температури до 160°C , 10 хв., призвело до зменшення міцності до дії зворотнього удару до, – 5 см/кг , міцність на згин навколо циліндричного стрижня становить 12 мм, адгезія методом решітчастого надрізу відповідає класу 1. При температурі 140°C та 120°C 10 хв, міцність до дії зворотнього удару, – 0 см/кг , міцність на згин навколо циліндричного стрижня зразок не пройшов,

адгезія методом решітчастого надрізу відповідає класу 3.

Crylcoat 1501-6– MLB. Система на основі Crylcoat 1501-6– MLB при температурі 180 °С, 10 хв., характеризується міцністю до дії зворотного удару, – 5 см/кг, міцність на згин навколо циліндричного зразок не пройшов.

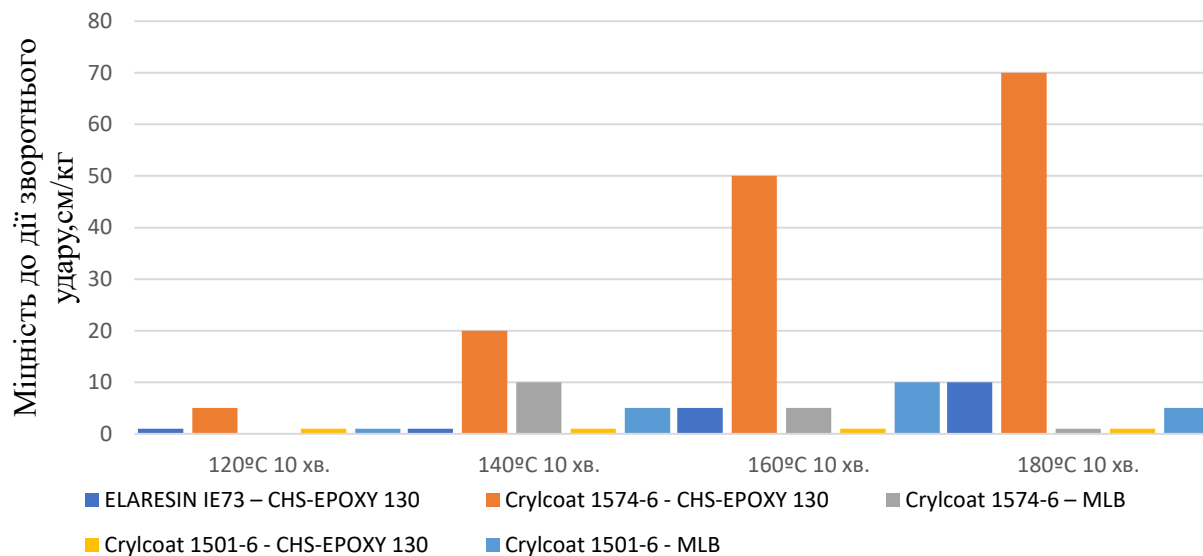


Рис. 3.3. Міцність досліджуваних систем до дії зворотнього удару .

Зниження температури до 160 °С, 10 хв., призвело до покращення властивостей, міцність до дії зворотного удару, – 10 см/кг, міцність на згин навколо циліндричного стрижня 12 мм, адгезія методом решітчастого надрізу відповідає класу 0.

При 140 °С, 10 хв., властивості покриття погіршились, міцність до дії зворотного удару, – 5 см/кг, міцність на згин навколо циліндричного стрижня 14 мм, адгезія методом решітчастого надрізу відповідає класу 0.

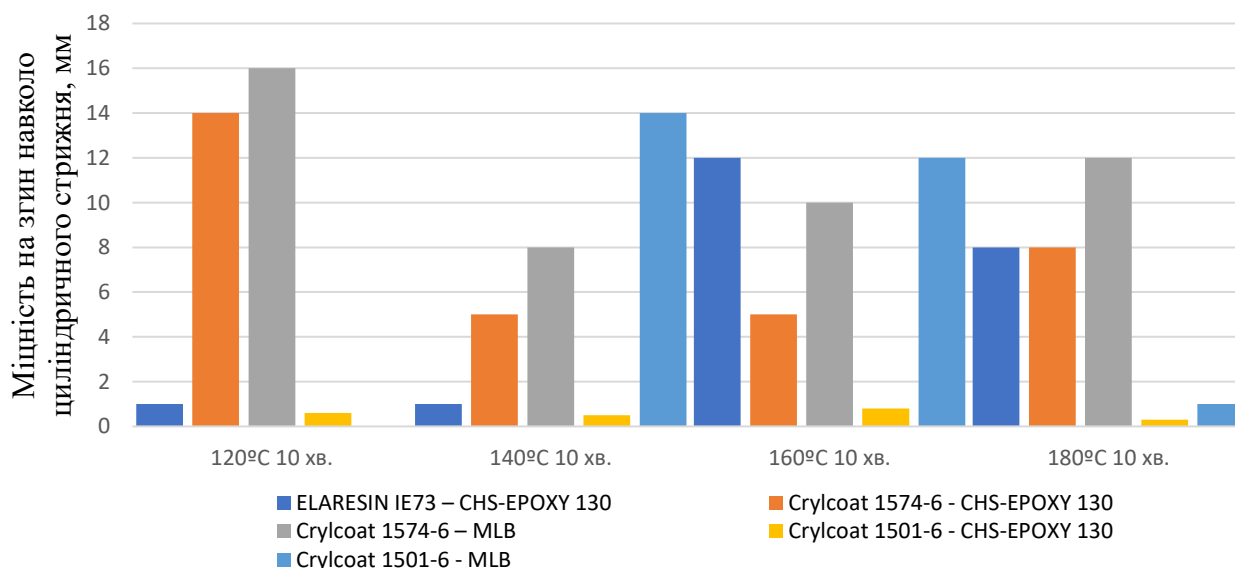


Рис. 3.4. Міцність на згин досліджуваних систем.

Водночас система на основі плівкоутворювача Crylcoat 1501-6 та затверджувача CHS-EPOXY 130 при жодній із заданих температур не пройшла випробувань – (спостерігається відшарування покриття)

Crylcoat 1574-6– MLB. Покриття на основі плівкоутворювача Crylcoat 1574-6– MLB при температурі 180 °C, 10 хв. має міцність до дії зворотного удару на рівні – 1 см/кг, міцність на згин навколо циліндричного стрижня 12 мм, адгезія методом решітчастого надрізу відповідає класу 1.

При температурі 160 °C, 10 хв., спостерігається зростання характеристик покриття, а саме міцність до дії зворотного удару, – 5 см/кг, міцність на згин навколо циліндричного стрижня 10 мм, адгезія методом решітчастого надрізу відповідає класу 0.

Подальше зниження температури до 140 °C, 10 хв., показало підвищення властивостей покриття, міцність до дії зворотного удару, – 10 см/кг, міцність на згин навколо циліндричного стрижня 8 мм, адгезія методом решітчастого надрізу відповідає класу 0.

При 120 °C, 10 хв. випробування на міцність до дії зворотного удару зразок не пройшов, міцність на згин навколо циліндричного стрижня становила 16 мм, адгезія методом решітчастого надрізу відповідає класу 1.

Crylcoat 1574-6– CHS-EPOXY 130. В той же час, покриття на основі Crylcoat 1574-6–CHS-EPOXY 130 показало найкращі результати при кожному температурному режимі, серед інших досліджуваних зразків. При температурі 180 °C, 10 хв., характеризується наступними властивостями: міцність до дії зворотного удару, – 70 см/кг, що в 7 разів більше в порівнянні з контрольним складом, міцність на згин навколо циліндричного стрижня 8 мм, адгезія методом решітчастого надрізу відповідає класу 0.

При температурі 160 °C, 10 хв., міцність до дії зворотного удару становила 50 см/кг, міцність на згин навколо циліндричного стрижня 5 мм, адгезія методом решітчастого надрізу відповідає класу 0.

Подальше зниження температури до 140 °C, 10 хв., показало наступні результати: міцність до дії зворотного удару, – 20 см/кг, міцність на згин навколо

циліндричного стрижня 5 мм, адгезія методом решітчастого надрізу відповідає класу 0.

При 120 °С, 10 хв., міцність до дії зворотного удару становила 5 см/кг, міцність на згин навколо циліндричного стрижня 14 мм, адгезія методом решітчастого надрізу відповідає класу 0.

Отже, для покращення фізико-механічних властивостей полімерних покриттів необхідно зберігати оптимальне співвідношення розтікання та молекулярної маси, що дозволяє досягти кращої рівномірності покриття, високої адгезії і механічної міцності.

3.2. Захисні властивості модельних систем

Водонасичення. Для встановлення захисних властивостей сформованої матриці досліджуваних систем виконано аналіз водонасичення при дії 5 % розчину NaCl. Для порівняння захисних властивостей використано традиційну рідку систему на основі акрилової смоли

Для оцінки водонасичення всі зразки були витримані до повного затвердіння. Потім зразки (металеві пластини, покриті відповідними системами) були зважені на високоточних вагах і занурені у сольовий розчин із подальшим витримуванням протягом 72 годин. Після завершення експерименту зразки були витягнуті, висушені серветками до поверхневої сухості і повторно зважені для оцінки зміни ваги. В якості порівняння, використано традиційну рідку систему (яка використовується для захисту від корозії металевих виробів і конструкцій) у вигляді акрилу.

За результатами дослідження встановлено, що найбільше водонасичення спостерігалось в покриття на основі традиційної акрилової фарби. Вага перед зануренням становить 44,23 гр., по закінченню експерименту – 44,36 гр., що визначає збільшення водопоглинання на 0,31 %.

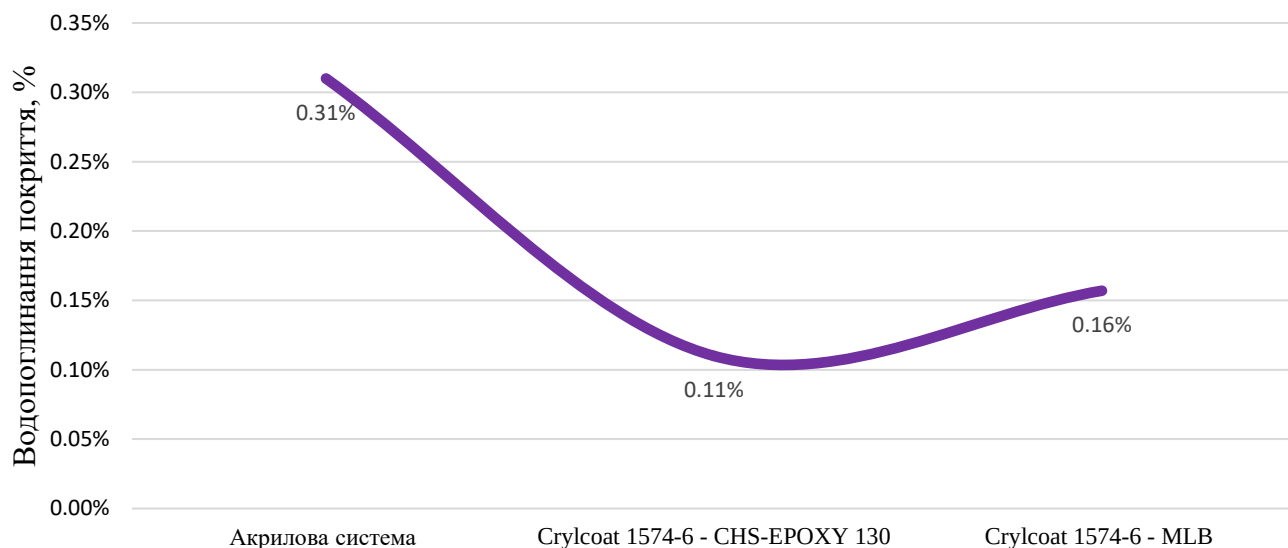


Рис. 3.5. Водонасичення покриття на основі досліджуваних систем.

Результат найбільшого водонасичення традиційної рідкої фарби пояснюється тим, що під час висихання акрилової фарби розчинники випаровуються, залишаючи порожнини або мікропори у структурі плівки, ці пори стають каналами для проникнення води. Крім того, наявність полярних функціональних груп в акриловій смолі, а саме гідроксильні (-ОН) і карбоксильні (-COOH) групи, які залишаються незреагованими або не повністю захищеними в полімерній сітці. Ці групи здатні утворювати водневі зв'язки з молекулами фарби.

Порошкові гібридні системи показали кращі результати в порівнянні з рідкою акриловою системою завдяки кільком ключовим факторам, пов'язаним із їхньою хімічною структурою, процесом утворення покриття і властивостями полімерної матриці.

Порошкові термореактивні покриття утворюються під час термообробки, під час якої поліефірні смоли і епоксидні компоненти вступають у реакцію з утворенням щільної тривимірної полімерної сітки. Ця сітка мінімізує проникнення води через відсутність мікропор і високий ступінь зшивання молекул. Також процес полімеризації при високій температурі забезпечує повне зшивання молекул, що залишає мінімум незв'язаних функціональних груп.

Різниця в водонасиченні між гібридними покриттями може бути пов'язана з різним числом кислотності поліефірних смол ELARESIN® IE73A (38 мг КОН/г) та Crylcoat 1574-6 (66 мг КОН/г).

Число кислотності являє собою кількість кислотних груп ($-\text{COOH}$) у складі смоли, яка виражається як кількість міліграмів гідроксиду калію (KOH), необхідного для нейтралізації кислот у 1 грамі смоли. Вище число кислотності свідчить про більший вміст вільних або залишкових карбоксильних груп.

Різниця в результатах між гібридними системами пояснюється тим що система на основі поліефірної смоли Crylcoat 1574-6 має вище число кислотності, в порівнянні з ELARESIN® IE73A а отже має більшу кількість полярних карбоксильних груп ($-\text{COOH}$). Більша кількість карбоксильних груп у смолі збільшує кількість активних центрів, які притягують воду.

Гібридні порошкові системи показали кращі результати у порівнянні з рідкою акриловою фарбою через щільну і непористу структуру, меншу кількість полярних груп, відсутність розчинників та високу стійкість до гідролізу.

Термообробка забезпечила щільну полімерну сітку, яка значно зменшує здатність до водонасичення, тоді як рідка акрилова фарба має пористу структуру та високу гігроскопічність, що робить її більш схильною до поглинання води.

Припускається що зі зростанням числа кислотності, зростає кількість карбоксильних груп ($-\text{COOH}$), що сприяє водонасиченню через полярність, іонізацію та можливість утворення водневих зв'язків. Це робить такі смоли більш чутливими до впливу вологи, особливо в агресивних середовищах (сольових розчинах). Для покращення властивостей водостійкості необхідно модифікувати систему або використовувати захисні покриття.

3.3. Фізико-хімічні характеристики досліджуваних систем.

Для оцінки структури та бар'єрних властивостей полімерних покриттів важливим інструментом є електрохімічна імпедансна спектроскопія (EIS). Цей метод дозволяє вивчати електрохімічну поведінку покриттів при їх зануренні в розчин електроліту, що дає змогу не лише дослідити взаємодію між покриттям і субстратом, але й отримати інформацію про його здатність захищати матеріали від агресивних впливів. Електрохімічний імпеданс є опором системи до змінного струму, який протікає через неї при застосуванні змінної напруги, що змінюється згідно з гармонійним законом. Завдяки вимірюванню ємнісного опору можна детально оцінити фізико-хімічні характеристики покриттів і прогнозувати їх

бар'єрні властивості [185].

Цей підхід дає змогу краще зрозуміти, як полімерні покриття взаємодіють з підкладкою, і яку роль відіграє ця взаємодія у забезпеченні захисту від корозійних та інших руйнівних процесів. У подальшому дослідженні буде розглянуто, як зміни в електрохімічному опорі покриття можуть свідчити про його деградацію та початок корозійних процесів, а також як цей метод може допомогти у прогнозуванні довговічності покриттів в реальних умовах експлуатації.

В ідеальному випадку, коли полімерне покриття має високу якість міжфазної поверхні «полімер-субстрат», його опір на високих частотах залишається стабільним, що свідчить про його бар'єрні властивості. Водночас, коли в покритті виникають дефекти, які дозволяють електроліту проникати в матеріал, його опір зменшується, і на фазових характеристиках можна спостерігати зміни, що вказують на деградацію покриття.

Спочатку покриття забезпечує хороший бар'єрний захист, оскільки на низьких частотах його імпеданс зберігає високу величину. Проте з часом, коли електроліт проникає в структуру покриття, воно починає деградувати. Спочатку зменшується опір на низьких частотах, що свідчить про проникнення електроліту в покриття і утворення мікропор. При подальшому просочуванні електроліту в плівку розвиваються провідні шляхи, що дозволяють електроліту досягти поверхні субстрату, що, в свою чергу, призводить до початку корозійних процесів на металі. Це відображається в зміні фазового кута та появі плато на кривій імпедансу, що є ознакою серйозних пошкоджень покриття [186].

Корозійні процеси починаються тоді, коли в покритті виникають наскрізні дефекти, які дозволяють електроліту безперешкодно проникати до субстрату. У цей момент опір покриття більше не залежить від частоти, оскільки основна частина струму проходить через пори покриття, а не через його діелектричні властивості. Це означає, що полімерне покриття перестає виконувати свою захисну функцію і стає «проникним» для корозійних процесів. Важливим є те, що при утворенні пор та інших дефектів покриття з'являються додаткові шляхи для корозійних іонів, що ще більше знижує ефективність покриття як бар'єра.

Отже, електрохімічна імпедансна спектроскопія є важливим інструментом

для оцінки бар'єрних властивостей полімерних покриттів, а також для вивчення процесів деградації та корозії. В результаті досліджень можна визначити, як з часом покриття втрачає свої захисні властивості через проникнення електроліту та розвиток дефектів, що веде до корозії субстрату. Своєчасний аналіз і контроль таких змін дозволяють покращити розробку і використання полімерних покриттів для захисту матеріалів від корозії.

Додаткове застосування інфрачервоної фур'є-спектроскопії (ІЧС) дозволяє вивчати хімічні зміни в полімерному покритті під впливом електроліту, зокрема виявляти зміни в хімічних зв'язках, утворення перехресних зшивок і функціональних груп, що можуть впливати на механізм деградації покриття. Спектри, отримані за допомогою ІЧС, дають змогу зрозуміти, як зміни в хімічному складі матеріалу впливають на його корозійну стійкість.

Для проведення вимірювань EIS використано обладнання VersaSTAT 4 із триелектродною системою: досліджувані зразки площею 1 см² виконували роль робочого електрода, каломельний електрод був еталонним, а графітовий – протилежним електродом. Вимірювання проводились у діапазоні частот змінного струму від 0,01 Гц до 100 кГц за амплітуди прикладеної напруги 5 мВ. Аналіз даних дозволив оцінити залежність опору покриття від частоти, зміни фазового кута, формування провідних шляхів у структурі та початок корозійних процесів на поверхні субстрату. У ході дослідження також визначали параметри, такі як опір пор (R_p), опір перенесення заряду (R_{ct}), дифузійний опір Варбурга (Z_d) та ємнісний опір покриття (Z).

Дослідження ІЧС виконано в реальному часі на спектрометрі «Bruker Tensor» (Bruker Optik GmbH, Німеччина). Вимірювання здійснювали у діапазоні 400–4000 см⁻¹ із спектральною роздільністю 4,0 см⁻¹, при цьому було забезпечено сканування у температурному інтервалі від 20 до 250 °C з накопиченням 32 сканів для підвищення точності.

В результаті досліджень виявлено, що системи ELARESIN® IE73A – Epidian 031 A, Crylcoat 1574-6 – Epidian 031 A та Crylcoat 1574-6 – MLB, забезпечують різні бар'єрні властивості в умовах занурення в електроліт. Для системи ELARESIN® IE73A – Epidian 031 A, яка демонструє кращі результати, імпеданс після 500 годин занурення зберігається на рівні $2,2 \times 10^9$ Ом•см², з

незначним зниженням після 1000 годин до $2,0 \times 10^9$ Ом•см², що свідчить про стабільність бар'єрних властивостей (рис. 3.6). ІЧ-спектри цієї системи показують інтенсивні смуги поглинання на 1110 см⁻¹ (розтягнення ефірного зв'язку C-O-CH₂), що підтверджує зшивання поліефірних та епоксидних компонентів покриття. Згідно ІЧС (рис. 3.7) спостерігається смуги поглинання на 1214 см⁻¹, 1535 см⁻¹, 1705 см⁻¹, що вказує на наявність естерних (-C-O-) та карбонових (-C=O) груп, що свідчить про стабільність структури покриття. Смуги поглинання на 1020 см⁻¹ та 2970 см⁻¹ відповідають ОН-групам, що вказує на мінімальну гідролітичну деградацію, а смуги на 2360 см⁻¹ та 2800 см⁻¹ підтверджують відсутність значних змін у структурі полімеру.

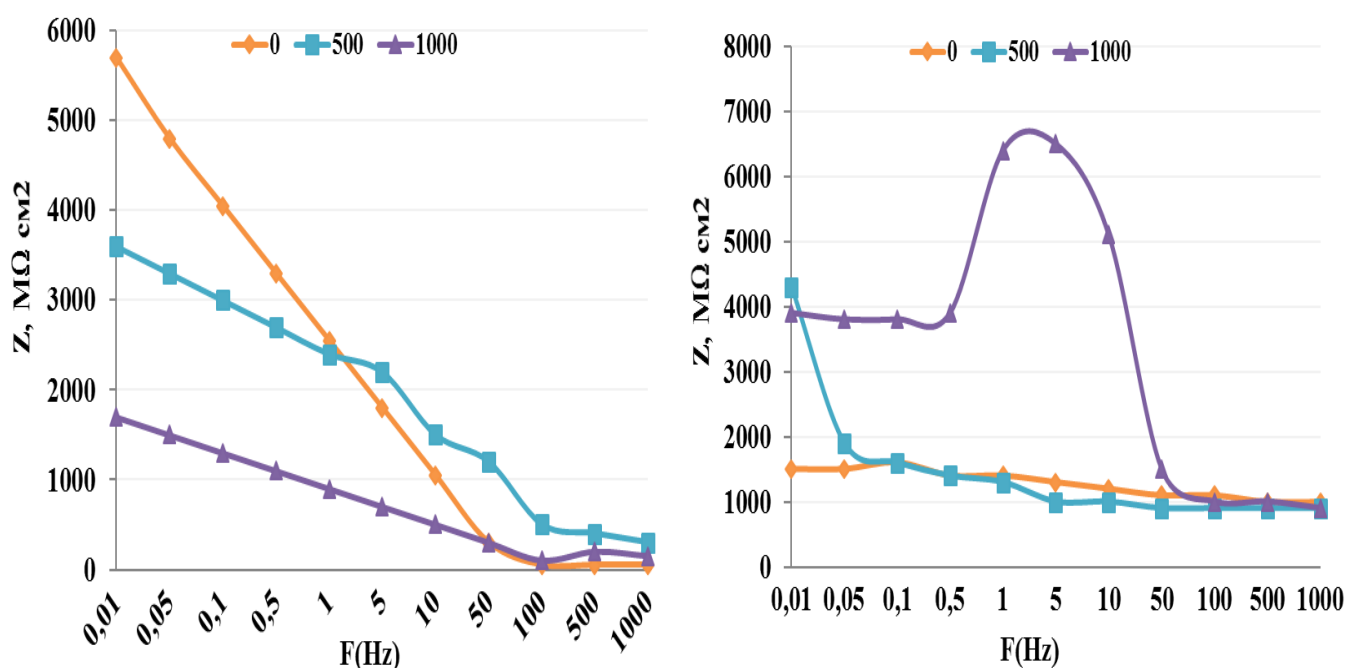


Рис 3.6 Графіки EIC системи ELARESIN® IE73A – Epidian 031 A.

Crylcoat 1574-6 – Epidian 031 A має середні результати, де імпеданс після 500 годин занурення знижується до $2,0 \times 10^9$ Ом•см², а після 1000 годин до $1,7 \times 10^9$ Ом•см², що вказує на незначне погіршення бар'єрних властивостей (рис. 3.8). ІЧ-спектри цієї системи також показують смугу на 1110 см⁻¹, що підтверджує зшивання полімерів, але інтенсивність смуг на 1214 см⁻¹, 1535 см⁻¹ та 1705 см⁻¹ знижується, що свідчить про початковий гідроліз естерних і карбонових груп. Смуги поглинання на 1020 см⁻¹ та 2970 см⁻¹ відповідає ОН-групам, що визначає наявність гідролітичної деградації. Смуги на 2360 см⁻¹ та 2800 см⁻¹ вказують на деякі зміни в структурі через дифузію електроліту.

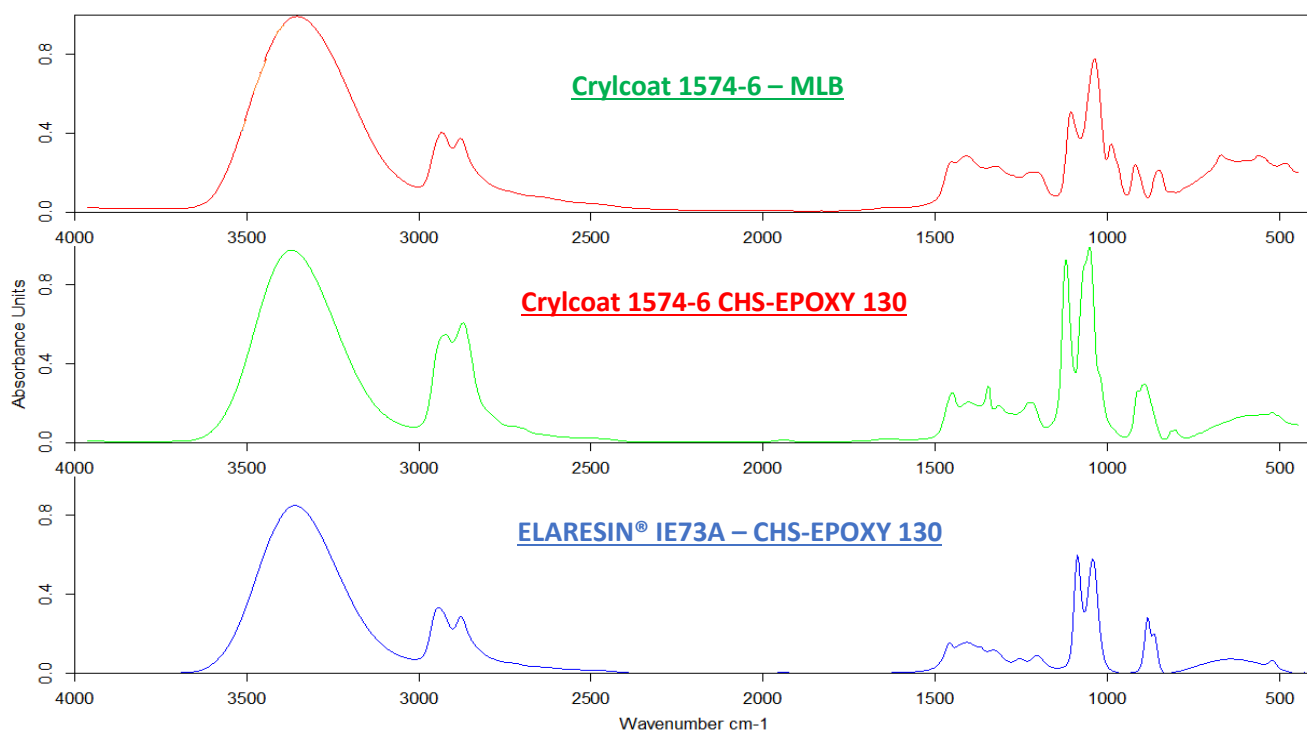


Рис 3.7 ІЧ спектри досліджуваних систем.

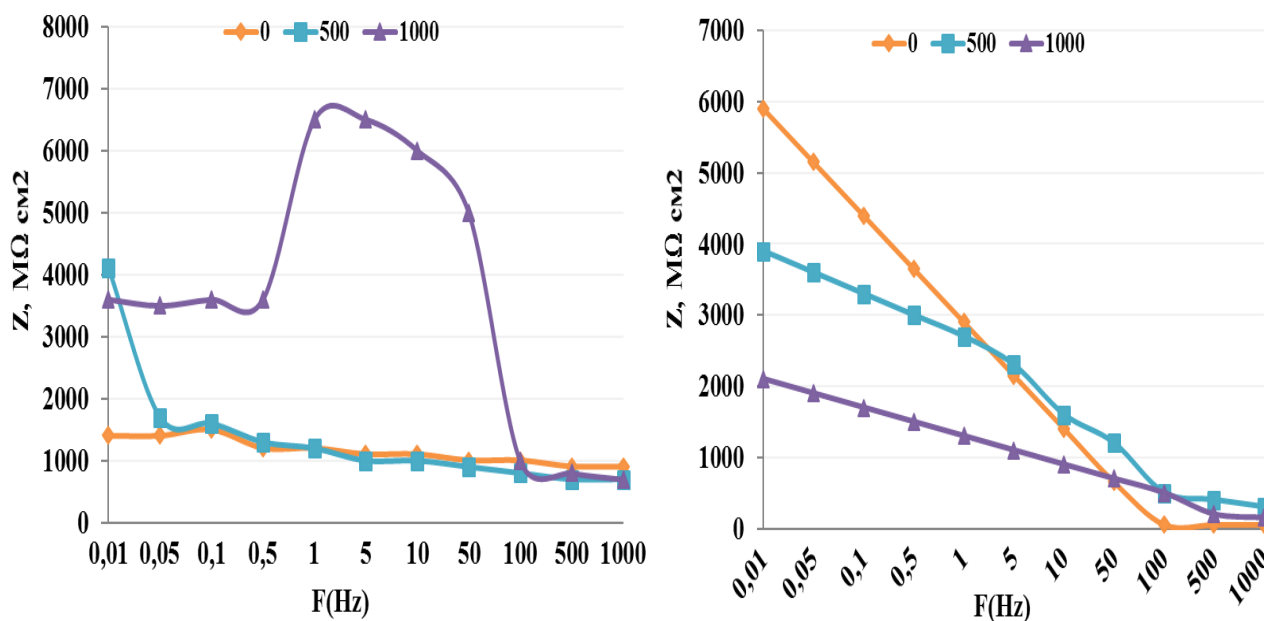


Рис 3.8 Графіки EIS системи Crylcoat 1574-6 – Epidian 031 A.

Система **Crylcoat 1574-6 – MLB** має наступні бар'єрні властивості – імпеданс після 500 годин занурення знижується до $1,7 \times 10^9$ Ом•см², а після 1000 годин до $1,4 \times 10^9$ Ом•см², що вказує на ще більше погіршення бар'єрних властивостей (рис. 3.9). ІЧ-спектри цієї системи також показують знижену інтенсивність смуги на 1110 см⁻¹, що вказує на порушення зшивання полімерних компонентів. Поглинання на 1214 см⁻¹, 1535 см⁻¹ та 1705 см⁻¹ знижується, що свідчить про інтенсивний гідроліз естерних і карбонових груп. Присутність смуг

на 1020 см^{-1} та 2970 см^{-1} вказує на гідролітичну деградацію, а смуги на 2360 см^{-1} та 2800 см^{-1} підтверджують вищий рівень проникності покриття та деградації структури через дифузію.

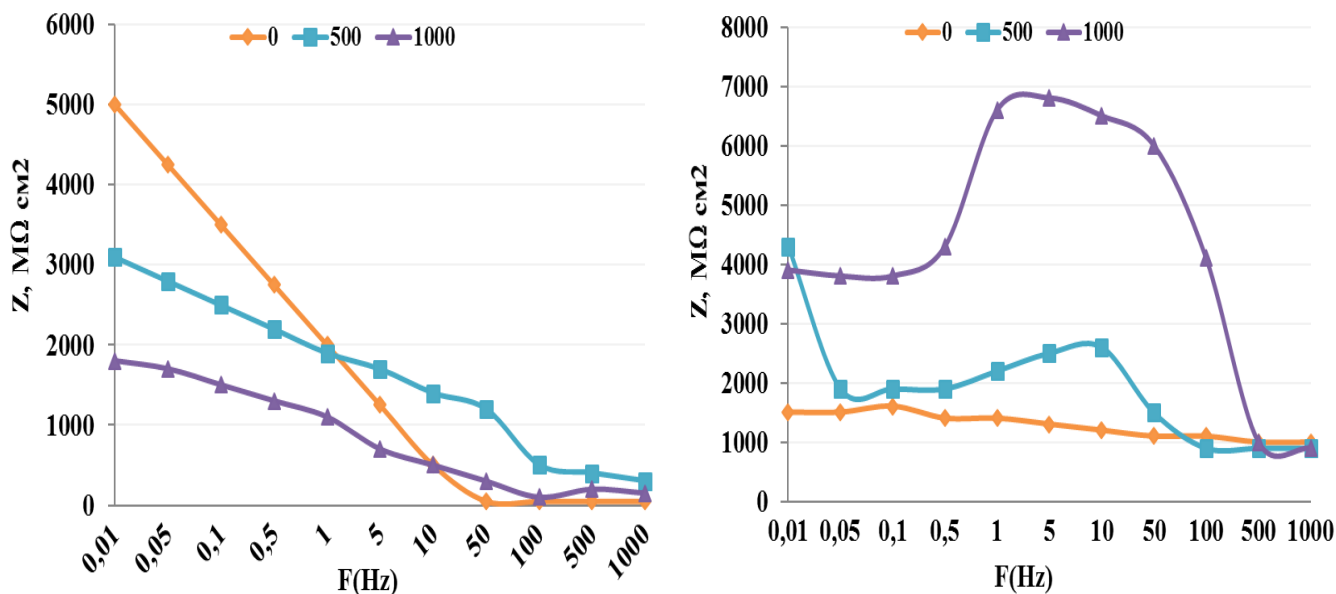


Рис 3.9. Графіки EIS системи Crylcoat 1574-6 – MLB.

Карбоксильні групи поліефірних смол (ELARESIN® IE73A або Crylcoat 1574-6) реагують із епоксидними групами смол Epidian 031 A або MLB, утворюючи поперечні зв'язки (ефірні зв'язки). Цей процес визначає щільність полімерної сітки. Реакція зшивання: $-\text{COOH} + -\text{CH}-\text{CHO} \rightarrow -\text{COO}-\text{CH}_2- + -\text{OH}$.

Смуга 1110 см^{-1} (розтягнення $\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$, ефірний зв'язок) підтверджує утворення поперечних зв'язків. У системах із низьким числом кислотності (ELARESIN® IE73A) смуга на 1110 см^{-1} інтенсивна, що вказує на добре зшити сітку. У Crylcoat 1574-6 ця смуга слабша, що свідчить про недостатнє зшивання через залишкові карбоксильні групи.

Складноефірні зв'язки, що утворюються внаслідок зшивання, можуть руйнуватися у присутності електроліту, спричиняючи гідроліз: $-\text{COO}- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow -\text{COOH} + -\text{OH}$.

Смуги на 1214 см^{-1} , 1535 см^{-1} , і 1705 см^{-1} відповідають естерним ($-\text{C}-\text{O}-$) і карбоновим ($-\text{C}=\text{O}$) групам. У ELARESIN® IE73A ці смуги зберігають інтенсивність, що свідчить про стабільність складноефірних зв'язків. У Crylcoat 1574-6 інтенсивність цих смуг знижується, вказуючи на руйнування естерних

зв'язків через гідроліз.

Смути на 1020 см^{-1} (розтягнення ОН-груп) і 2970 см^{-1} (деформація ОН-груп) посилюються у Crylcoat 1574-6, що свідчить про утворення нових ОН-груп внаслідок іонізації. У ELARESIN® IE73A ці смуги слабкі, що вказує на мінімальну іонізацію. Натомість у Crylcoat 1574-6 більша кількість карбоксильних груп сприяє утворенню іонів -COO^- , які притягують воду та електроліт, посилюючи проникність.

Звідси неостатня щільність полімерної матриці та залишкові полярні групи створюють шляхи для проникнення електроліту. Іонізовані групи (-COO^-) взаємодіють із іонами з електроліту (Na^+ , Cl^-), сприяючи осмотичному ефекту. Смути на 2360 см^{-1} і 2800 см^{-1} відповідають змінам у структурі полімеру через взаємодію з електролітом. У Crylcoat 1574-6 ці смуги інтенсивніші, що свідчить про підвищену проникність і деградацію структури. У ELARESIN® IE73A ці смуги менш виражені, що вказує на кращу стійкість до дифузії електроліту.

Таким чином, поліефірна смола з меншим числом кислотності (ELARESIN® IE73A) демонструє кращі бар'єрні властивості завдяки щільній полімерній сітці, меншій кількості полярних груп (-COOH) і високій стійкості до гідролізу. поліефірна смола з більшим числом кислотності (Crylcoat 1574-6) має більше карбоксильних груп, що сприяє гідролітичній деградації, іонізації та проникненню електроліту, погіршуючи бар'єрні властивості.

Згідно дослідження бар'єрних властивостей гібридних лакофарбових систем на основі різних поліефірних смол (ELARESIN® IE73A, Crylcoat 1574-6) виявлено, що стійкість покриттів до електролітів значно залежить від числа кислотності поліефірної смоли. Система ELARESIN® IE73A – Epidian 031 A продемонструвала найкращі бар'єрні властивості, зберігаючи стабільний імпеданс навіть після тривалого занурення в електроліт. Ця система має менше карбоксильних груп, що забезпечує високу стійкість до гідролізу та проникнення електроліту. У той же час, система Crylcoat 1574-6 – Epidian 031 A показала помітне зниження імпедансу та наявність гідролітичної деградації, що свідчить про більшу схильність до руйнування при взаємодії з електролітом.

Отже, для забезпечення тривалого захисту від агресивних середовищ важливим є вибір поліефірних смол з низьким числом кислотності, що сприяє

формуванню більш щільної і стабільної полімерної сітки, яка забезпечує кращу стійкість до гідролізу та проникнення електrolітів.

3.4. Класифікація досліджуваних систем до категорій атмосферної корозійної агресивності.

Для дослідження впливу числа кислотності плівкоутворювача на корозійну стійкість порошкових лакофарбових систем було проведено випробування в агресивному середовищі.

Методика визначення корозійної стійкості порошкових лакофарбових матеріалів до впливу нейтрального сольового туману базується на стандарті ДСТУ ISO 9227:2015 і передбачає експозицію зразків покриттів на сталевих пластинах в камері соляного туману протягом певного часу. Випробування проводяться за кілька проміжків часу (48, 120, 240, 480, 720 годин), щоб оцінити, як покриття витримує агресивний вплив сольового туману.

Для дослідження використано сталеві пластини ($150 \times 60 \times 0,5$ мм) зі сталі Ст3, на які нанесено декоративно-захисні порошкові покриття. Перед тестуванням на зразках робляться надрізи покриття до металу спеціальним різцем, довжина яких складає 110 мм, а ширина — 0,2 мм. Це дозволяє створити штучні дефекти на покритті, що допомагають вивчити його поведінку під впливом корозії.

Зразки розміщено в камері соляного туману під кутом $(20 \pm 5)^\circ$ до вертикалі. В камері відбувається безперервне розпилення розчину хлористого натрію (NaCl) з концентрацією 50 ± 5 г/дм³ при температурі $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$ та рН 7,02. Частки туману мають дисперсність від 1 до 10 мкм, і швидкість збору розчину становить $(1,5 \pm 0,5)$ мл/год.

Після витримки зразків в камері соляного туману, їх промивають під проточною водою і сушать стислим повітрям. Потім, за допомогою ножа, видаляють ослаблене покриття, і проводять оцінку кількості відшарувань та корозійних пошкоджень в зоні надрізу. Оцінка корозії проводиться в 8 точках, зокрема визначається площа відшарування покриття та розширення корозії від місця надрізу.

Оцінку результатів досліджень проведено згідно з наступними

нормативними документами:

ДСТУ ISO 4628-8:2015 — для оцінки кількості та типу дефектів покриття, включаючи відшарування та корозію навколо надрізу.

ДСТУ ISO 4628-3:2015 — для оцінки ступеня іржавіння на місці надрізу.

ДСТУ ISO 4628-4:2015 — для оцінки ступеня розтріскування покриття.

ДСТУ ISO 12944-2:2019 — для класифікації корозійної стійкості покриття відповідно до типів середовищ, що визначають загальну стійкість покриття до агресивних впливів.

Ця методика дозволяє детально вивчити, як різні типи покриттів реагують на вплив сольового туману і визначити їх довговічність та ефективність захисту від корозії в умовах агресивного навколишнього середовища.

Система ELARESIN® IE73A – CHS-EPOXY 130. За результатами досліджень виявлено (рис.3.10, рис. 3.11), що використання контрольного складу на основі системи ELARESIN® IE73A – CHS-EPOXY 130 призводить до отримання наступних показників відшарування покриття, які становлять 7,3 мм, а також розширення корозії металу на рівні 2,8 мм при дії сольового туману протягом 480 годин. При цьому досліджуваний зразок характеризується ступенем ржавіння Ri1 згідно ДСТУ ISO 4628-3:2015, що відповідає площі ржавіння 0,05 %. Категорія корозійної стійкості відповідає класу C3 (середній) при забезпечені середнього класу довговічності (M) від 7 до 15 років у відповідності до ДСТУ ISO 12944-2:2019, а також низькому класу довговічності (L) до 7 років згідно ДСТУ ISO 12944-1:2019 .

Crylcoat 1574-6– CHS-EPOXY 130. Використання системи на основі плівкоутворювача Crylcoat 1574-6 та затверджувача CHS-EPOXY 130 призводить до збільшення показника середнього відшарування покриття до 12,1 мм, але водночас середня ширина корозії металу становить 2,5 мм, так як і в контрольному складі. Ступінь ржавіння досліджуваної системи відповідає класу Ri1, що відповідає площі ржавіння 0,05 %. Категорія корозійної стійкості відповідає класу C3 (середній) при забезпечені середнього класу довговічності (M) від 7 до 15 років.

Crylcoat 1574-6- MLB . В той же час, використання системи на основі плівкоутворювача Crylcoat 1574-6 та затверджувача MLB показав наступні

результати: середнє відшарування покриття становить 16,4 мм, що в два рази більше в порівнянні з контрольним складом, а також із складом на основі Crylcoat 1574-6 та затверджувача CHS-EPOXY 130. Середня ширина корозії металу становила 3,7 мм, що також на 50 % більше в порівнянні з контрольним складом та складом на основі Crylcoat 1574-6 та затверджувача CHS-EPOXY 130.

Ступінь ржавіння досліджуваної системи відповідає класу R11, що відповідає площі ржавіння 0,05 %. Категорія корозійної стійкості відповідає класу C3 (середній) при забезпеченні середнього класу довговічності (M) від 7 до 15 років.

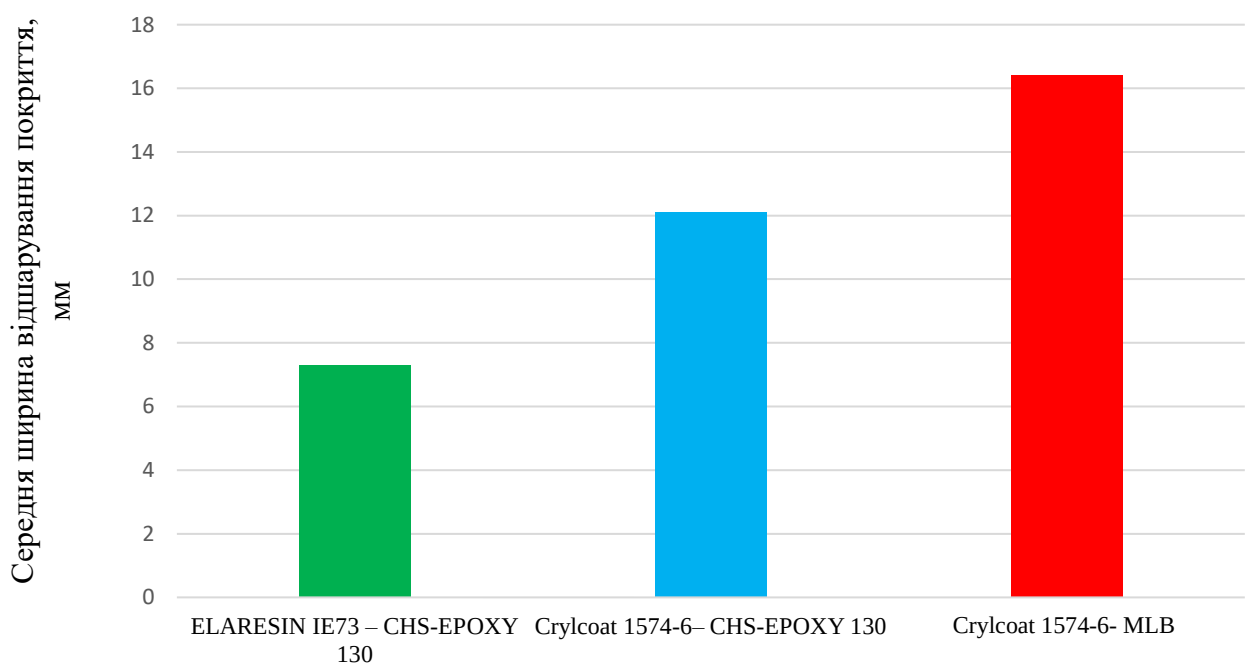


Рис. 3.10. Середня ширина відшарування покриття.

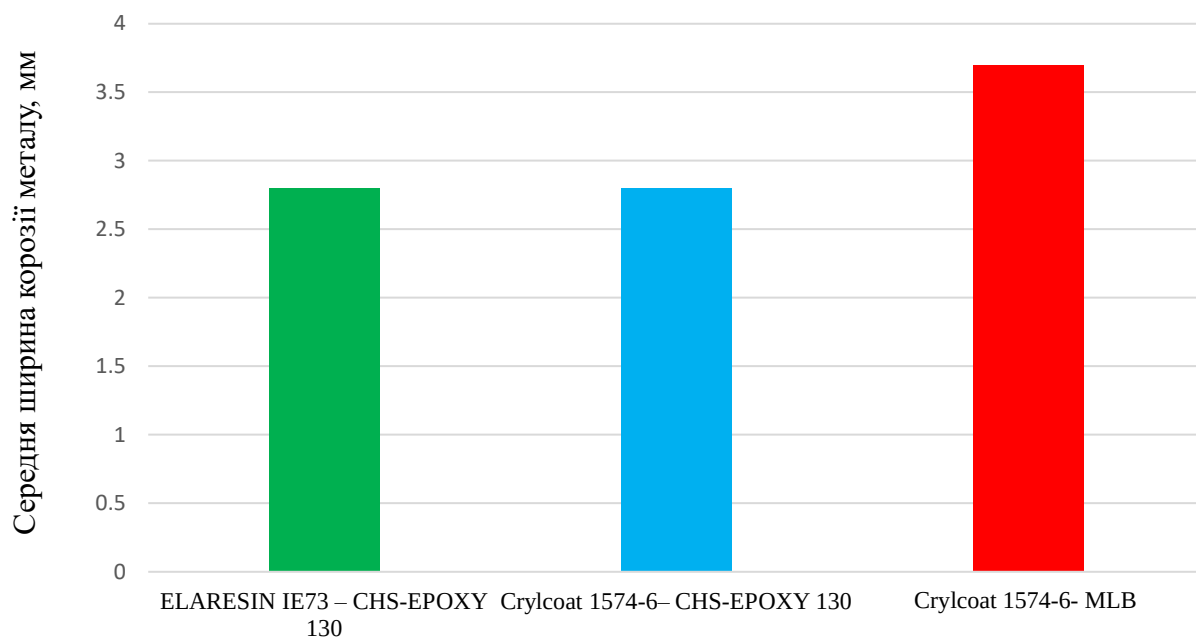


Рис. 3.11. Середня ширина корозії металу.

З метою покращення антикорозійних властивостей системи на основі Crylcoat 1574-6 було використано епоксидну смолу Epidian 031A, яка має вищий епоксидний еквівалент (850 г/моль).

Результати дослідження підтвердили ефективність такого підходу: відшарування покриття зменшилося до 6,9 мм, ширина корозії — до 2,3 мм, а водонасичення — до 0,05 %, що є вдвічі меншим показником у порівнянні з системами на основі смол з нижчим епоксидним еквівалентом.

Отримані результати свідчать про суттєве підвищення ефективності процесу зшивання полімерної матриці при використанні смоли з вищим епоксидним еквівалентом. Це, у свою чергу, призводить до зменшення кількості незв'язаних або частково зшитих функціональних груп, які можуть діяти як центри поглинання води або іонів агресивного середовища. Вищий ступінь зшивання сприяє формуванню більш щільної, однорідної та стабільної полімерної структури, яка є менш проникною для електроліту, а також більш стійкою до гідролітичного та окисного руйнування.

Крім того, зниження водонасичення свідчить про зменшення гідрофільності покриття, що є критично важливим фактором для забезпечення довготривалого захисту металевої основи. Менша проникність для води знижує ризик підплівкової корозії, уповільнює процес деградації бар'єрного

шару, а також покращує адгезію покриття до підкладки.

Таким чином, використання епоксидних смол з вищим епоксидним еквівалентом, таких як Epidian 031A, не лише оптимізує хімічну структуру плівкоутворювальної системи, але й забезпечує вищий рівень антикорозійного захисту в умовах тривалого впливу агресивних середовищ.

Таблиця 3.2 – Класифікація досліджуваних систем до категорій атмосферної корозійної агресивності.

Найменування	Корозійна категорія у відповідності до ДСТУ ISO 12944-2	ДСТУ ISO 9227 (нейтральний сольовий туман)	Довговічність у відповідності до ДСТУ ISO 12944-1	Корозія від надрізу після сольового тесту, мм	Ступінь іржавіння ДСТУ ISO 4628-3
Епоксидно-поліефірні системи (Гібридні)					
ELARESIN® IE73A – Epidian 031 A	C3	480	Висока	1,4	Ri1
Crylcoat 1574-6 – Epidian 031 A	C3	480	Висока	1,25	Ri1
Crylcoat 1574-6 – MLB	C3	480	Висока	1,85	Ri1
Crylcoat 1501-6 – Epidian 031 A	–	–	–	–	–
Crylcoat 1501-6 – MLB	–	–	–	–	–

3.5. Особливості формування структури та властивостей порошкових покриттів з використанням побічних продуктів феритизаційної очистки.

Згідно аналізу наукових праць (розділ 1) на сучасному етапі розвитку будівельного сектору значну увагу приділено підвищенню ефективності захисту металевих поверхонь від корозії, механічних пошкоджень та інших несприятливих факторів експлуатації. Одним із перспективних шляхів вирішення цієї проблеми є використання анодних компонентів у складі порошкових композицій, які використовуються для нанесення покриттів. Анодні компоненти, які містяться в розчинах, що застосовуються на підприємствах для

підготовки металевих поверхонь, можуть відігравати важливу роль у створенні захисного бар'єру, що сприяє покращенню фізико-механічних та експлуатаційних властивостей покриттів.

Значна частина підприємств, що займаються підготовкою металу перед нанесенням покриттів, використовує концентровані технологічні розчини, такі як електроліти, розчини для зняття старих покриттів, а також кислі та лужні травильні розчини. Ці розчини мають досить високий вміст анодних компонентів, таких як важкі метали, кислоти, солі та інші хімічні елементи. Тому виникає ідея залучення цих компонентів до складу порошкових композицій для покриттів, що дозволяє не лише оптимізувати технологічний процес, але й покращити експлуатаційні характеристики самих покриттів.

Використання анодних компонентів у складі порошкових композицій відкриває нові перспективи для створення матеріалів з підвищеними корозійними, механічними та термостійкими властивостями. Вони можуть сприяти формуванню додаткових захисних шарів на поверхні металу, підвищуючи стійкість до корозії, і покращуючи механічну міцність покриттів. Однак одночасно з цим постає питання екологічної безпеки, оскільки багато анодних компонентів у складі відпрацьованих розчинів можуть бути токсичними та шкідливими для навколишнього середовища.

У цьому контексті важливою є технологія обробки відпрацьованих розчинів, що дозволяє ефективно вилучати небезпечні компоненти, такі як важкі метали, та переводити їх у хімічно стійку кристалічну структуру. Для досягнення цієї мети використовується феретизаційна технологія — метод, який забезпечує очищення розчинів від токсичних елементів та дозволяє повторно використовувати ці компоненти в складі порошкових композицій без шкоди для навколишнього середовища. Феретизація передбачає стабілізацію важких металів шляхом їх хімічної обробки, що перешкоджає їх подальшому вивільненню в навколишнє середовище та забезпечує безпечне їх використання у виробничих процесах.

Залучення анодних компонентів до складу порошкових композицій для покриттів може сприяти покращенню їх фізико-механічних характеристик, зокрема, корозійної стійкості, термостійкості, а також механічної міцності та

зносостійкості. Однак для ефективного застосування таких компонентів необхідно ретельно вивчити їх вплив на властивості покриттів, а також розробити методи їх безпечного використання, що дозволяють мінімізувати екологічні ризики. Використання феретизаційної технології у цьому процесі є важливим етапом, що забезпечує екологічну безпеку та дає змогу здійснювати повторне використання важких металів, утворюючи стійкі і безпечні для навколишнього середовища матеріали.

Таким чином, використання анодних компонентів з відпрацьованих технологічних розчинів у складі порошкових композицій для покриттів є важливим кроком до створення матеріалів з покращеними захисними властивостями, а також до забезпечення екологічної безпеки виробничих процесів. Цей напрямок є надзвичайно актуальним для сучасного матеріалознавства і може мати значний вплив на розвиток індустрії покриттів та зниження негативного впливу виробничої діяльності на навколишнє середовище.

3.6. Вплив побічних продуктів феритизаційної очистки на формування фізико-механічних характеристик порошкового покриття.

У процесі досліджень для створення полімерної матриці використано систему «плівкоутворювач Crylcoat 1574-6 – затверджувач Epidian 031 A». Як наповнювач для контрольного складу було використано сульфату барію (BaSO_4). В якості відходів феритизаційної очистки було використано 9 осадів різного фазового складу: зразок №1 – NiFe_2O_4 ; зразок №2 – ZnFe_2O_4 ; зразок №3 – CuFe_2O_4 ; зразок №4 – $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; зразок №5 – $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; зразок №6 – $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; зразок №7 – $\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; зразок №8 – $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$; зразок №9 – CrFe_2O_4 .

Ці осади використовувалися як часткова заміна наповнювача у складі порошкових систем. Формула досліджуваних лакофарбових матеріалів із додаванням отриманих відходів мала такий вигляд: «Crylcoat 1574-6 – 30 %, Epidian 031 A – 30 %, TiO_2 – 10 %, сульфат барію – 15 %, зразок отриманих відходів – 15 %».

За результати дослідження фізико-механічних характеристик відходів

феритизаційної очистки показано (рис. 3.12...рис. 3.14), що міцність до дії зворотного удару для контрольного складу на основі сульфату барію становить 20 см/кг. Аналогічне значення продемонстрували зразки CrFe_2O_4 , $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$, ZnFe_2O_4 та $\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Зразки NiFe_2O_4 і $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ мали значення 30 см/кг, тоді як CuFe_2O_4 також досягнув рівня 30 см/кг. Найвищу стійкість до дії зворотного удару, рівну 40 см/кг, продемонстрували зразки $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ та $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Міцність на згин становила 8 мм для всіх досліджуваних зразків. Адгезія методом решітчастого надрізу відповідала класу 0.

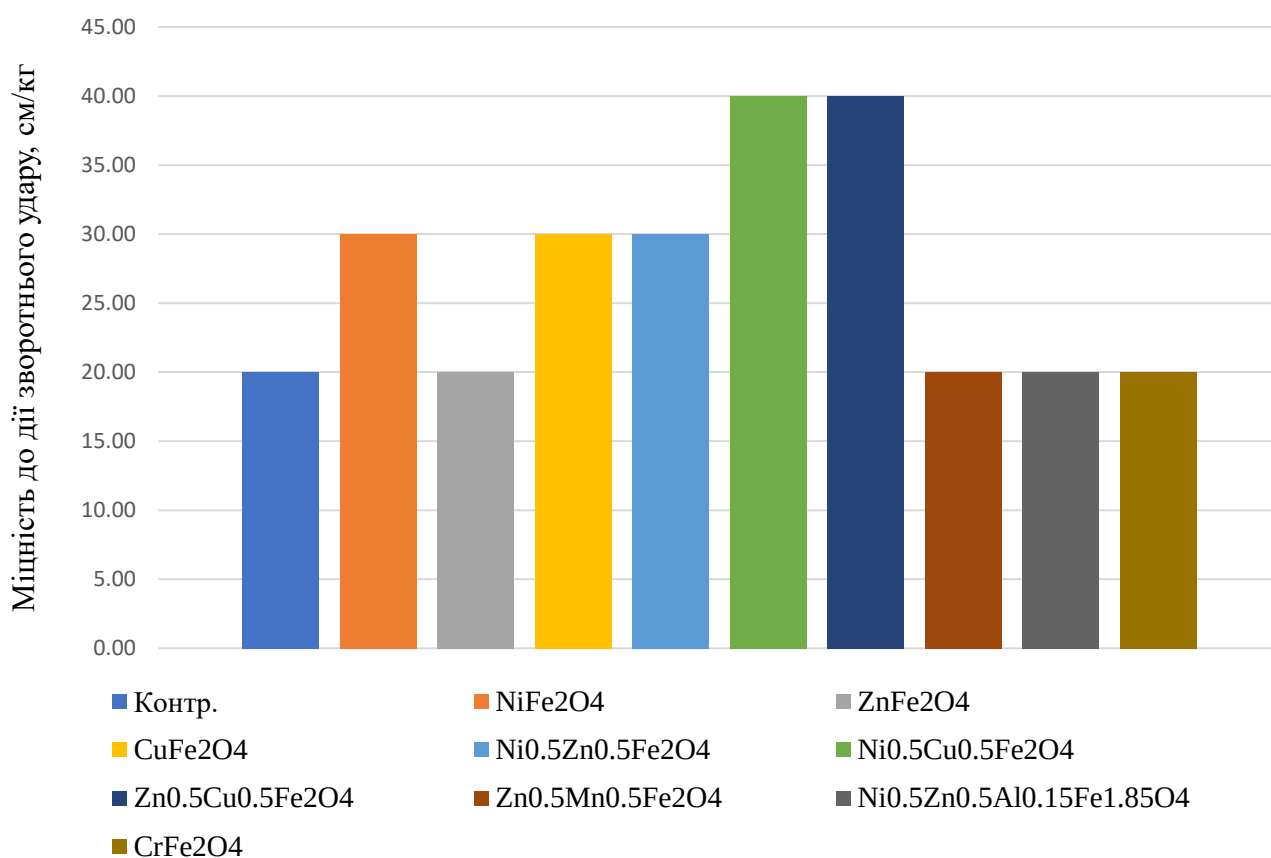


Рис.3.12. Міцність до дії зворотнього удару

Міцність на згин навколо циліндричного стрижня для контрольного складу на основі сульфату барію, а також для зразків CrFe_2O_4 , $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$, ZnFe_2O_4 та $\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ становила 8 мм. У той же час зразки NiFe_2O_4 , $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, CuFe_2O_4 , $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ і $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ показали кращий рівень міцності на згин, що склав 5 мм.

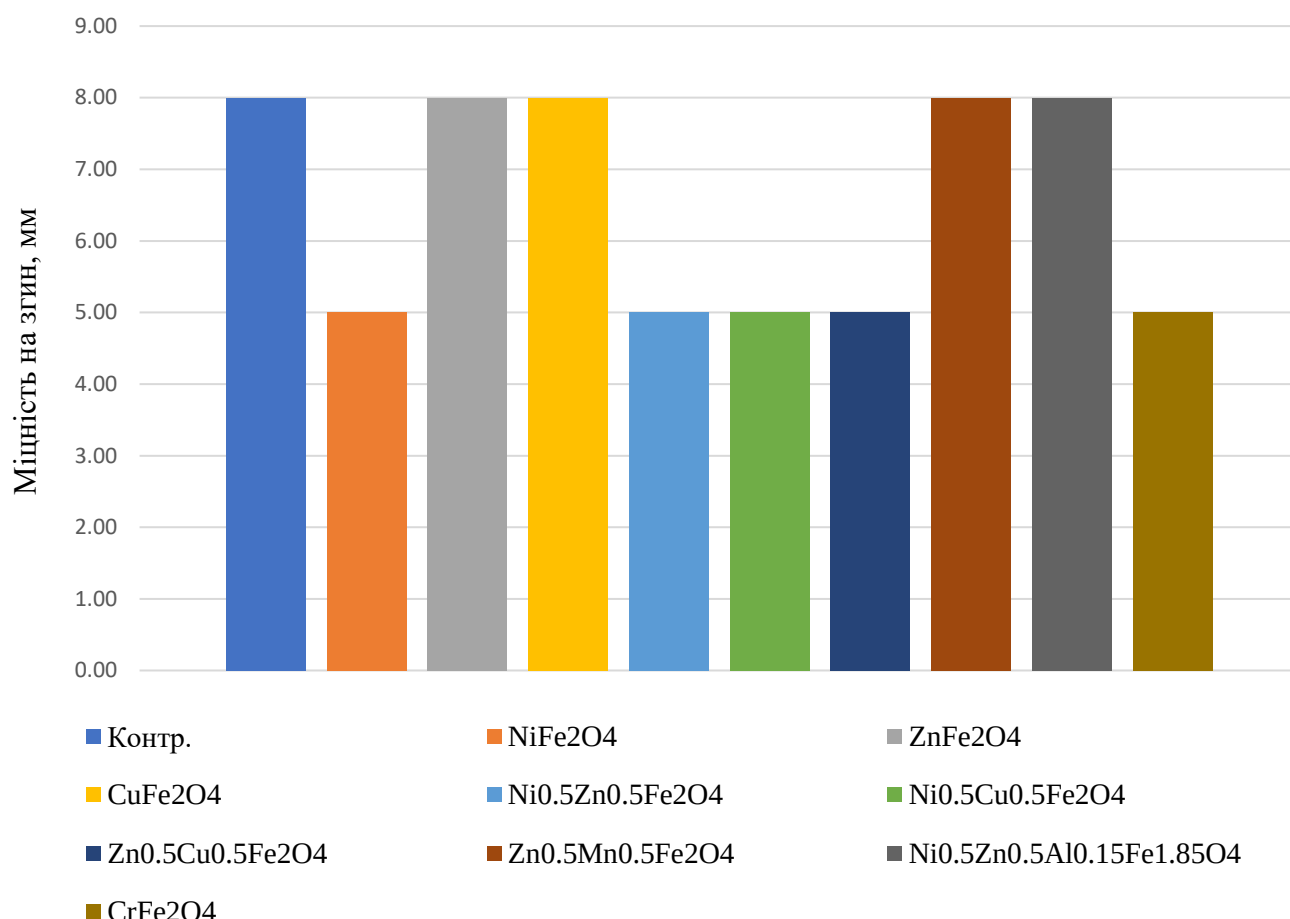


Рис.3.13. Міцність на згин навколо циліндричного стрижня.

Дослідження міцності на витягування показали, що контрольний склад на основі сульфату барію мав значення 5,1 мм. Зразки CrFe₂O₄ і Ni_{0.5}Zn_{0.5}Al_{0.15}Fe_{1.85}O₄ мали дещо вищі показники – 5,3 мм і 5,2 мм відповідно. Значення для ZnFe₂O₄ і Zn_{0.5}Mn_{0.5}Fe₂O₄ становили 5,6 мм. Помітно кращу міцність на витягування показали зразки NiFe₂O₄ (6,4 мм), Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ (6,8 мм) і CuFe₂O₄ (6,9 мм). Максимальні результати були зафіксовані для зразків Ni_{0.5}Cu_{0.5}Fe₂O₄ та Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe₂O₄, які досягли рівня 7,2 мм і 7,5 мм відповідно.

Зміна структури матеріалу є одним із ключових аспектів, який може пояснити покращення фізико-механічних характеристик покриттів при введенні осадів відходів феритизаційної очистки. Цей процес має кілька важливих впливів на матеріал, що веде до збільшення його механічної стійкості та загальної ефективності.

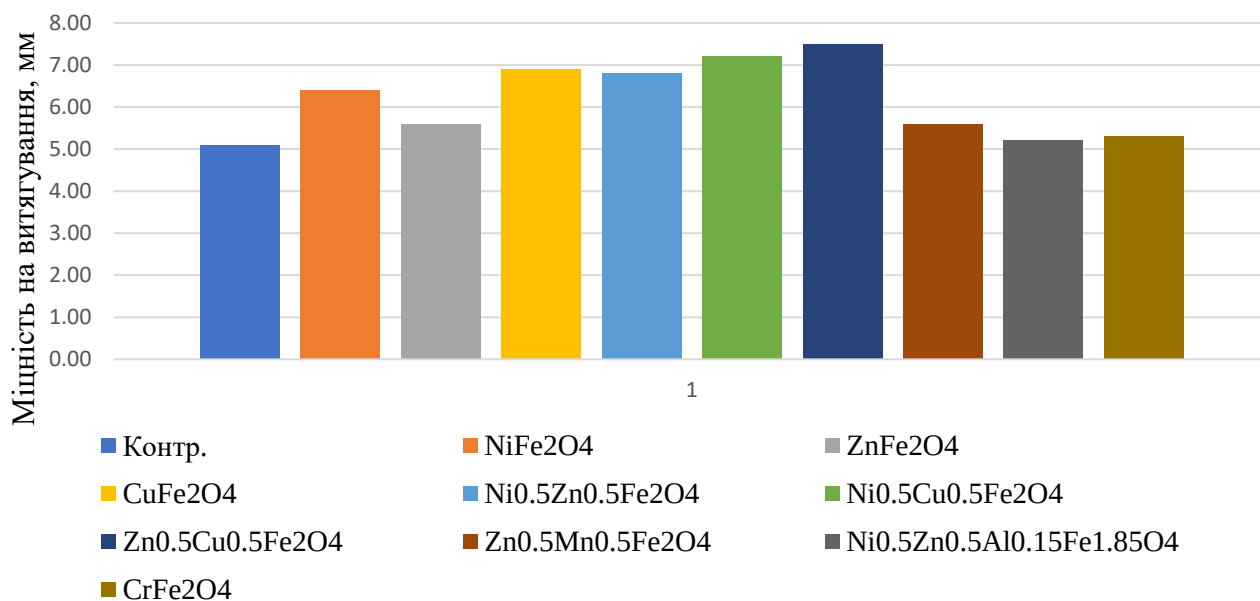


Рис.3.14. Міцність на витягування.

Одним із основних факторів є дисперсність і форма частинок осадів. Введення дрібнодисперсних феритових частинок в полімерну матрицю призводить до покращення рівномірності розподілу наповнювача в матеріалі. Це дозволяє значно знизити ризик утворення агрегацій або злежування, що часто спостерігається у випадку крупнозернистих наповнювачів. Більш рівномірний розподіл частинок по всьому об'єму покриття допомагає зберігати цілісність структури, покращує механічні властивості, такі як міцність на витягування, зменшує ймовірність утворення мікротріщин та дефектів, що можуть виникнути при навантаженні.

Дрібнозерниста структура феритів може також сприяти зменшенню внутрішніх дефектів, таких як пори та мікротріщини. Підвищена кількість дрібних частинок не тільки зменшує розмір пор, але й підвищує міцність матеріалу шляхом поліпшення зчеплення між полімерною матрицею та наповнювачем. Завдяки таким структурним змінам, матеріал набуває більш високих характеристик, таких як, зменшення сприйнятливості до ударних навантажень і покращена стійкість до зовнішніх механічних впливів.

Крім того, ферити мають здатність до формування композитних структур із полімерною матрицею, де частинки фериту можуть взаємодіяти з полімерними ланцюгами, підвищуючи механічні властивості матеріалу через ефект армування. Це створює структурну стабільність покриття і допомагає поліпшити

його стійкість до механічних та термічних навантажень.

Таким чином, покращення міжфазної взаємодії в полімерній матриці за рахунок введення осадів відходів феритизаційної очистки забезпечує підвищення фізико-механічних характеристик покриттів завдяки оптимальному розподілу частинок наповнювача, армуванню полімерної матриці, зменшенню дефектів та створенню нових структурних фаз. Це, в свою чергу, призводить до підвищення міцності, зносостійкості та тривалості експлуатації покриттів.

Таким чином, введення осадів відходів феритизаційної очистки значно покращує фізико-механічні властивості полімерних покриттів. Підвищення міцності до зворотного удару, згину та витягування у зразках з феритними наповнювачами вказує на позитивний вплив цих осадів на структуру матеріалу. Зміни, що відбулися в матеріалі, можна пояснити більш рівномірним розподілом дрібнодисперсних частинок, що дозволяє уникнути агрегацій і знижує ймовірність утворення мікротріщин. Завдяки взаємодії частинок фериту з полімерною матрицею створюється армувальний ефект, що підвищує міцність і стабільність покриттів. Крім того, зміни у мікроструктурі матеріалу призводять до зменшення внутрішніх дефектів і покращення зчеплення між компонентами, що забезпечує покращену стійкість до зовнішніх механічних навантажень. Таким чином, осади феритизаційної очистки не лише покращують механічні характеристики, але й підвищують довговічність покриттів, роблячи їх більш надійними і зносостійкими в умовах експлуатації.

3.7. Корозійна стійкість порошкового покриття з використанням побічних продуктів феритизаційної очистки.

У ході досліджень в якості плівкоутворювача була використана карбоксиловмісну поліефірну смолу Crylcoat 1574-6 3 компанії «Allnex». В якості затверджувача в даній роботі використано епоксидну смолу Epidian 031 А виробництва «Ciech». Для забезпечення ефективної покриваності поверхні металевих зразків у досліджуваних порошкових системах було додано білий пігмент у вигляді діоксиду титану (TiO_2). Як контрольний склад використано систему порошкового покриття, яка містить сульфат барію, що є традиційним наповнювачем для порошкових лакофарбових матеріалів.

В результаті феритизаційної очистки відходів було отримано дев'ять зразків осадів з різним фазовим складом: зразок №1 – NiFe_2O_4 ; зразок №2 – ZnFe_2O_4 ; зразок №3 – CuFe_2O_4 ; зразок №4 – $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; зразок №5 – $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; зразок №6 – $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; зразок №7 – $\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; зразок №8 – $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$; зразок №9 – CrFe_2O_4 . Ці зразки відходів були використані як часткова заміна наповнювача в складі порошкових систем. Формулювання досліджуваних лакофарбових систем, що включають отримані відходи, наступне: «Crylcoat 1574-6 – 30 %, Epidian 031 A – 30 %, сульфат барію – 25 %, зразок отриманих відходів – 15 %».

За результатами дослідження було встановлено, що додавання відходів феритизаційної очистки до складу порошкових лакофарбових систем по-різному впливає на формування корозійної стійкості покриття (рис. 3.15 і рис. 3.15). Контрольний склад порошкового покриття з сульфатом барію як наповнювачем після 480 годин експозиції в камері сольового туману демонструє відшарування покриття на рівні 7,5 мм (рис. 3.12), а середня ширина корозії металу становить 5,5 мм (рис. 3.13).

Заміна сульфату барію відходом фазового складу $\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (зразок №7) призводить до підвищення корозійної стійкості покриття. Відшарування покриття зростає до 8,5 мм (на 14% більше порівняно з контрольним складом), але ширина корозії металу зменшується на 29% до 3,9 мм. Це може бути зумовлено утворенням пасивної плівки на сталевій поверхні, що сповільнює анодний процес корозії.

Аналогічне поліпшення корозійної стійкості спостерігається при введенні ZnFe_2O_4 (зразок №2), де середнє відшарування покриття збільшується до 9,8 мм, але ширина корозії зменшується на 37% до 3,5 мм. Корозійна стійкість також відповідає класу C4 (високий) з довговічністю від 7 до 15 років.

Додавання NiFe_2O_4 (зразок №1) сприяє зниженню середньої ширини відшарування покриття на 12% (6,6 мм) і зменшенню ширини корозії металу на 33% (до 3,7 мм).

Введення відходів у вигляді $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (зразок №4) також покращує стійкість покриття, зменшуючи ширину відшарування до 6,5 мм і ширину корозії до 3,25 мм порівняно з контрольним складом.

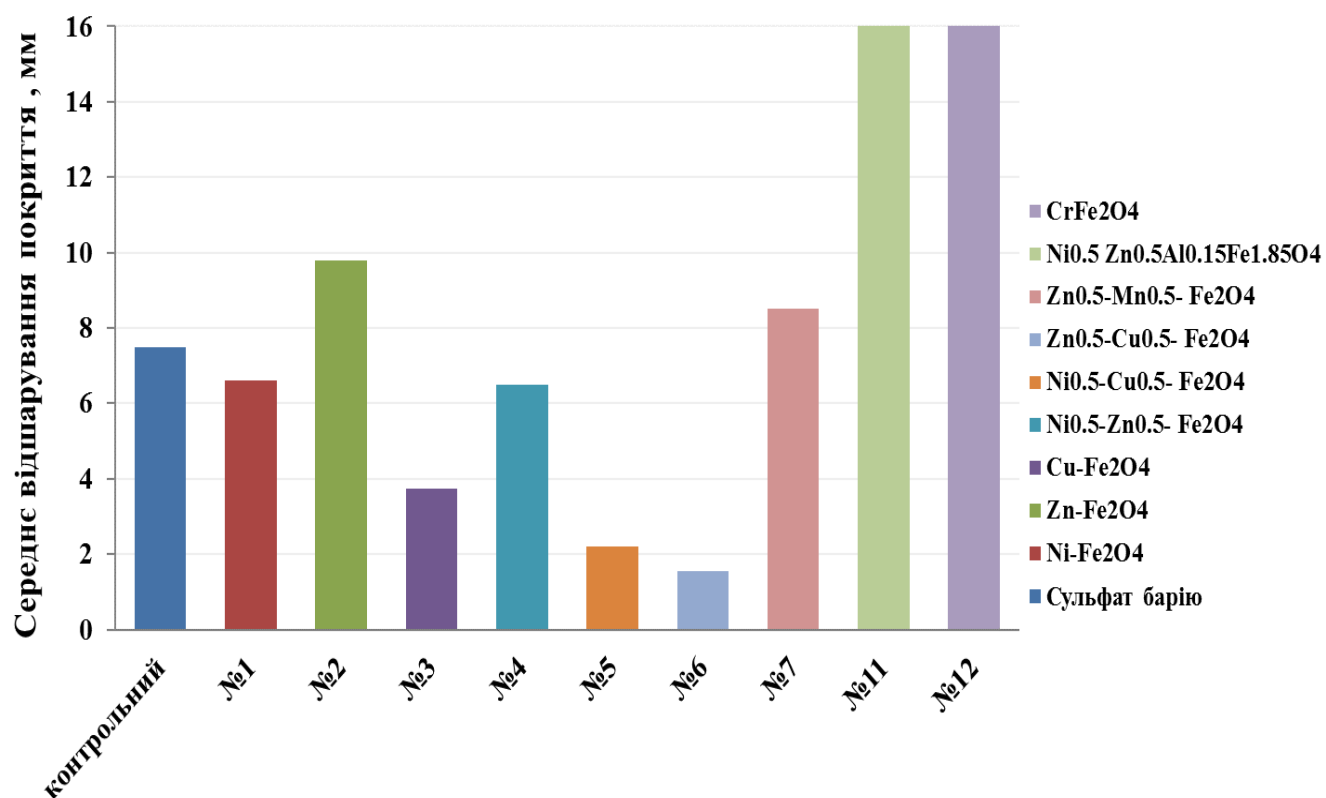


Рис.3.15. Середня ширина відшарування покриття.

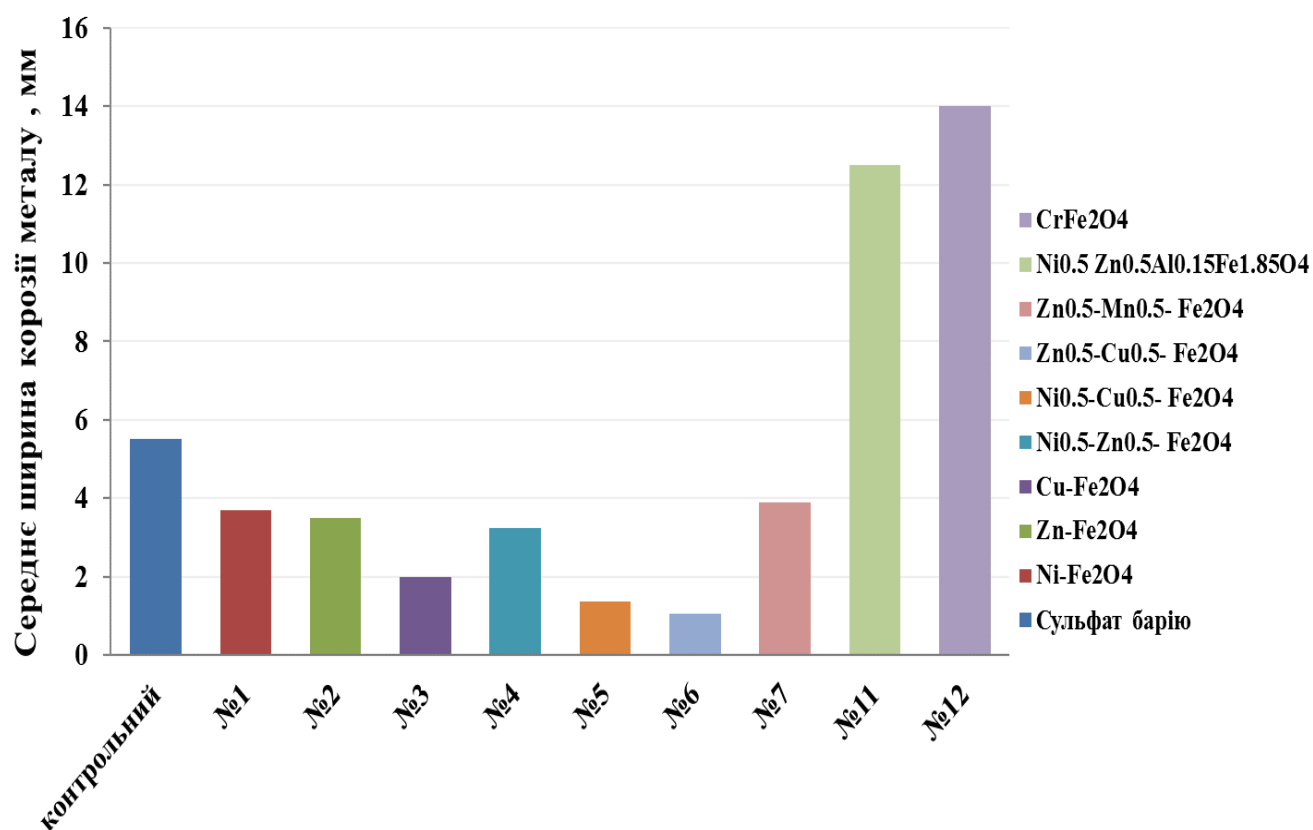


Рис. 3.16. Середня ширина корозії металу

Натомість введення відходів $\text{Ni}_0.5\text{Zn}_0.5\text{Al}_0.15\text{Fe}_1.85\text{O}_4$ (зразок №8) та CrFe_2O_4 (зразок №9) виявилося неефективним: ці покриття відшаровуються на

100%, а ширина корозії металу зростає до 12-14,5 мм.

Введення CuFe_2O_4 (зразок №3) покращує корозійну стійкість покриття: середня ширина відшарування зменшується до 3,75 мм, а ширина корозії металу — до 2 мм.

Найкращі результати для підвищення корозійної стійкості досягаються при використанні відходів $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (зразок №5) та $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (зразок №6). У разі використання $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ширина відшарування зменшується на 71% (до 2,2 мм), а ширина корозії металу зменшується на 75% (до 1,35 мм). При використанні $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ці показники знижуються на 79% (до 1,55 мм) та на 80% (до 1,05 мм).

Загалом введення осадів феритизаційної очистки до складу порошкових лакофарбових систем покращується корозійна стійкість покриття завдяки їх протекторним властивостям. Ці осади виконують роль жертвуючих анодних компонентів, що сприяє утворенню захисного шару на металевій поверхні. Такі компоненти, подібно до анодних металевих покриттів є більш активними, ніж сталь, і піддаються корозії в першу чергу, таким чином захищаючи основний матеріал.

Цей механізм захисту передбачає вибірккову корозію жертвуючого компонента покриття, що поглинає корозійні агенти, не даючи їм пошкоджувати сталеву основу. Завдяки цьому процесу, зберігається цілісність основи, що забезпечує довготривалий захист. Подібні жертвуючі анодні покриття широко використовуються в галузі як ефективне рішення для захисту металевих поверхонь від корозії, і осади феритизаційної очистки, завдяки своїй активності, можуть виконувати цю функцію в складі порошкових лакофарбових систем, підвищуючи їх корозійну стійкість.

3.8. Оптимізація складів порошкового лакофарбового матеріалу з використанням побічних продуктів феритизаційної очистки.

Дане дослідження присвячене розробці та оптимізації складу порошкового лакофарбового матеріалу, що забезпечує ефективний антикорозійний захист субстрату в умовах експлуатації. Особливістю дослідження є використання відходів феритизаційної очистки як функціонального наповнювача, що не лише

підвищує бар'єрні властивості покриття, але й сприяє раціональному використанню вторинної сировини.

В якості полімерної матриці застосовано систему Crylcoat 1574-6 – Epidian 031 A, яка характеризується високими фізико-механічними та експлуатаційними властивостями (згідно розділу 3.1). Для забезпечення покривності поверхні металевих зразків у досліджуваних системах використано TiO_2 (табл.3.3).

Таблиця 3.3 - Інтервали варіювання та значення параметрів.

Фактори, вигляд		Рівні варіювання			Інтервал варіювання
натуральний	кодований	Верхній(1)	Середній(0)	Нижній(-1)	
Crylcoat 1574-6 – Epidian 031 A, %	X1	325-325	280-280	230-230	50/50
Відход феритизаційної очистки, %	X2	40	20	0	20
TiO_2 , %	X3	20	-	10	10

Результати досліджень свідчать про те (рис. 3.17, рис 3.18), що введення до порошкової поліефірної системи наповнювача у вигляді відходу феритизаційної очистки дозволяє підвищити корозійну стійкість та зменшити ширину відшарування покриття та ширину корозії металу. Ефективність використання наповнювача залежить від його вмісту, вмісту титану та плівкоутворювача в складі системи.

Виявлено, що введення 20...40 % відходу феритизаційної очистки підвищує антикорозійні характеристики покриття в системах з вмістом плівкоутворювача в межах 46,5...65,1 %. Введення 20 % відходу феритизаційної очистки у склад систем призводить до зменшення відшарування покриття з 7,5 мм до 1,55 мм, а також зменшення ширини корозії металу з 5,5 мм до 1,05 мм у системах з 20 % діоксиду титану. У системі з 40 % відходу феритизаційної очистки ширина відшарування зменшується до 5,9 мм, а ширина корозії металу до 2 мм. Зі збільшенням кількості плівкоутворювача до 65,1 % ширина відшарування покриття та корозії металу зменшується у всіх системах з вмістом

діоксиду титану 20...40 %. Необхідно відмітити, що система з вмістом 20 % відходу феритизаційної очистки, 20 % діоксиду титану та 65,1 % плівкоутворювача демонструє найменші показники відшарування покриття – 3,7 мм, та корозії металу – 3,9 мм, тоді як система без відходу демонструє відшарування покриття – 8,6 мм, а корозія металу становить 7,8 мм.

При цьому виявлено, що введення відходу феритизаційної очистки менше 20 % призводить до збільшення ширини відшарування покриття та ширини корозії металу. Так, у системі без відходу феритизаційної очистки з вмістом плівкоутворювача 55,8 % та діоксиду титану 10 % ширина відшарування покриття становить 7,5 мм, а ширина корозії металу 5,5 мм. При введенні 20 % відходу феритизаційної очистки ці показники зменшуються до 1,55 мм та 1,05 мм відповідно. Зі зменшенням вмісту плівкоутворювача до 46,1 % ширина відшарування покриття становить 6,3 мм, а ширина корозії металу 3,9 мм при введенні 40 % наповнювача.

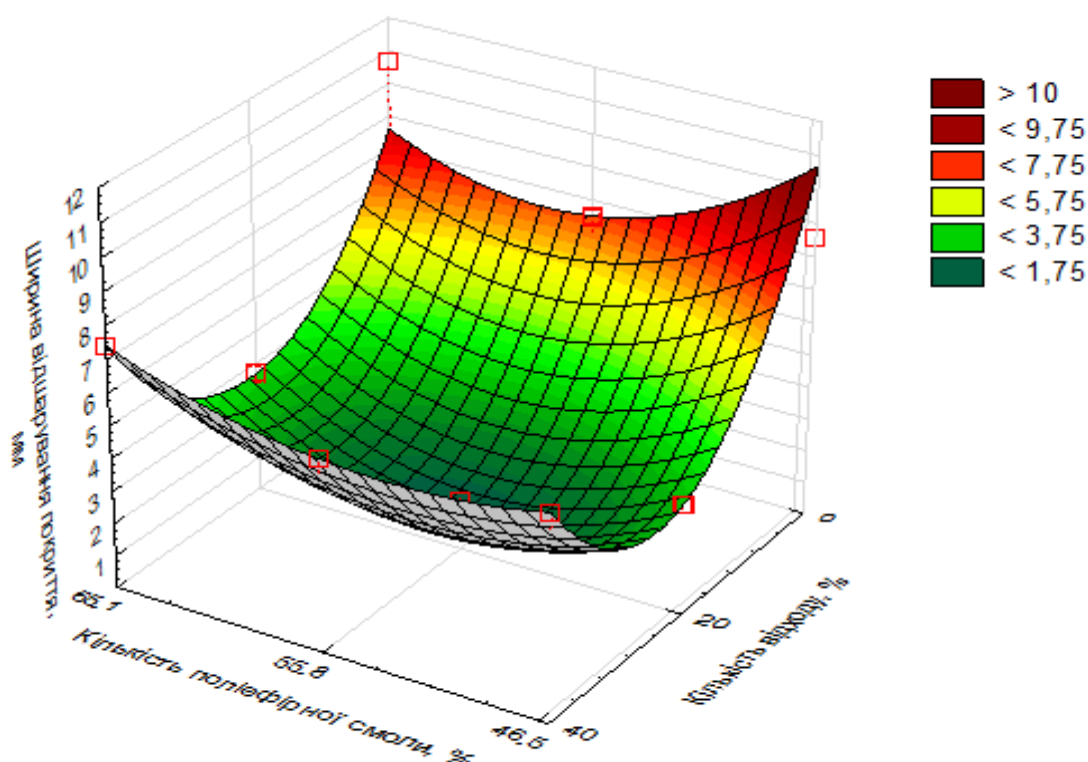


Рис. 3.17. Ізопараметричні діаграми зміни ширини відшарування порошкової системи протягом 480 годин дії сольового туману.

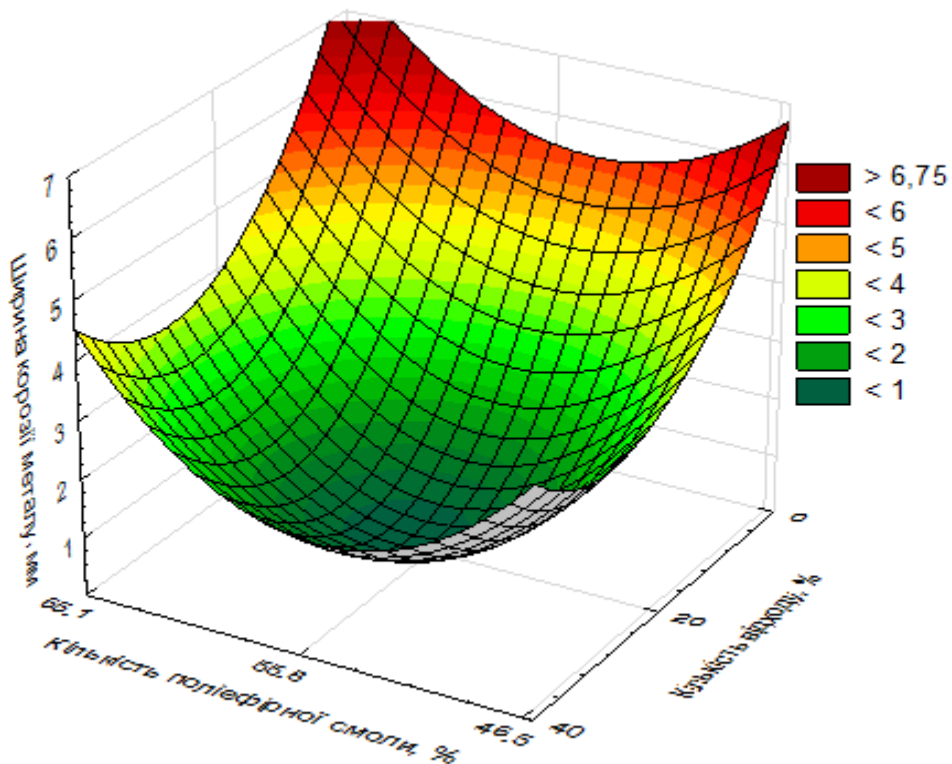


Рис. 3.18. Ізопараметричні діаграми зміни ширини корозії металу порошкової системи протягом 480 годин дії сольового туману.

Аналіз результатів досліджень свідчить про те, що ефективність використання відходу феритизаційної очистки в складі порошкової фарби підвищується пропорційно збільшенню його вмісту в системі до 20...40 %. Використання відходу феритизаційної очистки як наповнювача у складі порошкової фарби сприяє зменшенню ширини відшарування покриття до 1,55 мм та ширини корозії металу до 1,05 мм після 480 годин випробування в камері сольового туману. Оптимальна область порошкової фарби з відходом феритизаційної очистки обмежена вмістом добавки у діапазоні 20...40 % та вмістом поліефірної смоли 46,5...65,1 % (табл. 3.4). Використання цього діапазону сприяє значному підвищенню корозійної стійкості системи, що дозволяє класифікувати покриття до категорії атмосферної корозійної агресивності С4 згідно з ISO 12944-2:2017 та забезпечує високу (Н) довговічність від 15 до 25 років відповідно до ДСТУ ISO 12944-1.

Таблиця 3.4 - Склад порошкового лакофарбового матеріалу

Співвідношення компонентів в фарбі, %		
Crylcoat 1574-6-Epidian 031 A	Відход феритизаційної очистки	Сульфат барію
30/30	20	20

3.9 Висновки до розділу 3

1. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість отримання низькотемпературних порошкових лакофарбових матеріалів шляхом оптимізації складу системи «плівкоутворювач – затверджувач», що забезпечує контрольоване формування структури покриття та покращення його фізико-механічних і захисних властивостей.

2. Визначено особливості формування структури порошкових лакофарбових систем і встановлено, що використання модельної системи «плівкоутворювач – затверджувач» сприяє досягненню високих фізико-механічних властивостей покриття. Забезпечено високу корозійну стійкість завдяки формуванню щільної, непроникної структури з високим електрохімічним опором, що досягається завдяки ефективному зшиванню полімерної матриці під час затвердіння.

3. Показано можливість введення побічних продуктів феритизаційної очистки до складу порошкової системи, використання яких підвищує фізико-механічні характеристики покриття за рахунок додаткового ущільнення структури полімерної матриці. При цьому їх застосування сприяє зменшенню ширини відшарування покриття та ширині корозії металу за рахунок більш негативного електродного потенціалу при додаванні вказаних побічних продуктів, які під впливом агресивних середовищ повільно розчиняються внаслідок електрохімічних реакцій, водночас постійно оновлюючи захисні пасивні плівки.

4. Розроблено та оптимізовано склади порошкового лакофарбового матеріалу з використанням відходів феритизаційної очистки у вигляді $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$ та $Ni_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$, що сприяє отриманню високих фізико-механічних властивостей при забезпеченні високої корозійної стійкості

покриттів які класифікуються до атмосферної корозійної агресивності класу С4 згідно з ДСТУ ISO 12944-2:2017 при забезпеченні довговічності покриття (Н) від 15 до 25 років у відповідності з ДСТУ ISO 12944-1:2019.

РОЗДІЛ 4. УЧАСТЬ МОДИФІКУЮЧИХ ДОБАВОК В ПРОЦЕСАХ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ПОРОШКОВИХ КОМПОЗИЦІЙ

Участь модифікуючих добавок у процесах структурування покриттів на основі порошкових композицій є важливим елементом для досягнення високих експлуатаційних властивостей, особливо коли мова йде про низькотемпературні покриття. Низькотемпературні порошкові композиції є особливо актуальними в умовах, де необхідно знизити температури полімеризації, щоб забезпечити застосування покриттів на термочутливих матеріалах і/або зменшити енергетичні витрати [187]. Для досягнення належної якості покриття при знижених температурах перспективним є введення модифікуючих добавок, які здатні забезпечити правильне структуроутворення та високу ефективність процесів полімеризації.

Особливу роль в низькотемпературних порошкових покриття можуть відігравати прискорювачі твердіння та добавки, що змінюють структуру матеріалу, які здатні прискорити хімічні реакції, що відбуваються під час полімеризації, дозволяючи знижувати температуру, необхідну для активації полімерних компонентів та покращити щільність покриття в напрямку зменшення кількості газових включень, що можуть утворюватися в процесі полімеризації [188]. Таким чином, для можливого підвищення фізико-механічних властивостей енергозберігаючих покриттів та покращення антикорозійного захисту проведено дослідження впливу модифікуючих добавок різної природи основної діючої речовини у формуванні властивостей покриттів на основі порошкових композицій. Побудова досліджень з ефективності модифікації хімічними добавками виконана з огляду на механізм їх дії.

4.1. Вплив каталізаторів твердіння на процеси формування структури полімерної матриці

Каталізатори відіграють важливу роль у процесі утворення порошкових покриттів, особливо при низькотемпературних композиціях, де необхідно знижувати температуру полімеризації для забезпечення ефективності покриття

[189]. Вони є хімічними добавками, які прискорюють хімічні реакції, не змінюючи свого хімічного складу після їх завершення. У контексті порошкових покриттів каталізатори використовуються для оптимізації процесу полімеризації, що має вирішальне значення для досягнення високих фізико-механічних властивостей покриттів при знижених температурах.

Однією з головних функцій каталізаторів є зниження температури, необхідної для активації полімеризаційних реакцій. Зазвичай, для повного затвердіння порошкових покриттів потрібно досягти температури 180-200°C, але застосування каталізаторів дозволяє знизити цю температуру до 160-140°C або навіть нижче.

Це важливо, оскільки багато матеріалів, на які наносяться порошкові покриття, є термочутливими, і підвищення температури може призвести до їх пошкодження.

Каталізатори, як правило, працюють на основі органічних сполук, які здатні сприяти прискоренню реакцій полімеризації без необхідності підвищення температури. Вони активують процеси зшивання полімерів, що дозволяє забезпечити міцність та стійкість покриттів навіть при знижених температурних режимах [190]. Таким чином, каталізатори допомагають оптимізувати енергетичні витрати, знижуючи потребу в високих температурах, а також підвищують продуктивність виробничого процесу.

Важливою перевагою застосування каталізаторів є також можливість контролювати кінетичні параметри полімеризації. Це дає змогу регулювати швидкість затвердіння покриття та покращувати якість кінцевого продукту, зокрема зменшити кількість дефектів, таких як нерівномірне покриття [191].

Закономірності формування властивостей покриттів на основі порошкових композицій виконано за показниками реологічних (розтікання адгезиву) та фізико-механічних (адгезія, міцність до дії зворотнього удару, міцність на згин навколо циліндричного стрижня) властивостей.

В дослідженнях в якості контрольованого складу (Таблиця 4.1.) було використано систему на основі плівкоутворювача Crylcoat 1574-6 та затверджувача у вигляді епоксидної смоли Epidian 031 A, який за даними 3 розділу є самим оптимальним.

Таблиця 4.1. – Контрольний склад порошкового лакофарбового матеріалу

№	Найменування	Вміст сировинних матеріалів, %			
		Плівкоутворювач	Затверджувач	Відход феритизаційної очистки	Сульфат барію
1	Контрольний склад	30	30	20	20

В якості каталізаторів було використано три каталізатори DT 3126-4, ADDITOL® P 964, JG804A з різними основними діючими речовинами. Вміст каталізаторів в досліджуваних системах складав 0,6%.

DT 3126-4- діюча речовина «tetradonium bromide».

ADDITOL® P 964- діюча речовина «triphenylethylphosphonium bromide».

JG804A- діюча речовина «carboxyl-terminated polyester resin».

У ході дослідження було встановлено, що розтікання змінюється залежно від природи основної діючої речовини (рис. 4.1).

Найкраще розтікання продемонструвала система з каталізатором DT 3126-4, де значення становило 3 см при 140 °С та 2,4 см при 120 °С. Це свідчить про високу здатність до формування рівномірного шару покриття.

Каталізатор JG804A показав розтікання 2,9 см при 140 °С та 2,3 см при 120 °С. Найменше розтікання спостерігалось у системі з ADDITOL® P 964 — 2 см при 140 °С і 2 см при 120 °С, що вказує на погіршення здатності полімерної матриці до формування рівномірного покриття.

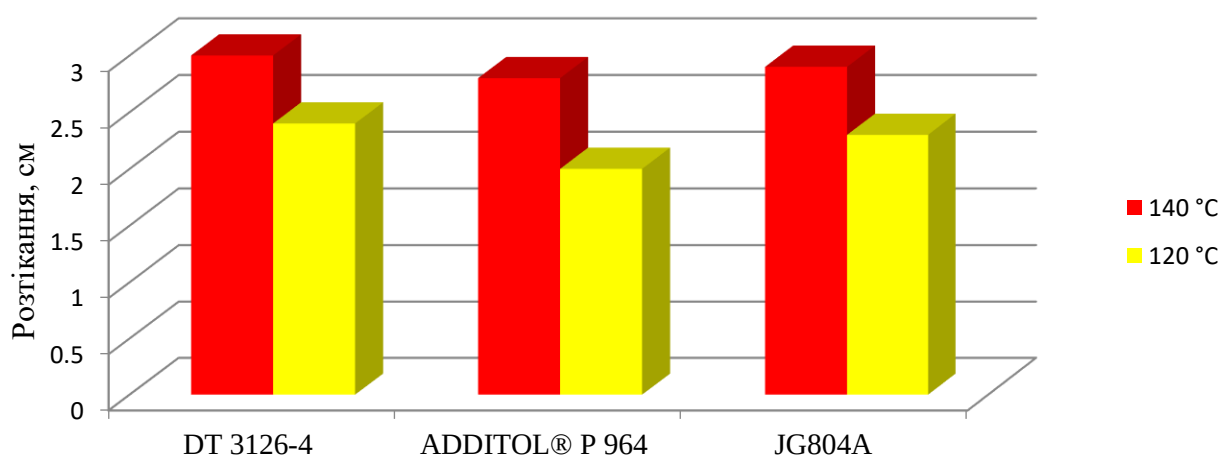


Рис. 4.1. Розтікання досліджуваних систем.

Аналіз результатів показав, що здатність до розтікання полімерної матриці залежить від типу застосованого каталізатора. Найкраще розтікання забезпечив каталізатор DT 3126-4, що сприяло рівномірному формуванню покриття. Каталізатор JG804A продемонстрував дещо гірші показники, але залишався на прийнятному рівні. Найменшу здатність до розтікання мав ADDITOL® P 964, що може свідчити про обмежену рухливість полімерної системи та менш ефективний перебіг початкових стадій полімеризації.

Наступним етапом було дослідження фізико механічних властивостей покриттів на основі порошкових композицій (рис. 4.2...рис.4.5).

У випадку застосування каталізатора ADDITOL® P 964 спостерігається зниження міцності до дії зворотного удару до рівня 30 см/кг при 140 °C, що може свідчити про помірне прискорення реакції полімеризації, яке, втім, знижує ударну стійкість матеріалу порівняно з контрольним складом. Міцність на згин при цьому залишається незмінною і становить 5 мм.

При температурі 120 °C ударна стійкість знижується до 0 см/кг, що вказує на нездатність каталізатора забезпечити належну полімеризацію за таких умов. У результаті формується крихка структура з втратою еластичності. Міцність на згин підвищується до 8 мм, що може бути наслідком локального завершення полімеризації в окремих ділянках, однак це не компенсує загальне погіршення механічних властивостей.

Діюча речовина — «triphenylethylphosphonium bromide/фосфонієва сіль», яка активує полімеризацію через генерацію реакційно-активних центрів за участі фосфорного атому. Проте в порівнянні з «tetradonium bromide» цей каталізатор має нижчу активність при підвищених температурах. Це пояснює знижену ударну стійкість (30 см/кг при 140 °C) і практично повну втрату ефективності при 120 °C (0 см/кг).

Каталізатор DT 3126-4 продемонстрував найкращі фізико-механічні властивості серед усіх досліджуваних зразків.

При температурі 140 °C ударна стійкість сягала 50 см/кг, що значно перевищує показники контрольного зразка та інших каталізаторів. Міцність на згин залишилась стабільною — 5 мм.

При зниженні температури до 120 °С ударна стійкість зменшилась до 15 см/кг, однак це все ще є найкращим результатом у цій температурній групі. Міцність на згин також залишалась стабільною — 5 мм.

Ефективність DT 3126-4 пояснюється діючою речовиною — «tetradonium bromide», «четвертинною амонієвою сполукою», яка стабілізує проміжні продукти полімеризації та забезпечує однорідну структуру полімеру, що поєднує високу міцність і еластичність. Навіть при зниженій температурі його активність залишається достатньою для завершення полімеризації.

Каталізатор JG804A показав ударну стійкість 30 см/кг при 140 °С, що є аналогічним до ADDITOL® P 964. Міцність на згин стабільна — 5 мм.

При температурі 120 °С ударна стійкість знижується до 10 см/кг, що є кращим результатом, ніж у ADDITOL® P 964, але все ж гіршим, ніж у DT 3126-4. Міцність на згин залишилась на рівні 5 мм.

Діюча речовина — «carboxyl-terminated polyester resin». Механізм дії цього каталізатора пов'язаний з утворенням зв'язків через взаємодію карбоксильних груп з компонентами системи, що сприяє модифікації полімерної структури. Цей каталізатор впливає не стільки на швидкість полімеризації, скільки на формування структури матеріалу, що частково компенсує втрату еластичності при зниженні температури.

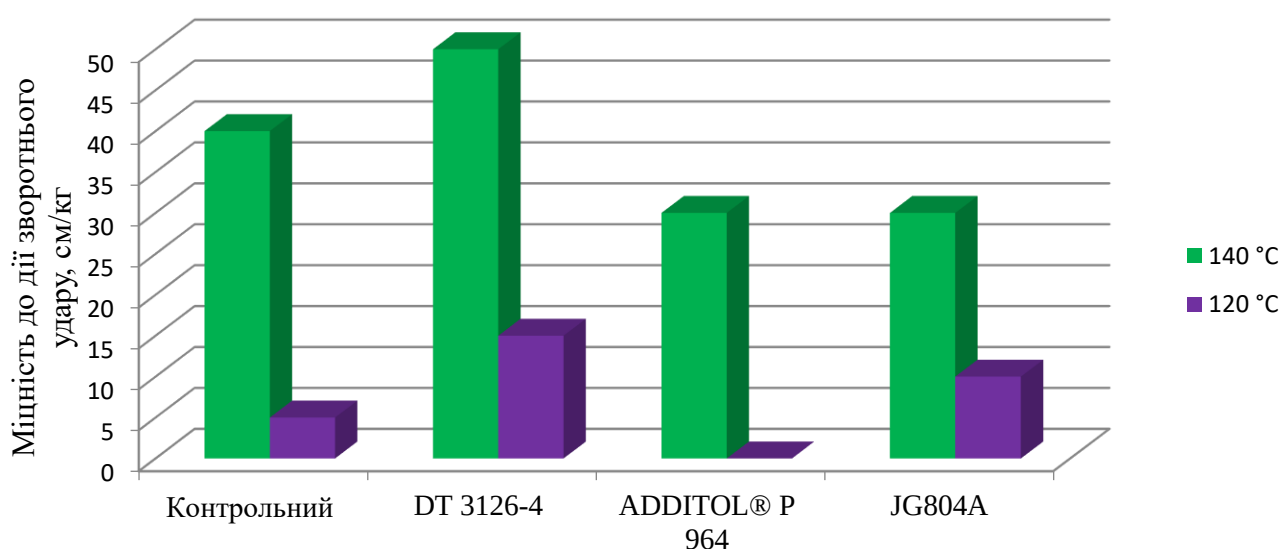


Рис. 4.2. Міцність покриття до дії зворотнього удару.

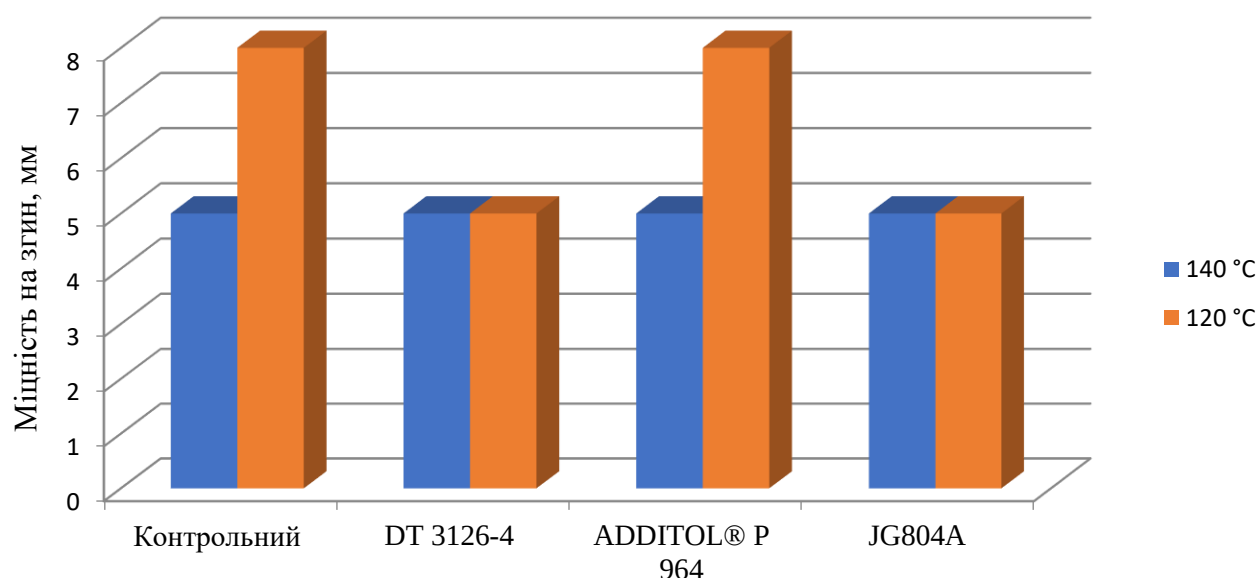


Рис. 4.3. Міцність на згин навколо циліндричного стрижня.

Згідно з дослідженнями, можна зробити наступні висновки щодо впливу каталізаторів на фізико-механічні характеристики порошкових покриттів при різних температурах полімеризації.

Результати дослідження пов'язані з тим, що каталізатори мають вплив на поверхневий натяг, а отже і розтікання покриття. Поверхневий натяг та розтікання порошкових покриттів визначають здатність матеріалу до рівномірного покриття поверхні при полімеризації, що є важливим для забезпечення адгезії покриття до підкладки. Каталізатори можуть впливати на поверхневий натяг через прискорення або сповільнення процесів полімеризації.

Якщо каталізатор активує реакцію полімеризації занадто швидко, це може призвести до підвищення поверхневого натягу, що в свою чергу призведе до зниження розтікання та ускладнить рівномірне покриття поверхні, а в кінцевому результаті призведе до зниження еластичності покриття.

Таким чином, використання каталізаторів різного хімічного складу значно впливає на формування властивостей порошкових покриттів, залежно від природи основної діючої речовини. Каталізатори на основі «tetradonium bromide», «triphenylethylphosphonium bromide» та «carboxyl-terminated polyester resin» по-різному впливають на полімеризацію і стабільність покриття.

«Tetradonium bromide» продемонстрував найкращу ефективність, забезпечуючи високу міцність та стабільність при різних температурах, що

сприяє покращенню механічних властивостей покриття, зокрема його еластичності та ударної стійкості.

У свою чергу, «triphenylethylphosphonium bromide», через знижену ефективність при низьких температурах, призводить до зниження механічних властивостей покриття.

«Carboxyl-terminated polyester resin» забезпечив проміжні результати, показавши добру стабільність при зниженні температури, але поступаючись за ефективністю «tetradonium bromide».

Наступним етапом було дослідження корозійної стійкості систем з каталізаторами, та впливу їх основної діючої речовини на корозійну стійкість покриття.

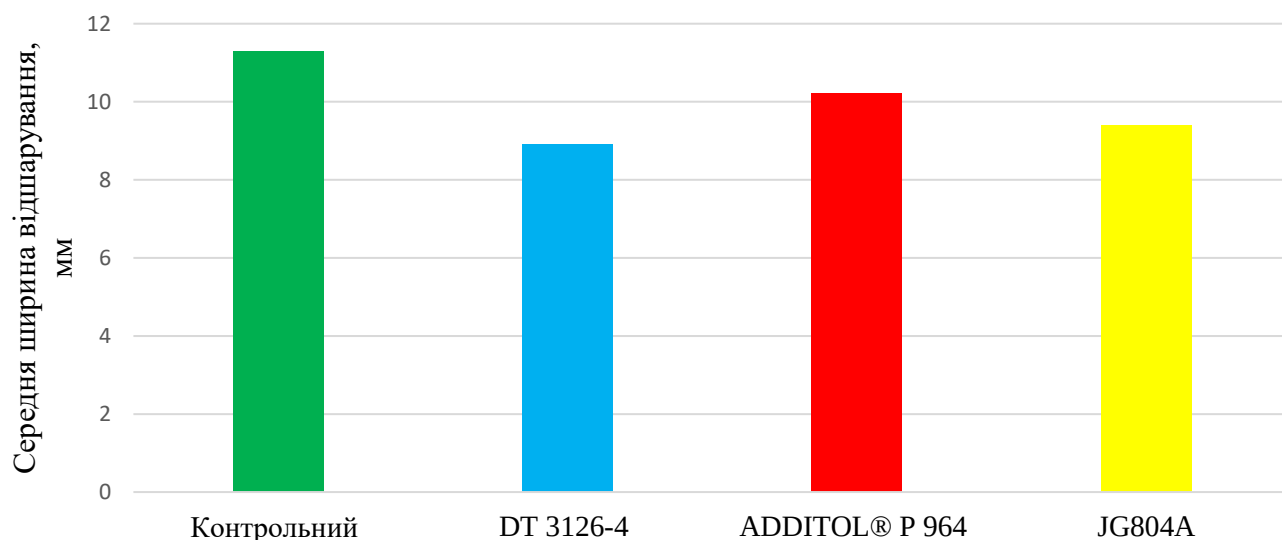


Рис. 4.4. Середня ширина відшарування покриття досліджуваних систем.

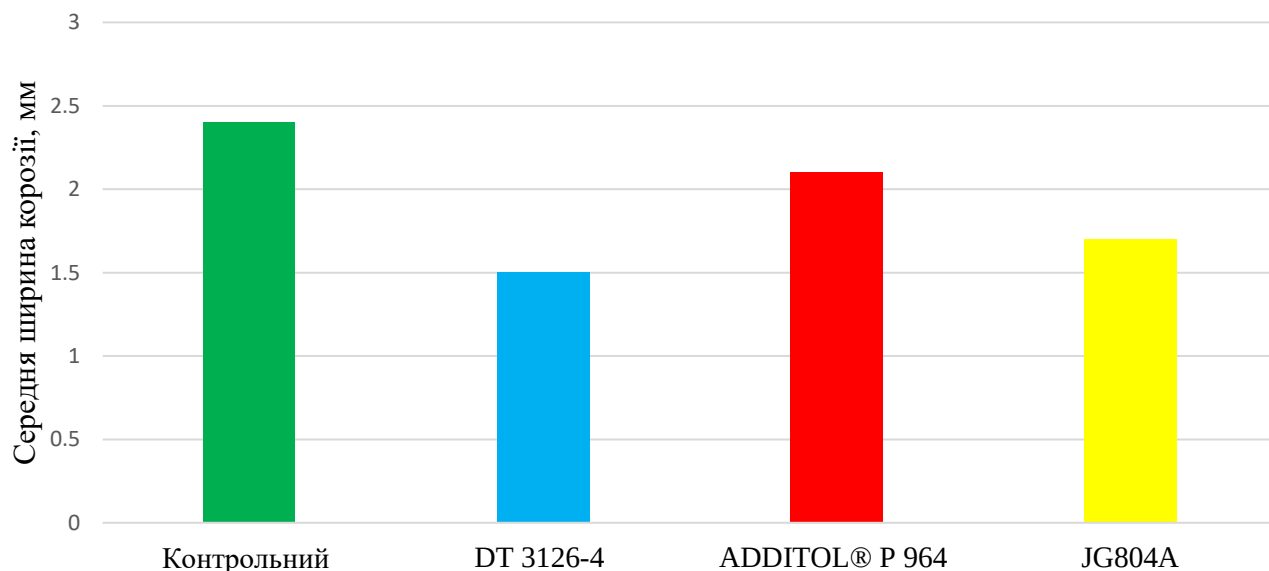


Рис. 4.5. Середня ширина корозії металу досліджуваних систем

Контрольний склад без каталізаторів показав наступні значення корозійних пошкоджень: ширина відшарування покриття склала 11,3 мм, а ширина корозії металу – 2,4 мм. Це свідчить про те, що без додаткових каталізаторів полімеризація покриття є недостатньо ефективною для створення щільної, хімічно стійкої структури. Вища ширина відшарування вказує на слабшу адгезію до металевої основи, що сприяє проникненню вологи та корозійних агентів, а значний рівень корозії металу свідчить про обмежену захисну здатність покриття.

ADDITOL® P 964 продемонстрував середні результати корозійної стійкості. Ширина відшарування покриття становила 10,2 мм, а ширина корозії металу – 2,1 мм, що є покращенням порівняно з контрольним складом, але гіршим результатом у порівнянні з DT 3126-4 та JG804A.

«Triphenylethylphosphonium bromide» діє як каталізатор полімеризації, активуючи зшивання полімерної матриці, але у порівнянні з «четвертинними амонієвими сполуками» (як у DT 3126-4) його ефективність у формуванні щільної структури є нижчою. Менш ефективна полімеризація може сприяти формуванню мікродфектів у структурі покриття, які стають шляхами для проникнення вологи та корозійних агентів. Крім того, фосфонієві сполуки мають меншу стабільність у вологих середовищах, що може впливати на довготривалу корозійну стійкість покриття.

JG804A, з основною діючою речовиною «carboxyl-terminated polyester resin», також покращив корозійну стійкість покриття. Ширина відшарування зменшилася до 9,4 мм, а ширина корозії металу – до 1,7 мм.

Дія «carboxyl-terminated polyester resin» базується на його здатності взаємодіяти з функціональними групами у складі покриття, що сприяє покращеній структурі полімерної матриці. «Карбоксильні групи» можуть утворювати додаткові водневі зв'язки або брати участь у реакціях зшивання, що покращує механічну та хімічну стійкість покриття. Водночас, поліестерна структура може залишати певну пористість, через що показники корозійної стійкості JG804A поступаються DT 3126-4. Менша ширина відшарування порівняно з ADDITOL® P 964 свідчить про кращу адгезію покриття до металу,

що також може бути наслідком більш рівномірного розподілу полімерних ланцюгів під час затвердіння.

DT 3126-4 продемонстрував найкращі антикорозійні властивості серед усіх досліджуваних варіантів. Ширина відшарування покриття зменшилася до 8,9 мм, а ширина корозії металу – до 1,5 мм.

Такий результат можна пояснити природою «tetradonium bromide», який як «четвертинна амонієва сполука» сприяє глибшій полімеризації та щільнішому зшиванню полімерної матриці. Високий рівень зшивання зменшує проникність покриття для вологи та корозійних агентів, що підвищує його хімічну стійкість. Зменшене відшарування покриття свідчить про кращу адгезію до металу, що може бути наслідком рівномірного затвердіння і зменшення внутрішніх напружень у покритті.

Природа основних діючих речовин каталізаторів безпосередньо впливає на корозійну стійкість порошкових покриттів, оскільки вона визначає ступінь зшивання полімерної матриці, її щільність та здатність протидіяти проникненню корозійних агентів. Каталізатори можуть впливати на рівномірність полімеризації, що, у свою чергу, визначає механічну міцність та довговічність покриття.

«Tetradonium bromide» продемонстрував найкращу корозійну стійкість, оскільки ця «четвертинна амонієва сполука» сприяє глибокій та рівномірній полімеризації, що забезпечує щільну, зшити структуру покриття з мінімальною кількістю мікропор. Іонна природа «tetradonium bromide» може також впливати на гідрофобність полімерної матриці, зменшуючи її схильність до поглинання вологи.

«Triphenylethylphosphonium bromide» мав гірші показники корозійної стійкості, що пов'язано з менш ефективним зшиванням полімерної матриці порівняно з амонієвими сполуками. «Фосфонієві солі» є ефективними каталізаторами полімеризації, проте вони менш стабільні у вологих умовах і не сприяють створенню настільки щільної структури, як четвертинні амонієві сполуки.

«Carboxyl-terminated polyester resin» показав проміжні результати, що пояснюється наявністю карбоксильних груп, які можуть утворювати додаткові

міжмолекулярні взаємодії у полімерній матриці. Це забезпечує покращену стабільність покриття, зменшує проникність для вологи та корозійних агентів. Однак, на відміну від четвертинних амонієвих сполук, поліестерні смоли мають меншу каталітичну активність, що може обмежувати їхню здатність забезпечувати надзвичайно щільне зшивання полімерної структури.

Таким чином, для забезпечення максимальної корозійної стійкості рекомендується використовувати каталізатор DT 3126-4, тоді як JG804A може бути альтернативним варіантом для умов середньої корозійної агресії. ADDITOL® P 964 менш придатний для систем, що потребують високого рівня захисту, і його застосування доцільне у менш агресивних умовах експлуатації.

4.2. Закономірності формування властивостей за участю добавок, що змінюють структуру.

Для зменшення утворення газів під час процесу полімеризації порошкових покриттів, до складу вводяться добавки дегазатори. Вони сприяють видаленню газових бульбашок, які утворюються в товщі покриття або на його поверхні, за рахунок того що під час фази зшивання в'язкість порошкового покриття різко зростає, та перешкоджає вивільненню повітря. Видалення газів запобігає утворенню бульбашок, що може погіршити зовнішній вигляд покриття. Це важливо для покриттів, які піддаються візуальному огляду. Газові пори в товщі покриття можуть ослабити його структуру, знижуючи міцність, ударну стійкість або зносостійкість. Дегазатори допомагають зберегти механічні властивості покриття. Завдяки кращому видаленню газів і більш рівномірному розподілу порошкової суміші, покриття має кращу адгезію до основи, що підвищує довговічність покриття.

В якості добавок дегазаторів було використано речовини з різною природою діючої речовини: HA-501, Ceretan MA 7019, Luvotix R-400, Deurex E0920M.

HA-501 – діюча речовина «benzoin».

Ceretan MA 7019 – діюча речовина «ethylene-bis-stearamide».

Luvotix R-400 – діюча речовина «похідна касторової олії».

Deurex E0920M- діюча речовина «polyethylene».

Вказані добавки мають вигляд сухих порошків. Вводились в склад порошкової системи у кількості 1% за масою.

4.2.1. Фізико-механічні властивості.

Згідно з результатами досліджень (рис. 4.6), застосування різних дегазаторів значно покращує механічні властивості порошкових покриттів при 140°C.

Контрольний склад: У контрольному складі міцність до дії зворотного удару складала 20 см/кг, що є початковим рівнем для порівняння з іншими дегазаторами. Міцність на згин навколо циліндричного стрижня залишалася стабільною і становила 5 мм.

Deurex E0920M: Використання цього дегазатора призвело до значного покращення міцності до дії зворотного удару, яка піднялася до 70 см/кг, що свідчить про поліпшення ударної стійкості покриття при 140°C. Міцність на згин залишилася на тому ж рівні — 5 мм.

Ceretan MA 7019: Застосування цього дегазатора дозволило досягти найкращих результатів серед усіх досліджуваних добавок — міцність до дії зворотного удару досягла 90 см/кг, що вказує на значне покращення механічних властивостей покриття. Міцність на згин залишалася сталою і становила 5 мм.

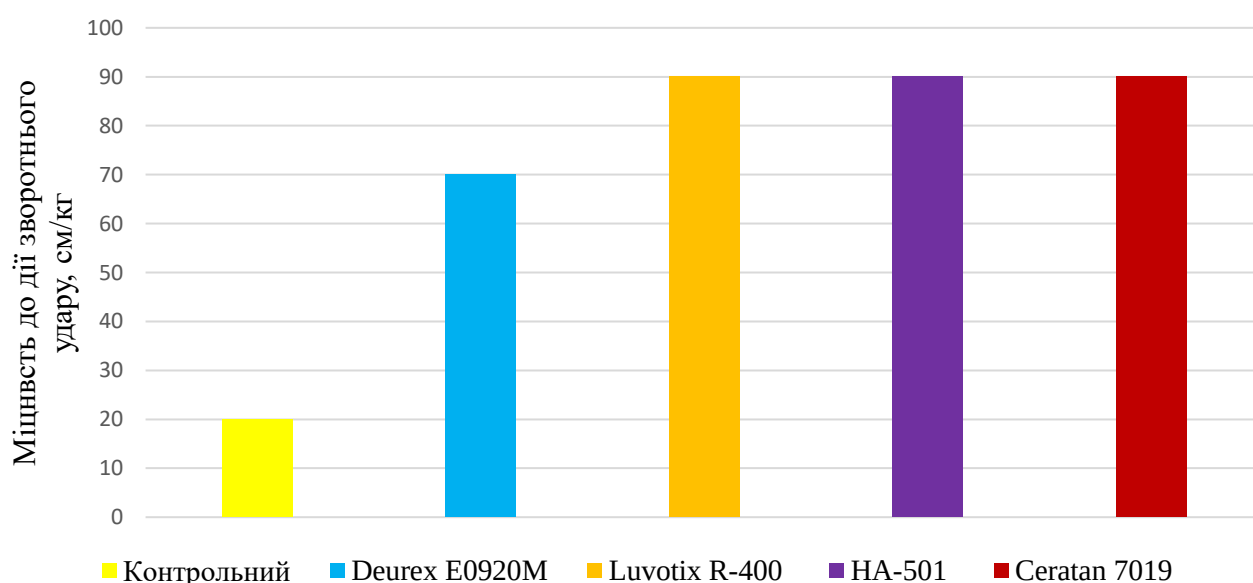


Рис. 4.6. Міцність досліджуваних систем до дії зворотнього удару.

Luvotix R-400: Використання Luvotix R-400 призвело до покращення

міцності до дії зворотного удару до 70 см/кг, що є меншим результатом порівняно з НА-501 та Ceretan-7019, але все одно вищим за контрольний склад. Міцність на згин залишалася незмінною — 5 мм.

НА-501: Цей дегазатор забезпечив таку ж високу міцність до дії зворотного удару, як і Ceretan-7019 — 90 см/кг, що вказує на стабільність покриття при механічних навантаженнях. Міцність на згин залишалася стабільною на рівні 5 мм.

Deurex E0920M із діючою речовиною «polyethylene (поліетилен)» показав значне покращення механічних властивостей покриття. Поліетилен у складі дегазатора діє як поверхнево-активний агент, що сприяє зниженню поверхневого натягу покриття під час фази зшивання. Це полегшує вихід газових бульбашок із товщі покриття, що запобігає утворенню пор. Механізм дії поліетилену полягає у його здатності змінювати реологічні властивості системи, підвищуючи її стабільність і покращуючи механічні характеристики. Згідно з результатами, ударна стійкість покриття зросла з 20 см/кг до 70 см/кг при 140°C, що свідчить про значне зменшення дефектів структури. Однак, порівняно з іншими дегазаторами, цей показник є нижчим за максимально досягнутий, що може бути наслідком того, що поліетилен має менш виражену здатність до активації вивільнення газів у структурі, ніж сполуки з більш складною молекулярною структурою.

Ceretan MA 7019 із діючою речовиною «ethylene-bis-stearamide (етилен-біс-стеарамід)» продемонстрував найкращі результати серед усіх дегазаторів. «Етилен-біс-стеарамід» є органічною сполукою з високою термічною стабільністю та відмінними мастильними властивостями. Його дія полягає в здатності молекул стеараміду створювати гладку поверхню, яка полегшує переміщення газових бульбашок до поверхні покриття, а також у зниженні в'язкості покриття в критичний момент виділення газів. Це сприяє утворенню більш рівномірної структури без внутрішніх дефектів. Завдяки цьому ударна стійкість зросла до 90 см/кг — це максимальний результат у дослідженні. Незмінна міцність на згин (5 мм) свідчить про стабільність структури покриття. Успішне застосування Ceretan MA 7019 пов'язане із синергетичним ефектом його реологічних і мастильних властивостей, що дозволяє досягти найвищої

якості покриття.

Luvotix R-400, діюча речовина якого є «похідною касторової олії», показав покращення ударної стійкості до 70 см/кг, що є хорошим результатом, але поступається HA-501 та Ceretan MA 7019. Касторова олія і її похідні мають природні мастильні властивості, а також низьку в'язкість, що полегшує виділення газів із товщі покриття. Механізм дії полягає у створенні мікродоменної структури в полімерній матриці, яка перешкоджає накопиченню газів. Однак порівняно з Ceretan MA 7019 та HA-501, касторові похідні мають нижчу термічну стабільність, через що їх ефективність знижується при високих температурах затвердіння. Це може пояснювати нижчі показники ударної стійкості порівняно з лідерами дослідження. Незмінна міцність на згин (5 мм) свідчить про відсутність негативного впливу дегазатора на загальну структуру полімеру.

HA-501 із діючою речовиною «benzoін» показав такі ж чудові результати, як і Ceretan MA 7019, з ударною стійкістю 90 см/кг. «Бензоїн» є органічною ароматичною сполукою, яка має унікальну здатність діяти як дегазатор завдяки своїй хімічній структурі. Механізм дії «бензоїну» базується на його здатності до сублімації або термічної активації при високих температурах (140°C), що сприяє локальному зниженню тиску газів у товщі покриття, а також їх прискореному виходу на поверхню. Це запобігає утворенню пор і забезпечує високу якість структури матеріалу. Висока ефективність «бензоїну» зумовлена тим, що він зменшує в'язкість покриття під час полімеризації, що полегшує видалення газів. Незмінна міцність на згин (5 мм) демонструє, що «бензоїн» не впливає на загальну гнучкість і стабільність структури полімеру.

Таким чином, Ceretan MA 7019 і HA-501 є найефективнішими дегазаторами для низькотемпературних порошкових покриттів, оскільки їх механізм дії забезпечує максимальне видалення газових бульбашок, мінімізацію пористості та формування однорідної полімерної структури. Це дозволяє отримати покриття з найвищою ударною стійкістю, що робить ці добавки оптимальними для застосування в низькотемпературних системах для підвищення їх механічних властивостей. Deurex E0920M і Luvotix R-400 також суттєво покращують ударну стійкість, але їх ефективність є обмеженою через

нижчу термічну стабільність і менш активний механізм видалення газів. Таким чином, вибір дегазатора має базуватися на специфічних вимогах до покриття, але для досягнення максимальних результатів рекомендується використовувати Ceretan MA 7019 або HA-501.

4.2.2. Корозійна стійкість.

При дослідженні впливу дегазаторів на корозійну стійкість покриття, було встановлено що покриття мають різну стійкість в залежності від природи основної діючої речовини.

Так, контрольний склад без застосування дегазаторів має наступні результати: ширина відшарування покриття (11,3 мм) та корозії металу (2,4 мм).

Введення Deurex E0920M дозволило зменшити ширину відшарування покриття до 10,2 мм і корозію металу до 2,1 мм. «Поліетилен», який є основною діючою речовиною цього дегазатора, сприяє покращенню реологічних властивостей покриття та частковому видаленню газів під час полімеризації. Проте «поліетилен» має обмежену здатність створювати хімічні зв'язки з полімерною матрицею, тому покриття все ще містить певну кількість пор, через які може проникати волога. В результаті корозійна стійкість покращилася, але не настільки значно, як у складів із більш ефективними дегазаторами.

Застосування Luvotix R-400 дало схожі результати з Deurex E0920M: ширина відшарування покриття становила 10,1 мм, а корозії металу – 2,1 мм. «Похідні касторової олії» діють як природні мастильні речовини та стабілізатори, що покращують видалення газів і рівномірність полімерної структури. Однак, подібно до «поліетилену», ці сполуки не створюють додаткових хімічних зв'язків у полімері, тому їхній вплив на зменшення проникності покриття є обмеженим.

Значно кращі результати були отримані при використанні HA-501, який містить «benzoін» як активну речовину. Ширина відшарування покриття зменшилася до 8,8 мм, а корозії металу – до 1,4 мм. Це пояснюється тим, що «бензоїн» ефективно сприяє видаленню газових включень завдяки своїй здатності сублімувати або активуватися під впливом температури. Завдяки цьому покриття стає більш однорідним і менш схильним до утворення мікропор.

Крім того, «бензоїн» може сприяти кращій змочуваності полімерної матриці, що покращує адгезію до металевої основи та зменшує ймовірність відшарування.

Ceretan MA7019 показав найкращу корозійну стійкість серед усіх дегазаторів. Ширина відшарування покриття склала лише 8,4 мм, а корозія металу – 1,2 мм. Основний компонент цього дегазатора, «ethylene-bis-stearamide», має відмінні мастильні та стабілізуючі властивості, які сприяють рівномірному розподілу полімерної матриці та повному видаленню газів. Крім того, стеарамідні групи можуть взаємодіяти з полімерними ланцюгами, що забезпечує кращу гідрофобність покриття і, відповідно, менше поглинання води. Висока термічна стабільність цієї речовини дозволяє зберігати цілісність покриття навіть за тривалої експлуатації у складних умовах.

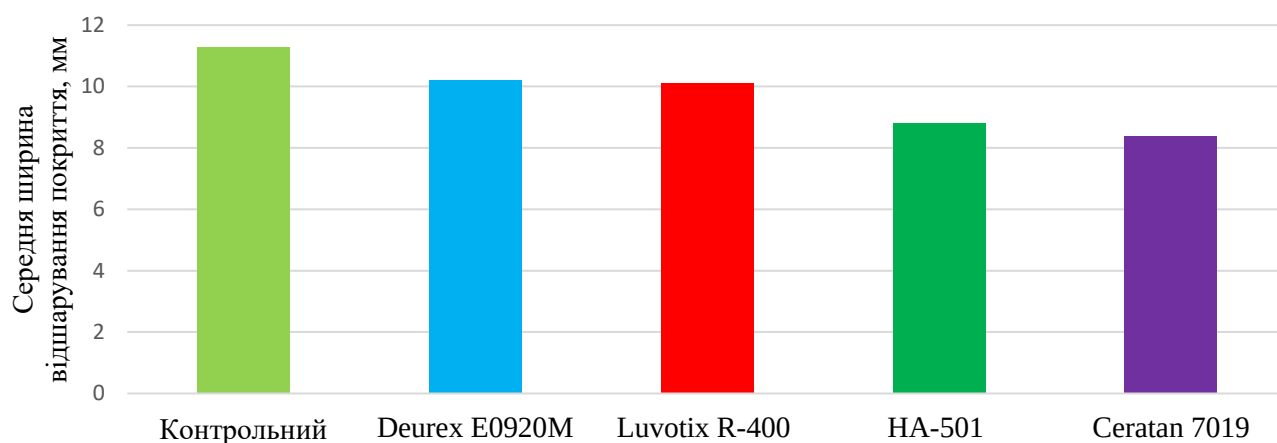


Рис. 4.7. Середня ширина відшарування покриття досліджуваних систем.

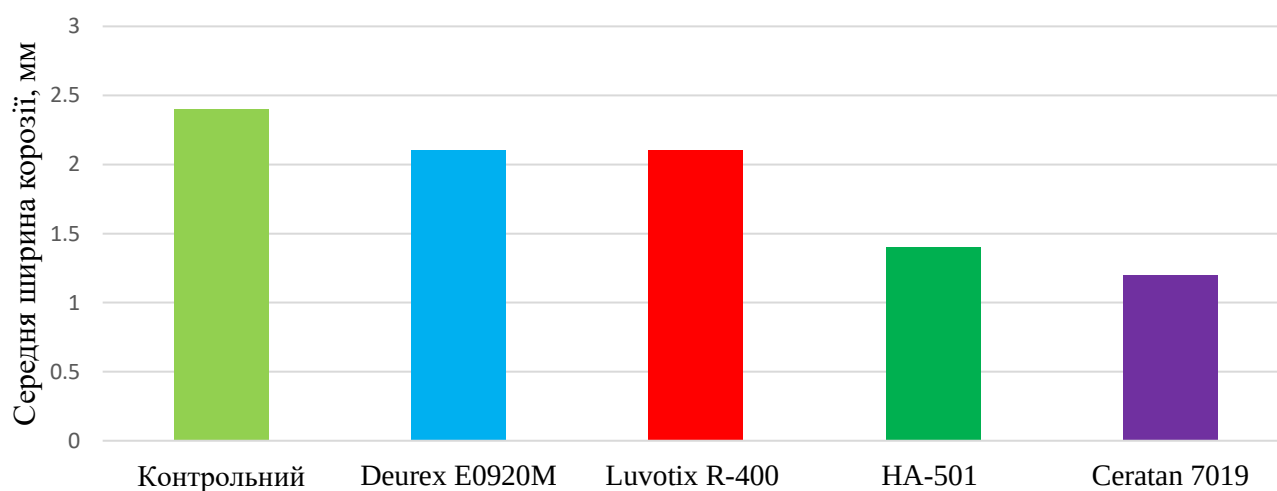


Рис. 4.8. Середня ширина корозії металу досліджуваних систем.

Природа основних діючих речовин дегазаторів суттєво впливає на

корозійну стійкість порошкових покриттів, визначаючи їхню здатність до ефективного видалення газових включень, формування рівномірної полімерної матриці та зменшення проникності для корозійних агентів.

«Ethylene-bis-stearamide» (Ceretan MA 7019) показав найкращі результати, оскільки його хімічна структура дозволяє не лише ефективно усувати газові бульбашки, але й покращує гідрофобні властивості покриття. Стеарамідні групи сприяють зменшенню змочуваності поверхні водою, що знижує ймовірність проникнення вологи до металу. Крім того, його здатність до утворення вторинних міжмолекулярних взаємодій із полімерною матрицею сприяє покращенню механічної міцності покриття, що також впливає на його довговічність у корозійних умовах.

«Benzoin» (HA-501) також значно покращує корозійну стійкість, оскільки його здатність до сублімації та термічної активації дозволяє ефективно видаляти газові включення, запобігаючи утворенню мікропор у структурі покриття. Менша кількість дефектів означає зменшення шляхів для проникнення води та корозійних агентів, що знижує швидкість руйнування полімеру. Крім того, «бензоїн» покращує адгезію покриття до металу, що сприяє меншому відшаруванню під дією вологи.

«Polyethylene» (Deurex E0920M) та «похідні касторової олії» (Luvotix R-400) мали обмежений вплив на корозійну стійкість, що зумовлено їхньою нейтральною природою та відсутністю хімічної взаємодії з полімерною матрицею. «Поліетилен» виступає як мастильна речовина, яка зменшує кількість бульбашок у покритті, але не утворює додаткових хімічних зв'язків, що могло б покращити бар'єрні властивості. Аналогічно, «похідні касторової олії» мають слабку взаємодію з полімерними ланцюгами, що обмежує їхню здатність до зменшення проникності покриття.

Природа діючої речовини дегазатора безпосередньо впливає на корозійну стійкість покриття. Полярні та взаємодіючі з полімерною матрицею сполуки, такі як «ethylene-bis-stearamide» (Ceretan MA 7019) та «benzoin» (HA-501), забезпечують найкращий захист, оскільки вони не лише сприяють дегазації, але й покращують структуру покриття, його адгезію до металу та гідрофобність. Нейтральні та слабо взаємодіючі речовини, такі як «polyethylene» (Deurex

E0920M) та «похідні касторової олії» (Luvotix R-400), хоч і покращують механічні властивості покриття, мають менший вплив на корозійну стійкість, оскільки не сприяють зменшенню проникності покриття для вологи.

Отже, для максимального захисту від корозії рекомендується використовувати дегазатори на основі «ethylene-bis-stearamide» або «benzoin», які не лише ефективно усувають пористість, а й безпосередньо покращують бар'єрні властивості покриття.

Оптимальний склад із залученням модифікатора дегазуючої дії є наступним: плівкоутворювач(34%), затверджувач(34%), наповнювач(21%), TiO_2 (10%), модифікатор дегазуючої дії(1%).

4.3. Визначення стійкості розроблених термореактивних порошкових систем до дії ультрафіолетового випромінювання.

Стійкість порошкових лакофарбових покриттів до ультрафіолетового (УФ) випромінювання є критично важливим параметром, що визначає їх експлуатаційні характеристики, зокрема збереження кольору, блиску та механічних властивостей. У цьому дослідженні було проаналізовано вплив добавок різної хімічної природи на стійкість термореактивної порошкової системи Crylcoat 1574-6 – Epidian 031 A (гібридна система поліефір-епоксид) до УФ-випромінювання.

Дослідження проводили шляхом введення до складу системи трьох функціональних добавок:

- Каталізатора DT 3126-4 («tetradonium bromide»)
- Дегазатора Ceretan MA 7019 («ethylene-bis-stearamide»)
- Відходу феритизаційної очистки $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Було протестовано п'ять композицій:

- Контрольний склад (Crylcoat 1574-6 – Epidian 031 A)
- Склад із DT 3126-4
- Склад із Ceretan MA 7019
- Склад із $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$
- Комбінований склад (із трьома добавками одночасно)

Вплив УФ-випромінювання оцінювався за зміною кольору (показник ΔE)

та блиску під кутом 60° (Gloss 60°) після 300 годин прискореного старіння у камері з ксеноновими лампами (рис. 4.9, рис 4.10) відповідно до ДСТУ ISO 16474-2:2015.

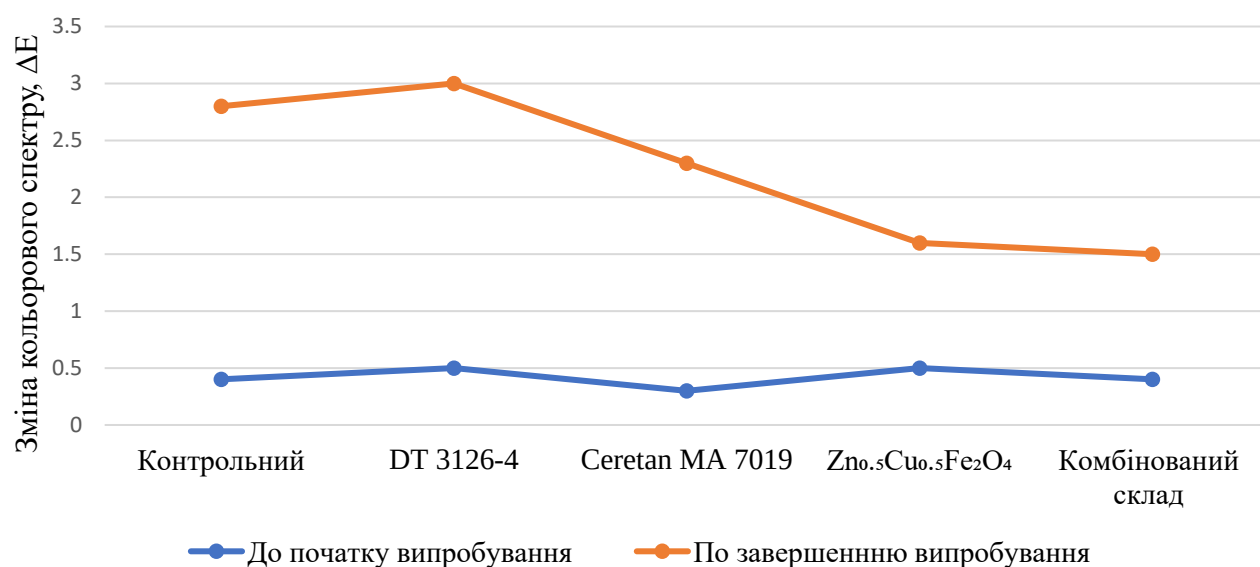


Рис.4.9. Зміна кольорового спектру систем покриття під дією ультрафіолетового випромінювання.

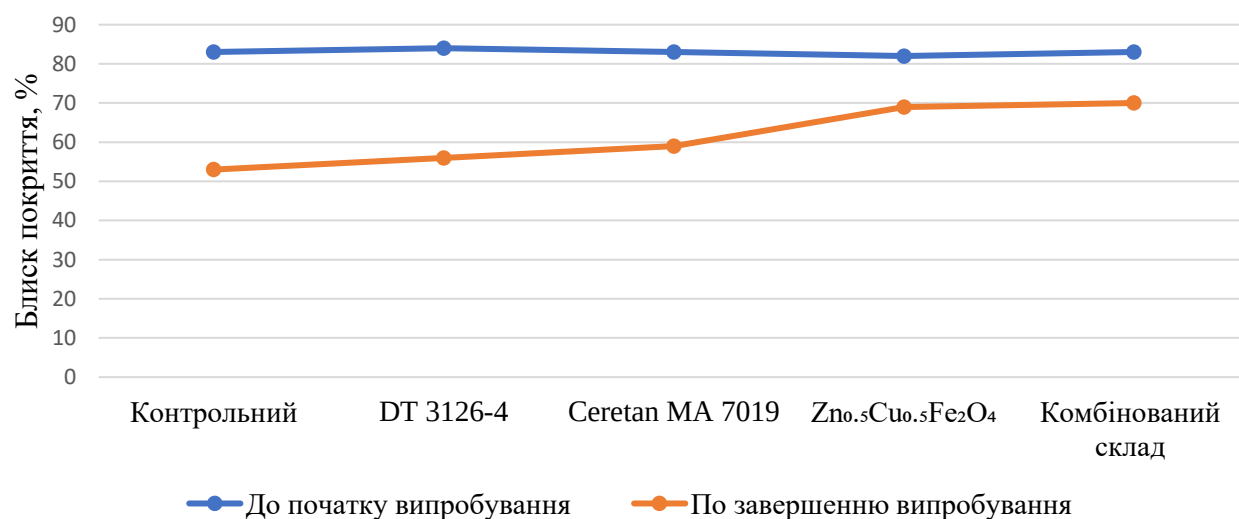


Рис.4.10. Зміна блиску покриттів під кутом 60° під дією ультрафіолетового випромінювання.

Контрольний склад без додаткових добавок продемонстрував $\Delta E = 2,8$ та зниження блиску до 56 після випробувань (початкові значення: $\Delta E = 0,4$, Gloss $60^\circ = 83$). Це свідчить про помірне погіршення оптичних властивостей під впливом УФ-випромінювання, характерне для гібридних поліефірно-

епоксидних систем.

Введення DT 3126-4(рис.4.12.) призвело до збільшення зміни кольору ($\Delta E = 3,0$) та зменшення блиску до 53, що вказує на погіршення УФ-стійкості. Це підтверджує, що «tetradonium bromide» не забезпечує стабільності під УФ-випромінюванням і, ймовірно, сприяє фотохімічній деградації полімерної матриці. Катіонні амонієві групи, що входять до складу цієї сполуки, можуть прискорювати процес розриву полімерних зв'язків під дією ультрафіолету, що призводить до пожовтіння та втрати механічних властивостей. Отже, додавання DT 3126-4 негативно впливає на УФ-стійкість порошкової системи та потребує компенсації іншими стабілізуючими компонентами.

Введення дегазатора Ceretan MA 7019 навпаки покращило УФ-стійкість, оскільки показник ΔE зменшився до 2,3, а блиск після випробувань становив 59. Це пояснюється його змазувальними властивостями, які сприяють рівномірному розподілу пігментів у полімерній матриці. Завдяки цьому запобігається утворення мікротріщин, які можуть стати точками концентрації напружень та осередками деградації при тривалому впливі сонячного випромінювання.

Однак, вплив Ceretan MA 7019 на УФ-стійкість не є значним, оскільки його основна функція полягає у зменшенні дефектності покриття, а не у блокуванні ультрафіолету. Водночас при надмірному дозуванні він може сприяти ослабленню зчеплення полімеру з підкладкою, що потенційно здатне впливати на загальну стійкість покриття в умовах атмосферного старіння.

Найкращий ефект серед окремих добавок продемонстрував відхід феритизаційної очистки $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$, оскільки значення ΔE зменшилося до 1,6, а блиск після випробувань зріс до 69. Це свідчить про ефективне екранування УФ-випромінювання завдяки властивостям змішаних феритів, які діють як неорганічні УФ-абсорбери. Феритні частинки здатні поглинати та розсіювати ультрафіолет, зменшуючи його вплив на полімерну матрицю. Крім того, присутність Zn і Cu у складі фериту сприяє підвищенню термічної стабільності покриття, що може додатково сповільнювати фотодеструкцію. Завдяки цим властивостям $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$ є перспективною добавкою для покращення УФ-стійкості порошкових лакофарбових систем.

Поєднання всіх трьох добавок у комбінованому складі дало найкращий

результат: $\Delta E = 1,5$, блиск 70. Це означає, що негативний вплив DT 3126-4 був компенсований позитивною дією $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$, а Ceretan MA 7019 сприяв рівномірному розподілу частинок, зменшуючи ризик локального руйнування полімерної матриці. Отриманий ефект можна пояснити синергетичним впливом усіх трьох компонентів.

Зокрема, $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$ ефективно зменшує фотодеструкцію, виступаючи як неорганічний фільтр ультрафіолету, Ceretan MA 7019 сприяє покращенню дисперсії та знижує внутрішні напруження в покритті, а DT 3126-4 хоча й має певний негативний вплив, проте в поєднанні з іншими компонентами його деструктивна дія виявляється мінімальною. Ці результати свідчать про те, що правильний підбір та комбінування добавок дозволяє суттєво підвищити УФ-стійкість порошкових лакофарбових покриттів.

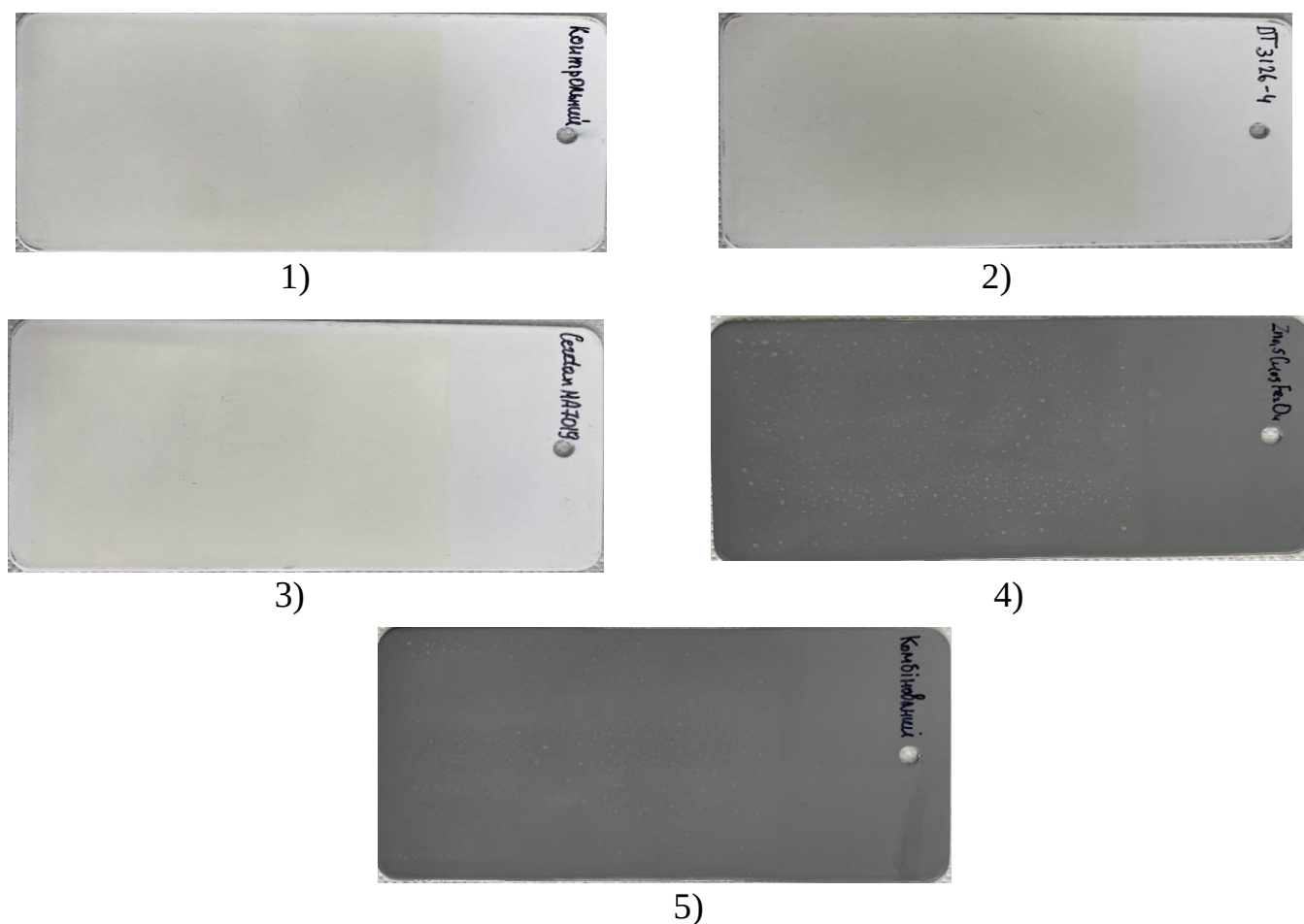


Рис.4.11. Візуальний вигляд поверхні покриттів після завершення випробування на стійкість до УФ випромінювання: 1) контрольний склад; 2) DT3126-4; 3) Ceretan MA7019; 4) $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$; 5) комбінований.

Таким чином, контрольний склад показав помірну деградацію під УФ-випромінюванням ($\Delta E = 2,8$, Gloss 56), введення DT 3126-4 погіршило УФ-стійкість ($\Delta E = 3,0$, Gloss 53), використання Ceretan MA 7019 забезпечило незначне покращення ($\Delta E = 2,3$, Gloss 59), додавання $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$ значно підвищило стійкість покриття ($\Delta E = 1,6$, Gloss 69), а комбінований склад забезпечив найкращий результат ($\Delta E = 1,5$, Gloss 70). Отже, для покращення УФ-стійкості порошкових лакофарбових матеріалів доцільно використовувати $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$ як основний наповнювач і Ceretan MA 7019 як допоміжну добавку, тоді як DT 3126-4 слід застосовувати тільки в поєднанні.

4.4. Випробування термореактивних порошкових покриттів до дії агресивних рідин.

Стійкість порошкових лакофарбових матеріалів до дії агресивних рідин визначає їхню здатність зберігати захисні та експлуатаційні властивості при контакті з хімічно активними середовищами. В даному дослідженні оцінювалася хімічна стійкість порошкових лакофарбових покриттів на основі контрольного складу Crylcoat 1574-6 – Epidian 031 A, а також модифікованих складів із каталізатором DT 3126-4 («tetradonium bromide»), дегазатором Ceretan MA 7019 («ethylene-bis-stearamide»), відходом феритизаційної очистки $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$ та їх комбінацією.

Вплив оцінювався за результатами контакту з:

- 8 % розчином оцтової кислоти (CH_3COOH);
- 40 % розчином сірчаної кислоти (H_2SO_4);
- 30 % розчином соляної кислоти (HCl);
- 30 % розчином азотної кислоти (HNO_3);
- індустріальною оливою.

Контрольний склад (Crylcoat 1574-6 – Epidian 031 A). При дії 8 % розчину оцтової кислоти через 1 годину зафіксовано зниження блиску з 83 до 75, але візуальні зміни відсутні. 40 % розчин сірчаної кислоти не спричинив жодних змін, блиск залишився незмінним – 83. При дії 30 % соляної кислоти блиск зменшився незначно (до 82), візуальні зміни відсутні. 30 % азотна кислота спричинила матування поверхні та зниження блиску до 70, що може

бути наслідком окиснення поверхневого шару полімерної матриці. Індустріальна олива не викликала змін, блиск залишився на рівні 83.

Склад із DT 3126-4 («tetradonium bromide»). Катіонні амонієві сполуки можуть підвищувати гігроскопічність покриття, що впливає на його стійкість до агресивних середовищ. При дії оцтової кислоти зафіксовано більше зниження блиску (з 83 до 70), а також слабе поверхнєве помутніння, що може бути наслідком часткового руйнування поверхневого шару. Сірчана кислота не спричинила видимих змін, блиск залишився 83. Соляна кислота призвела до більшого зниження блиску (до 78) у порівнянні з контрольним складом, що може свідчити про іонну взаємодію HCl із катіонними групами DT 3126-4. При дії азотної кислоти помітне спучування окремих ділянок та значне зниження блиску (до 60), що вказує на руйнування полімерної матриці. Вплив індустріальної оливи не зафіксовано, блиск залишився 83.

Склад із Ceretan MA 7019 («ethylene-bis-stearamide»). Змазувальна природа дегазатора робить його стійким до органічних середовищ, однак він може піддаватися розкладу в сильнокислотних середовищах. Оцтова кислота не спричинила видимих змін, блиск зменшився до 78. Сірчана та соляна кислоти також не спричинили значного впливу, блиск залишився на рівні 82–83. Азотна кислота викликала невелике помутніння, але без критичних змін, блиск після випробування – 72. В індустріальній оливі покриття залишилося хімічно стабільним. Загалом, вплив дегазатора на стійкість покриття є нейтральним або незначно позитивним, оскільки він не взаємодіє з кислотами безпосередньо.

Склад із $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Феритна фаза забезпечує ефективний захист полімерної матриці від дії кислотних середовищ, що відображається у найкращих показниках серед досліджуваних складів. Оцтова кислота не спричинила жодних змін, блиск залишився на рівні 80. Сірчана кислота також не вплинула на структуру покриття, блиск 83. Соляна кислота не викликала видимих пошкоджень, блиск 82. Азотна кислота спричинила найменше зниження блиску серед усіх складів (до 78), візуальних дефектів не зафіксовано, що може бути наслідком екрануючої дії феритних частинок. Індустріальна олива не вплинула на покриття, блиск залишився 83.

Комбінований склад (DT 3126-4 + Ceretan MA 7019 + $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$).

Очікувано, що поєднання всіх трьох компонентів спричинить змішаний ефект. Оцтова кислота викликала незначне зниження блиску (до 76), без видимих пошкоджень. Сірчана та соляна кислоти не вплинули на покриття, блиск залишився 83. Азотна кислота спричинила мінімальні зміни блиску (до 74), поверхня залишилася однорідною, що свідчить про компенсацію негативного впливу DT 3126-4 завдяки $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$. В індустріальній оливі покриття залишилося хімічно стабільним.

Контрольний склад Crylcoat 1574-6 – Epidian 031 A показав високу хімічну стійкість до всіх випробуваних середовищ, за винятком незначного зниження блиску в оцтовій та азотній кислотах. Введення DT 3126-4 погіршило стійкість до кислот, особливо азотної, через можливу гігроскопічність та взаємодію катіонних груп. Ceretan MA 7019 незначно вплинув на хімічну стійкість, але продемонстрував нейтральний або слабопозитивний ефект. $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$ суттєво підвищив стійкість покриття, особливо до азотної кислоти, завдяки своїм бар'єрним властивостям. Комбінований склад забезпечив найкращий загальний результат, оскільки феритна фаза компенсувала слабкі сторони DT 3126-4, а Ceretan MA 7019 забезпечив рівномірність структури. Таким чином, додавання $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$ є найбільш ефективною стратегією для підвищення хімічної стійкості порошкових лакофарбових матеріалів.

4.5. Оцінка ефективності модифікації порошкових лакофарбових матеріалів.

Аналіз результатів досліджень фізико-механічних, оптичних, хімічних та антикорозійних властивостей модифікованих порошкових лакофарбових матеріалів свідчить про те, що ефективність функціоналізації рецептур залежить як від природи діючої речовини, так і від їх комплексного поєднання.

Виявлено, що використання каталізатора DT 3126-4 дозволяє зменшити поверхневий натяг системи, сприяє покращеному розтіканню та щільності покриття, що забезпечує зростання ударної міцності до 50 см/кг.

Однак його застосування підвищує гігроскопічність, що дещо обмежує довговічність покриттів у вологих середовищах.

Застосування дегазатора Ceretan MA 7019 продемонструвало найвищу ефективність у формуванні щільної структури полімерного шару за рахунок зниження кількості газових включень.

Це сприяє підвищенню механічних характеристик, зокрема ударної стійкості до 90 см/кг, а також покращує довговічність покриття в умовах експлуатаційного навантаження.

Ефективність впливу модифікуючих добавок на ультрафіолетову стабільність покриттів змінюється в ряду:

$\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4 > \text{Ceretan MA 7019} > \text{контрольний склад} > \text{DT 3126-4}$, що свідчить про значну роль феритної фази як оптичного бар'єру. Оптимальні результати ($\Delta E = 1,5$, Gloss = 70) забезпечено саме у випадку комбінованого використання трьох добавок, що підтверджує синергетичну дію.

Оцінка хімічної стійкості показала, що $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ забезпечує найвищу стабільність у кислому середовищі, особливо в розчинах HNO_3 та CH_3COOH . Натомість, DT 3126-4 знижує хімічну стійкість через ймовірну зміну структури полімерної матриці під дією агресивного середовища. Ceretan MA 7019 позитивно впливає на рівномірність структури, але не проявляє значного захисту у мінеральних кислотах.

Щодо корозійної стійкості, результати випробувань у камері соляного туману свідчать про таку ефективність добавок:

$\text{DT 3126-4} + \text{Ceretan MA 7019} + \text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4 > \text{Ceretan MA 7019} > \text{DT 3126-4} > \text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4 > \text{контрольний склад}$.

Комбінований склад забезпечив повну відсутність ознак підплівкової корозії, тріщин, знебарвлення та міхурів після 1000 годин випробувань.

За результатами комплексних досліджень встановлено, що порошкова система з використанням Crylcoat 1574-6 – Epidian 031 A у комбінації з DT 3126-4, Ceretan MA 7019 та $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ відповідає корозійній категорії C4 згідно ДСТУ ISO 12944-2:2019 при довговічності Н (15–25 років), що дозволяє її експлуатацію в умовах високої атмосферної агресивності: в промислових зонах з підвищеною вологістю та в прибережних регіонах з високою концентрацією солей. BaSO_4

Таблиця 4.2 – Компонентний склад модифікованого порошкового лакофарбового матеріалу.

Вміст сировинних матеріалів, %					
Crylcoat 1574-6	Epidian 031 A	BaSO ₄	Zn _{0.5} Cu _{0.5} Fe ₂ O ₄	DT 3126-4	Ceretan MA 7019
28	28	20	20	2	2

4.6 Висновок по розділу 4

1. Встановлено можливість управління реологічними властивостями порошкових лакофарбових матеріалів шляхом введення каталізатора DT 3126-4. Виявлено, що його застосування сприяє зниженню поверхневого натягу, що покращує розтікання системи, забезпечує кращу рівномірність покриття та сприяє підвищенню механічних характеристик. Разом із цим встановлено, що введення DT 3126-4 може збільшувати гігроскопічність покриття, що впливає на його довговічність у вологих умовах. Аналіз механічних властивостей показав, що використання каталізатора підвищує ударну міцність покриття до 50 см/кг, що підтверджує його ефективність у покращенні фізико-механічних характеристик. Також введення каталізатора DT 3126-4 продемонстрував найкращі антикорозійні властивості серед усіх досліджуваних варіантів. Додавання даного каталізатора сприяє глибшій полімеризації та щільнішому зшиванню полімерної матриці.

2. Досліджено вплив дегазатора Ceretan MA 7019 на структуру порошкових лакофарбових покриттів. Встановлено, що його застосування сприяє ефективному видаленню газових включень, що утворюються під час полімеризації, що забезпечує щільнішу структуру покриття та зменшення кількості пор і пустот. Це призводить до зростання механічних характеристик, зокрема ударна стійкість покриття зростає до 90 см/кг. Покращена структура покриття також позитивно впливає на його довговічність та опірність зовнішнім механічним і хімічним впливам. Випробування у камері сольового туману показали, що Ceretan MA 7019 забезпечує високий рівень корозійної стійкості

покриття.

3. Встановлено вплив каталізатора DT 3126-4, дегазатора Ceretan MA 7019 та відходу феритизаційної очистки $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$ на стійкість покриття до ультрафіолетового випромінювання. Контрольний склад Crylcoat 1574-6 – Epidian 031 A показав $\Delta E = 2,8$ та Gloss = 56, що свідчить про помірну деградацію кольору та блиску. Введення DT 3126-4 призвело до погіршення УФ-стійкості ($\Delta E = 3,0$, Gloss = 53) через ймовірну фотохімічну деградацію полімерної матриці. Дегазатор Ceretan MA 7019 забезпечив покращення оптичної стабільності ($\Delta E = 2,3$, Gloss = 59) за рахунок зменшення мікропор, що є осередками деградації. Найкращий результат продемонстрував склад із $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$, який значно підвищив УФ-стійкість ($\Delta E = 1,6$, Gloss = 69), завдяки екрануючим властивостям феритних частинок. Комбінований склад (DT 3126-4 + Ceretan MA 7019 + $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$) показав найкращу стабільність до УФ-випромінювання ($\Delta E = 1,5$, Gloss = 70), що свідчить про синергетичний ефект між компонентами.

4. Оцінено хімічну стійкість модифікованих складів у середовищі агресивних рідин (5% NaCl, H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , CH_3COOH). Контрольний склад добре витримує вплив H_2SO_4 та HCl, проте демонструє зниження блиску після контакту з оцтовою (до 75) та азотною (до 70) кислотами. Введення DT 3126-4 знизило хімічну стійкість, особливо до HNO_3 , де спостерігалось спучування покриття та зниження блиску до 60. Ceretan MA 7019 незначно покращив стійкість до органічних кислот, проте не вплинув на стійкість до сильних мінеральних кислот. $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$ значно підвищив стійкість до всіх кислотних середовищ, особливо до HNO_3 (блиск після випробувань – 78). Комбінований склад забезпечив найкращі показники, оскільки феритна фаза компенсувала негативний вплив DT 3126-4, а Ceretan MA 7019 сприяв рівномірному розподілу структури.

5. Отримано склади порошкових лакофарбових матеріалів із покращеними експлуатаційними характеристиками, які забезпечують високу механічну міцність, ударна стійкість – 90 см/кг, міцність на згин – 5 мм, підвищену корозійну та експлуатаційну стійкість.

РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВЕ ВПРОВАДЖЕННЯ ПОРОШКОВОГО ЛАКОФАРБОВОГО МАТЕРІАЛУ ПІДВИЩЕНОЇ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ.

5.1. Апробація можливості виробництва модифікованих порошкових лакофарбових матеріалів для захисту будівельних металевих виробів і конструкцій.

В якості сировинних матеріалів при виготовлені дослідної партії порошкової фарби Ral 7021 PE/GL використано: плівкоутворювач у вигляді карбоксиловмісної поліефірної смоли Crylcoat 1574-6 виробництва «Allnex», епоксидної смоли у вигляді Epidian 031 A виробництва «Ciech», наповнювачів у вигляді сульфату барію виробництва «Темі» та побічного продукту феритизаційної очистки у вигляді $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$, а також комплекс функціональних добавок. Склад порошкового лакофарбового матеріалу відповідає розробленому, що прийнятий за номінальний для експлуатації покриття при дії корозійної категорії класу C5 та імерсійної категорії Im₃ у відповідності до ДСТУ ISO 12944-2.

Таблиця 5.1 - Вміст сировинних матеріалів

Вміст сировинних матеріалів, %					
Crylcoat 1574-6	Epidian 031 A	BaSO ₄	$Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$	DT 3126-4	Ceretan MA 7019
28	28	20	20	2	2

Фізико-механічні характеристики готового покриття нанесеного на систему УГС відповідали наступним характеристикам, які наведено в табл.5.2.

Таблиця 5.2 - Фізико-механічні та експлуатаційні х-ки отриманого покриття

Адгезія, клас	Міцність до дії удару, Н/м	Еластичність, мм	Твердість за олівцем	Стійкість до рідин, год	Стійкість до дії NaCl, год

Gt=0	5,0	8	Н	3050	1440
	4,9			3010	1470

За умовами класифікації до категорії корозійної стійкості згідно до ДСТУ ISO 12944-6:2019 та довговічності згідно ДСТУ ISO 12944-1:2019 досліджуване порошкове покриття відповідає класу C5 та Im₃ при забезпеченні високого класу довговічності (Н) від 15 до 25 років.

На ТОВ «Сіверспорт» підтверджена відповідність порошкового покриття високим експлуатаційним характеристикам, що свідчить про їх ефективність для захисту металевих конструкцій від корозії.

Впровадження у технологію фарбування модульних УГС, дослідної партії порошкового лакофарбового матеріалу високої корозійної стійкості на заміну традиційній порошковій фарбі сприятиме збільшенню терміну експлуатації виробів та зниженню собівартості продукту.

Розрахунок економічної ефективності від впровадження порошкового лакофарбового матеріалу високої корозійної стійкості виконано за допомогою АВК-5:

$$E = (C_1 - C_2) \cdot A$$

де, E – економічний ефект від впровадження нової технології, грн; C₁, C₂ – собівартість застосування традиційного порошкового покриття та розробленого покриття; A – обсяг виробництва.

Собівартість дослідної партії визначали, виходячи з діючих цін на матеріали станом на березень 2025 р. Розрахунок собівартості модульних укриттів з гофрованої сталі пофарбованої традиційним порошковим покриттям та розробленим наведено в табл.5.3.

Таблиця 5.3 - Порівняльний розрахунок собівартості використання традиційного порошкового покриття та розробленого для фарбування модульних УГС

№ п/п	Статті калькуляції	Одиниця вимірювань		Вироби з традиційним покриттям	Вироби з розробленим покриттям
----------	-----------------------	-----------------------	--	--------------------------------------	--------------------------------------

			Вартість одиниці, грн	Норма витрат на 1 м ² , гр	Вартість, грн	Норма витрат на 1 м ² , гр	Вартість, грн
<i>Продовження таблиці 5.3.</i>							
1	2	3	4	5	6	7	8
2	Традиційне покриття	Кг	260,2	0,25	65,05	-	-
	Розроблене покриття	Кг	151,0	-	-	0,15	22,65
3	Електроенергія	кВт*год	42,7	0,550	23,4	0,550	23,4
4	Кількість пофарбованих квадратів	м ²	-	-	360	-	360
5	Виробнича собівартість	грн.			23 418		8 154

Економічний ефект, отриманий при виготовленні та використанні 20 шт УГС з використанням розробленого порошкового покриття:

$$E = (65,05 - 22,65) \cdot 360 = 15\,264 \text{ грн}$$

Таким чином, впровадження у технологію фарбування УГС розробленого складу порошкового лакофарбового матеріалу дозволяє досягти економічного



ефекту в сумі 15 264 грн (при фарбуванні 360 м²), а також підвищити термін експлуатації конструкцій.

Рис. 5.1. Загальний вигляд лінії фарбування.



Рис.5.2. Загальний вигляд пофарбованого модульного укриття з гофрованої сталі.

5.2 Висновок до розділу 5

1. Проведено апробацію дослідної партії порошкового лакофарбового матеріалу з підвищеною корозійною стійкістю, виготовленого на ТОВ «Лаковер», шляхом фарбування модульних укриттів з гофрованої сталі (УГС) у кількості 20 штук на виробничих потужностях ТОВ «Сіверспорт».

2. У процесі апробації використано розроблений склад порошкової фарби марки RAL 7021 PE/GL на основі карбоксиловмісної поліефірної смоли Crylcoat 1574-6, епоксидної смоли Epidian 031 A, сульфату барію, феритизаційного побічного продукту $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$ та функціональних добавок. Отримане покриття відповідає вимогам корозійного класу C5 та імерсійного класу Im3 згідно з ДСТУ ISO 12944-2.

3. Отримано високі фізико-механічні властивості покриттів (адгезія класу $Gt=0$, ударна міцність 5 Н/м, твердість H, стійкість до NaCl до 1470 год), що

свідчить про їх високу ефективність для тривалого захисту металевих конструкцій.

4. Розрахунок економічної ефективності за результатами фарбування 360 м² підтвердив доцільність використання розробленого порошкового матеріалу: отримано економічний ефект у розмірі 15 264 грн, що обумовлено зниженням вартості матеріалів при збереженні або підвищенні рівня захисних властивостей.

5. Отримані результати апробації підтверджують доцільність впровадження розробленого порошкового лакофарбового матеріалу у виробничу практику підприємств при фарбуванні металевих виробів і конструкцій з метою підвищення довговічності покриттів та зменшення витрат на захисні технології.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено науково обґрунтовану концепцію створення ресурсозберігаючих порошкових лакофарбових матеріалів для антикорозійного захисту, що базується на комплексному використанні плівкоутворювачів зміненого хімічного складу, затверджувачів, хімічних модифікуючих добавок та відходів феритизаційної очистки, які впливають на процеси структуроутворення полімерної матриці.

2. Встановлено, що зменшення молекулярної маси та збільшення кислотного числа поліефірних плівкоутворювачів позитивно впливає на їх розтікання, ступінь зшивання та щільність полімерної сітки, що дозволяє знизити температуру затвердіння до 140 °C без погіршення механічних і антикорозійних властивостей покриттів.

3. Показано, що ефективність бар'єрного захисту покриттів визначається хімічною природою плівкоутворювача та типом затверджувача. Зокрема, використання смоли Epidian 031A з підвищеним епоксидним еквівалентом (850 г/моль) забезпечує найкращу стійкість до водонасичення та корозійного руйнування.

4. Виявлено значний потенціал гальванічних відходів, перероблених методом феритизації, як функціонального наповнювача. Найефективнішими виявилися ферити складу $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ та $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, які забезпечують щільність покриття, зниження пористості, підвищення ударної міцності та реалізацію жертвуючого анодного ефекту.

5. Розроблено та оптимізовано склади порошкового лакофарбового матеріалу з використанням системи «поліефірний плівкоутворювач – затверджувач – відход феритизаційної очистки» за критеріями їх ефективного використання для антикорозійного захисту будівельних виробів і конструкцій при таких межах співвідношення, % за масою: поліефірний плівкоутворювач (28), затверджувач (28), відход феритизаційної очистки (20), сульфат барію (20)

хімічні добавки (4).

6. Доведено ефективність використання каталізаторів твердіння, зокрема tetradonium bromide, який сприяє формуванню рівномірної, еластичної та стійкої до корозії полімерної структури. Водночас використання triphenylethylphosphonium bromide знижує ефективність покриттів при знижених температурах затвердіння.

7. Виявлено, що застосування добавок реологічної дії, таких як Deurex E0920M та етилен-біс-стеарамід, значно покращує ударну міцність (до 90 см/кг), зменшує пористість, підвищує якість покриття та бар'єрний захист завдяки зниженню поверхневого натягу та ефективній дегазації під час полімеризації та сприяє пришвидшенню процесу виходу захопленого плівкою повітря під час стадії затвердіння покриття, що забезпечує підвищення щільності покриття зі зменшенням кількості пор та пустот.

8. Отримано склади модифікованого порошкового лакофарбового матеріалу, які характеризуються високими показниками міцності до дії зворотного удару (90 см/кг), міцності на згин (5 мм), підвищеною корозійною стійкістю, та відповідають корозійній категорії C4 згідно з ДСТУ ISO 12944-2:2017 при забезпеченні довговічності покриття (Н) від 15 до 25 років у відповідності з ДСТУ ISO 12944-1:2019.

9. У промислових умовах на ТОВ «Лаковер» здійснено випуск дослідної партії порошкової фарби з використанням феритних відходів у кількості 100 кг та її застосування для покриття модульних укриттів. Економічний ефект становить 15 000 грн за рахунок зниження собівартості фарби та підвищення її експлуатаційних характеристик.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Harriet Standeven, “Cover the World: A History of the Manufacture of Household Gloss Paints in Britain and the United States from the 1930s to the 1950s,” *Modern Paints Uncovered*, Tate Modern, 16-19th May 2006.
2. Щодо обмеження викидів летючих органічних сполук в наслідок використання органічних розчинників у певній діяльності та установках : Директива Ради від 11.03.1999 № 1999/13/ЄС.
3. Про обмеження викидів летючих органічних сполук шляхом використання органічних розчинників у певних фарбах і лаках та продукції полірування транспортних засобів та внесення змін і доповнень до Директиви 1999/13/ЄС : Директива Європейського Парламенту та Ради від 21.04.2004 № 2004/42/ЄС.
4. R. Mafi, S. M. Mirabedini, R. Naderi, and M. M. Attar, “Effect of curing characterization on the corrosion performance of polyester and polyester/epoxy powder coatings,” *Corrosion Science*, vol. 50, no. 12, pp. 3280–3286, 2008.
[Бліхарський З. Я. Реконструкція та підсилення будівель і споруд. Львів: Видавництво Львівської політехніки. 2008. 107 с.
5. Kiefer, S.L. Powder Coating Material Developments Promise New Opportunities for Finishers / S.L. Kiefer, *Metal Finishing*, 2004. – pp. 35-37.
6. De Lange, P. A. History of Powder Coating / P. De Lange. – *Paint & Coatings Industry Magazine Available*, 2004. – Vol.2. – pp.16 – 24.
7. Gemmer, E., *Industrie-Anzeiger*, 75, 1095 (1953).
8. P Cossee, Ziegler–Natta Catalysis I. Mechanism of Polymerization of α -olefins with Ziegler–Natta Catalyst, *J. Catal.*, Vol.3, pp.80–88, 1964.
9. ISO 17855-1:2014 Plastics — Polyethylene (PE) moulding and extrusion materials — Part 1: Designation system and basis for specifications.
10. Anon., *Finishing Industries*, June (1977) p.20.

11. Connely, G., Gaillard, G., Proceedings UK Corrosion 87, Pt 26, no. 37, October (1987) p. 377.
12. Treacher, S., Pretreatment Prior to Powder Coating, Powder Coatings 87 Conference, Manchester 1987.
13. Kent, G.D., Petschel, M., Product Finishing, p. 56, September 1988.
14. Gaumet, S.; Delprat, P.; Audenaert, M., European Coatings Journal 6, 50-54, 2004.
15. Lehman, R., "Electrostatic Powder Coatings, Developments and Trends" in Proc. Powder Coating Seminar, Lucerne, October 1988.
16. Wicks Z.W., Jones F.N., Pappas S.P. Organic coatings. Science and technology. Vol. 2. Chichester: John Wiley & Sons Ltd. - 1994. - 438 p.
17. Wicks Z.W. Organic Coating, Science and Technology / Z.W. Wicks, F.N. Jones, Wiley&Sons, 1992. – 544 p..
18. Harris, S.T., The Technology of Powder Coatings, Portcullis Press Ltd., Redhill, England, 1976.
19. Hüneke von H., Metalloberfläche, 24, (9), 315, 1970.
20. Bodnar, E., Product Finishing, August 1988, p.22.
21. Meiyden, B. van der, in Thermoset Powder Coatings, Ed. John Ward, FMJ International Publications Ltd, Redhill, 1989, p.54.
22. Misev, A.T., Binda, P.H.G., Hardeman, G., to Stamicarbon BV, NL Pat. 8.800.640, 1988.
23. Bocchi, G.J., Modern Paints and Coatings, 76, 44, (1986).
24. Harris, S.T., Focus on Powder Coatings, Oct. 2002, p. 8.
25. U.S. Pat. 3,631,149 (Dec. 28, 1971), H. Gempeler and P. Zuppinger (to Ciba, Ltd.).
26. Wu, X., Reguxing Shuzhi, 21(4), 29-33, 2006.
27. Gulpen, N.J.H., Werff van de A.J., J. Paint Technol., 47, (608), 81, 1975)].
28. R. Domitrz and H. Nowak, Paint & Coat Ind. XVI(5), 86–94 (May 2000).
29. Eur. Pat. 0 509 393 A1 (publ. Apr. 9, 1992), D. Fink and co-workers, (to Hoechst AG).
30. C. Bowden, D. Ostrander, and S. Miller, Metal Finishing 97(5), 14–18 (May 1999).

31. D. K. Moran and M. J. M. Verlaak, Paper presented at the Waterborne, Higher-Solids and Powder Coating Symposium, New Orleans, La., Feb. 24–26, 1993, University of Southern Mississippi, pp. 497–507.
32. R. vander Linde and E. G. Belder, in G. D. Parfitt and A. V. Patsis, eds. *Organic Coatings Science and Technology*, Vol. 5, Marcel Dekker, Inc., New York, 1983, pp. 55–66.
33. Williams, F., Armengol, J., Grau, E., Monleon, J., and Schultz, E., Proc. 27th Int. Waterborne, High Solids and Powder Coatings Symp. New Orleans, Feb. 2000
34. Ratliff, K.; Eastman, J.; Faecke, T., *Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium*, 33rd 133-144, 2006.
35. Maetens, D., *Progress in Organic Coatings*, 58(2-3), 172-179, 2007.
36. Merfeld, G.; Mordhorst, S.; Koeniger, R.; Acar, A. E.; Molaison, C.; Suriano, J.; Irwin, P.; Warner, R. S.; Gray, K.; Smith, M.; Kovaleski, K.; Garrett, G.; Finley, S.; M., D.; Spicer, M.; Naguy, T., *JCT Research*, 2(8), 661-668, 2005.
37. Y. Merck, in Conference Papers “Powder Coatings What’s Next,” Birmingham, U.K., Mar. 10, 1999, Paint Research Association, pp. 2–16.
38. Puig M., Anticorrosive Properties Enhancement in Powder Coating Duplex Systems by Means of ZMP Anticorrosive Pigment. Assessment by Electrochemical Techniques / M. Puig, M.J. Gimeno, J.J. Gracenea // *Progress in Organic Coatings*, 2018, 77. – pp. 1993-1999..
39. Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents, 2000 TLV’s and BEI’s, American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), Cincinnati, Ohio.
40. A. Pledger, Paper presented at Symposium on Powder Coatings, Birmingham, U.K., Apr. 4–5, 1995, Paint Research Association, 12 pp. Paper 11.
41. U.S. Pat. 6,114,473 (Sept. 5, 2000), S. Miyake and co-workers (to Nissan Chem. Ind. Ltd.).
42. K. Wood and D. Hammerton, Paper presented at the Waterborne, Higher-Solids and Powder Coating Symposium, New Orleans, La., Feb. 6–8, 1991, University of Southern Mississippi, pp. 78–89.
43. Puig M., Anticorrosive Properties Enhancement in Powder Coating Duplex Systems by Means of ZMP Anticorrosive Pigment. Assessment by Electrochemical

Techniques / M. Puig, M.J. Gimeno, J.J. Gracenea // Progress in Organic Coatings, 2018, 77. – pp. 1993-1999..

44. A. Kaplan, Paper presented at the 1st International Primid Conference, Mar. 20–21, 1997, Flims Waldhaus, Switzerland, EMS Chimie.
45. M. Wenzler, Paper presented at the 1st International Primid Conference, Mar. 20–21, 1997, Flims Waldhaus, Switzerland, EMS Chimie.
46. D. Maetens and co-workers, Euro. Coat. J. 26–33 (May 1999).
47. M. Sharifi, M. Ebrahimi, and S. Jafarifard, “Preparation and characterization of a high performance powder coating based on epoxy/clay nanocomposite,” Progress in Organic Coatings, vol. 106, pp. 69–76, 2017.
48. E. Shchukina, D. Shchukin, and D. Grigoriev, “Effect of inhibitor-loaded halloysites and mesoporous silica nanocontainers on corrosion protection of powder coatings,” Progress in Organic Coatings, vol. 102, pp. 60–65, 2017.
49. Quaternary Phosphonium Compound Latent Accelerators for Anhydride Cured Epoxy Resins, Smith, pp 42-47.
50. Q. Yong, H. Pang, B. Liao et al., “Preparation and characterization of low gloss aqueous coating via forming selfroughed surface based on waterborne polyurethane acrylate hybrid emulsion,” Progress in Organic Coatings, vol. 115, pp. 18–26, 2018.
51. W. Tian, Y. Liu, and W. Wang, “Multi-structural evolution of conductive reactive powder concrete manufactured by enhanced ohmic heating curing,” Cement and Concrete Composites, vol. 123, Article ID 104199, 2021.
52. McWhorter Technologies Powder Coating Resins and Curatives Albester powder coating resin commercial literature, 1997-98.
53. New Blocked Polyisocyanates for Powder Coating Applications, F. M. Witte, G. Kieft, W.H.A. van den Elshout, R. Baijards, M. Houweling.
54. Ivin, J. K.; Saegusa, T. In Ring Opening Polymerization, Vol. 1; Ivin, J. K.; Saegusa, T., Eds.; Elsevier Science: New York, 1984.
55. Entelis, S. G.; Korovina, G. V. Makromol Chem 1979, 175, 1523
56. TaËnzer, W.; Wintzer, J. H.; MuËller, G.; Fedtke, M. Polym Bull 1987, 17, 31.
57. Colclough, R. O.; Gee, G. W.; Higginson, C. E.; Jackson, J. B.; Litt, M. J Polym Sci 1959, 34, 171..
58. Kobayashi, S. Chem Lett 1991, 2187.

59. Kobayashi, S.; Sugiura, M.; Kitagawa, H.; Lam, W. W.-L. *Chem Rev* 2002, 102, 2227.
60. *Topics in Organometallic Chemistry, Vol. 2: Lanthanides: Chemistry and Use in Organic Synthesis*; Kobayashi, S., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1999.
61. S.P. Pappas, L.W. Hill, *J. Coat. Technol.* 53 (1981) 43–50.
62. C. Danick, K.A.P. Panandiker, T. Weidow, *Developments in low temperature curing powder coatings*, in: *Proceedings of the International Waterborne, High Solids and Powder Coatings Symposium*, New Orleans, LA, 1998.
63. W.J. Blank, Z.A. He, M. Picci, *Catalysis of the epoxy-carboxyl reaction*, in: *Proceedings of the International Waterborne, High Solids and Powder Coatings Symposium*, New Orleans, LA, 2001, pp. 297–311.
64. E. Malmstrom, M. Johansson, A. Jansson, A. Hult, *Novel concept for low temperature curing powder coatings based on hyperbranched polymers*, in: *Proceedings of the International Waterborne, High Solids and Powder Coatings Symposium*, New Orleans, LA, 1999, pp. 373–382.
65. M. Johansson, E. Malmstrom, A. Jansson, *J. Coat. Technol.* 72 (2000) 49–54.
66. A. Bergmans, M. Walravens, C. DeCock, J. Riviere, *Polym. Paint Colour J.* (2001) 17–19.
67. A. Wenning, G. Franzmann, E. Spyrou, A.G. Degussa, *Powder coating compositions comprising crystalline urethane acrylates and use thereof*, US 0,175,433 A1 (2003).
68. R. Subramanian, C.J. Sullivan, *Unsaturated polyesters in low temperature cure powder coatings*, in: *Proceedings of the International Waterborne, High solids and Powder Coatings Symposium*, New Orleans, LA, 2001, pp. 381–389.
69. *Quaternary Phosphonium Compound Latent Accelerators for Anhydride Cured Epoxy Resins*, Smith, pp 42–47.
70. *Low Temperature Cure Carboxyl Terminated Polyesters*, U.S. Patent No. 5,637,654, June 10, 1997, Inventors: Kamlesh Pai Panandiker, and Timothy Wiedow, Assignee: McWhorter Technologies, Carpentersville, IL.
71. *Powder Coating, The Complete Finishers Handbook*, Edited by Nick Liberto, PE, Published by The Powder Coating Institute, 1994 Technical Brief #18 Polyester Urethane Powder Coating Health and Safety Information pp 331–345

72. Continuous process for the Production of Blocked Isocyanates, U.S. Patent No. 4,055,551, October 25, 1977, Inventors: K.A. Pai Panandiker, Maple Grove, MN and David E. Tweet, Carpentersville, IL. Assignee: McWhorter Technologies, Carpentersville, IL.
73. Progress in Product Development for Powder Coating Technology, Dr. M. Bock and Dr. H.U. Meier-Westhues-Bayer AG, K.P. Yonek, Bayer Corporation, Industrial Chemicals Division, Coatings Business Unit, 100 Bayer Road, Pittsburg, PA 15205 Presented at the 21st annual Waterborne, Highsolids and Powder Coatings Symposium, Feb. 9-11, 1994.
75. McWhorter Technologies Powder Coating Resins and Curatives Albester powder coating resin commercial literature, 1997-98.
76. New Blocked Polyisocyanates for Powder Coating Applications, F. M. Witte, G. Kieft, W.H.A. van den Elshout, R. Baijards, M. Houweling DSM Resins BV, P.O. Box 615, 8000 AP Zwolle, The Netherlands, Presented at the Waterborne, High Solids and Powder Coatings Symposium, Feb. 22-24, 1995, New Orleans, LA, USA.
77. Determination of the Chemical Nature of the "Blooming" Effect in Polyester Based Powder Coatings, Martinazzo F., Brocca G., Cavalieri R. and Martina A., Hoechst Sara S.p.a, PRA 13th International Conference. 15-17 November 1993.
78. Protective Properties of β -Hydroxyalkylamide Cured Powder Coatings A. Pledger, EMS, Chemie Presented at the 23rd Waterborne, High-solids and Powder Coatings Symposium, February 14-16, 1996, New Orleans, LA, USA.
79. DSM Resins BV, P.O. Box 615, 8000 AP Zwolle, The Netherlands, Presented at the Waterborne, High Solids and Powder Coatings Symposium, Feb. 22-24, 1995, New Orleans, LA, USA.
80. McWhorter Technologies Powder Coating Resins and Curatives Albester powder coating resin commercial literature, 1997-98.
81. Low Temperature Cure Carboxyl Terminated Polyesters, U.S. Patent No. 5,637,654, June 10, 1997, Inventors: Kamlesh Pai Panandiker, and Timothy Wiedow, Assignee: McWhorter Technologies, Carpentersville, IL.
82. Quaternary Phosphonium Compound Latent Accelerators for Anhydride Cured Epoxy Resins, Smith, pp 42-47.
83. Determination of the Chemical Nature of the "Blooming" Effect in Polyester

Based Powder Coatings, Martinazzo F., Brocca G., Cavalieri R. and Martina A., Hoechst Sara S.p.a, PRA 13th International Conference. 15-17 November 1993.

84. Polyesters for Powder Coating Resins Using An Intermediate Having Low Process Viscosity U.S. Patent 5,006,612, April 9, 1991 U.S. Patent 5,006,612, April, 1991, Inventors : Danick C., Pai Panandiker K., Assignee: McWhorter Technologies, Carpentersville, IL.

85. Bär, K., and Sedlmeyr, M., Congr. Papers PCE 2000, Amsterdam 1998, p. 321.

86. Blatter, K., Strid, M., Thiele, O., and Zimmermann, F., Congr. Papers PCE 2000, Amsterdam, Jan. 2000, p. 115.

87. DuPont, WO 99/41323.

88. DuPont De Nemours, WO 2004058417 2004. p. 15.

89. DuPont De Nemours, WO 2004058417 2004. p. 52.

90. Blatter, K., Strid, M., Thiele, O., and Zimmermann, F., Congr. Papers PCE 2000, Amsterdam, Jan. 2000, p. 125.

91. Puig M., Anticorrosive Properties Enhancement in Powder Coating Duplex Systems by Means of ZMP Anticorrosive Pigment. Assessment by Electrochemical Techniques / M. Puig, M.J. Gimeno, J.J. Gracenea // Progress in Organic Coatings, 2018, 77. – pp. 1993-1999..

92. Wypych, G. (2000) Handbook of Fillers, ChemTec Publishing, Toronto, Canada.

93. Мамбиш, С. Е. Минеральные наполнители в промышленности пластмасс / Е.С. Мамбиш // Пластические массы. - 2007. - № 12 - С. 3-5.

94. Наполнители для полимерных композиционных материалов [Текст]: справ. Пособие/ пер. с англ. Бухарова С.В. под ред. Бабаевского П.Г; под ред. Г.С. Каца. - М.: Химия, 1981. - 736 с.

95. George Wypych, Handbook of Fillers 2nd Edishion, ChemTec Publishing, Toronto, 1999..

96. Yu, H.; Wang, L.; Shi, Q.; Jiang, S.; Jiang, G., Journal of Applied Polymer Science, 101(4), 2656-2660, 2006.

97. Симонов-Емельянов И.Д. Наполнение как метод модификации полимеров и особенности технологии их переработки / И.Д. Симонов-Емельянов, В.Н. Кулезнев // Сб. Основные достижения научных школ МИТХТ им. М.В.

Ломоносова. М.: МИТХТ. - 2000. - С. 255-263.

98. Matyjaszewski, K., 2012. Polymer Science: Polymers for a sustainable environment and green energy. In Elsevier.

99. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принцип составления рецептур / пер. с нем. С. А. Яковлева, под ред. А. Д. Яковлева. М.:Пэйнт-Медиа, 2007. 237 с.

100. Good R. J., Chauldhary M.K., van Oss C.J. Theory of adhesive forces across interfaces. 2. Орлова О.В., Фомичева Т.Н. Технология лаков и красок: Учебник для техникумов. – М.: Химия, 1990. – 384 с.

101. Cantwell W., Curtis P., Morton J. Composites. 1985, v. 14. № 3, P. 301.

102. Васильев В.В., Протасов В.Д., Болотин В.В. Композиционные материалы: Справочник. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.

103. Wulf, M., Uhlmann, P., Michel, S. and Grundke, K., Congress Papers PCE 2000, Amsterdam, Jan. 2000, p. 299.

104. Ladoo, R.B. "Wollastonite-A New Industrial Mineral." Engineering and Mining J. November 1950, Engelhard, C.L. "Calcium Metasilicate-An Extender Pigment." American Paint & Coatings J. September 10, 1979.

105. Ladoo, R.B. "Wollastonite-A New Industrial Mineral." Engineering and Mining J. November 1950.

106. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / С.С. Виноградов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Глобус, 2002. – 352 с.

107. Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод / С.В. Яковлев, Ю.В. Воронов. – Москва: АСВ, 2004. – 704 с.

108. Бабок Н.А. Утилизация гальванических осадков при получении обжиговых материалов улучшенного качества / Н.А. Бабок, Л.Л. Масленникова // Вопросы современной науки и практики, 2008. – №3 (13).– С. 62 – 65.

109. Сметанин В.И. Защита окружающей среды от отходов производства и потребления: Учеб. пособие для студентов вузов . – М.: Колос, 2000. – 229 с.

110. Гринин А.С. Промышленные и бытовые отходы. Хранение, утилизация, переработка / А.С. Гринин, В.Н. Новиков. – М.: ФАИР – ПРЕСС, 2002. – 336 с.

111. Кутий О.І. Гальванотехніка / О.І. Кутий. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, 2004. – 236 с.

- 112.** Шабалин А.Ф.оборотное водоснабжение промышленных предприятия. – М., Стройиздат, 1972. – 296 с.
- 113.** Кучеренко Д.Н. оборотное водоснабжение (Системы водяного охлаждения) / Д.Н. Кучеренко, В.А. Гладков. – М.: Стройиздат. – 1980. – 169 с .
- 114.** Сватовская Л.Б. Утилизация отходов, содержащих ионы тяжелых металлов и нефтепродукты / Л.Б. Сватовская, М.Н. Латутова, Е.И. Макарова, М.А. Смирнов // Экология и промышленность России. 2009. –№3. – С. 35 – 39.
- 115.** Запольський, А. К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод : підр. / А. К. Запольський. – К.: Вища школа, 2005. – 671 с.
- 116.** Трифонова Т.А. Утилизация гальваношламов сложного составаи / Т.А. Трифонова, Н.В. Селиванова, О.Г. Селиванов, Л.А. Ширкин // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – №5(3).–С.850–852.
- 117.** Лучко Н.А. Мониторинг сточных вод гальванических производств и проблемы утилизации гальванического шлама / Н.А. Лучко, В.В. Токаренко, Н.А. Бородина // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2003. – №6. – С. 36 – 38.
- 118.** Fu F. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review / F. Fu, W. Qi // Journal of Environmental Management. 2011. – 92(3), – P. 407 – 418
- 119.** Доллина Л.Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: Монография. – Дн-вск.: Континент, 2008. – 254 с.
- 120.** Долина Л.Ф. Проектирование и расчет сооружений и установок для физикохимической очистки производственных сточных вод: Учебное пособие. – Д.: Континент, 2004. –127 с.
- 121.** Кочетов Г.М. Научное обоснование и разработка методов и сооружений для утилизации никеля из сточных вод гальванических производств: дисертация на соискание ученой степени д. т. н.: спец. 05.23.04 – Водоснабжение, канализация – Киев, 2007. – 31 с.
- 122.** Пат. 2170276 Рос. Фед. : МПК(7) С 22 В 7/00. Способ переработки шламов гальванических производств / К. М. Элькинд, В. М. Смирнова, К. Н. Тишков и др. – Оpubл. 10.07.01, Бюл. № 5.
- 123.** Лобачева Г.К. Состояние вопроса об отходах и современных способах их

переработки / Г.К. Лобачева, В.Ф. Желтобрюхов, И.И. Прокопов, А.П. Фоменко // Учебное пособие. - Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2005. – 176 с.

124. Рубанов Ю.К. Переработка шламов и сточных вод гальванических производств с извлечением ионов тяжелых металлов / Ю.К. Рубанов, Ю.Е. Токач, М.Н. Огнев // Современные наукоемкие технологии. – 2009. – № 3. – С. 82 – 83.

125. Пат. 1693098 СССР, МКИЗ 5С22 В 7/00. Способ переработки шламов гальванических производств / А. И. Пустильник, С. К. Громова, В. К. Михайлов; – № 4645478/02; заявл. 02.02.89; опубл. 23.11.91.

126. Пат. 2098498 Россия, МПК С1 6 С 22 В 7/00. Способ утилизации кеков очистки промывных вод гальваноцехов / И.В. Федосеев, А.Ю. Логинова, Л.В. Малов, Н.И. Савиткин, В.П. Вотовский, М.Ш. Баркан. — 1997.

127. Лобачева Г.К. Состояние вопроса об отходах и современных способах их переработки / Г.К. Лобачева, В.Ф. Желтобрюхов // Отходы производства и потребления. – Волгоград, 1999. – С. 5 – 9.

128. Son S. Synthesis of ferrite and nickel ferrite nanoparticles using radio-frequency thermal plasma torch / S. Son, M. Taheri, E. Carpenter, V.G. Harris, M.E. McHenry // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 91, N 10. – P. 7589 – 7591.

129. Chkoundali S. Nickel ferrite nanoparticles: elaboration in polyol medium via hydrolysis, and magnetic properties / S. Chkoundali, S. Ammar, N. Jouini // J. Phys. Condens. Matter. – 2004. – V. 16, N 24. – P. 4357 – 4372.

130. Mathew D.S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions / D.S. Mathew, R.-Sh. Juang // Chem. Eng. J. – 2007. – V. 129, N 1–3. – P. 51–65.

131. Горбик П.П. Магнитные свойства наночастиц Fe₃O₄ полученных методом химической конденсации и твердофазным синтезом / П.П. Горбик, В.Н. Мищенко, Н.В. Абрамов, Ю.Н. Троценков, Д.Г. Усов // Сб. Химия, физика и технология поверхности. – 2010. – Вып. 16. – С. 165 – 176.

132. Бітнєва А. В. Феритоутворення при термообробці системи гідроксидів магнію, заліза та хрому / А. В. Бітнєва // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 1. – С. 97 – 101.

133. Kempf H. Traitement des industries des boues galvaniques // Usine now. – 1990, № 2774. – P. 58.

- 134.** Morgan B. E. Fundamental study of a one-step ambient temperature ferrite process for treatment of acid mine drainage waters / B. E. Morgan, R. E. Loewenthal, O. Lahav // *Water SA*, 2001. – P. 277 – 282.
- 135.** Chaiyaraksa C. Removal of heavy metals from electroplating wastewater by ferritisation / C. Chaiyaraksa, C. Klaikeow // *KMITL Sci. Technol. J.* 2006. –6 (2), – P. 46 – 55.
- 136.** Pritosiwi G. Removal of Metal Ions from Synthetic und Galvanic Wastewater by Their Incorporation Into Ferrites / Hamburg-Harburg Universita'tsbibliothek der Technischen Universita't Hamburg-Harburg, 2012.
- 137.** Vidales L.M. The effect of the starting solution on the physicochemical properties of zinc ferrite synthesized at low temperature / L.M. Vidales, A.L. Delgado, E. Vila // In: *Journal of Alloys and Compounds*. 1999. – vol.287, – P. 276 – 283.
- 138.** Tsuchiya T. Kinetics of ferrite fotmation in three-phase system / T. Tsuchiya, Y. Miyake, T. Shigchisa // In: *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 2005. – 38(6), – P. 727 – 733.
- 139.** Lou J.-C. Assessing the performance of wastewater treatment with the combination of Fenton and ferrite process / J.-C. Lou, Y.-J. Huang // In: *Environmental Monitoring and Assessment*. 2009. –151(1-4), – P.251 – 258.
- 140.** Семенов В.В. Обезвреживание шламов гальванических производств методом ферритизации / В.В. Семенов, С. И. Варламова, Е.С. Климов // *Экология и промышленность России*. 2005. – № 1, – С. 34 – 36.
- 141.** Семенов В.В. Утилизация шламов гальванического производства методом ферритизации / В.В. Семенов, С.И. Варламова, Е.С. Климов // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2005. – 48(2), – С. 111 – 112.
- 142.** Такетоми С. Магнитные жидкости / С.Такетоми, С. Тикадзуми // М.:Мир. 1993. – 272 с.
- 143.** Семенов В.В. Утилизация шламов гальванического производства методом ферритизации / В.В. Семенов, С.И. Варламова, Е.С. Климов // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2005. – 48(2), – С. 111 – 112.
- 144.** Пинаев А.В. Исследование вымываемости ионов тяжелых металлов из ферритизированных гальваношламов в полевых условиях // *Известия вузов Северо- Кавказского региона. Технические науки*. 2006. – № 4, – С. 46 – 48.

- 145.** Яковлев С.В. Обработка и утилизация осадков производственных сточных вод / С.В. Яковлев, Л.С. Волков, Ю.В. Воронов // Химия. – М., 1999. – 488с.
- 146.** Tua Yao-Jen Treatment of complex heavy metal wastewater using a multi-staged ferrite process / Yao-Jen Tua, Chien-Kuei Chang, Chen-Feng Youa, Shan-Li Wang // Journal of Hazardous Materials 209–210, 2012. – P. 379–384.
- 147.** Yadollahpour A. Electromagnetic Fields for the Treatments of Wastewater: A Review of Applications and Future Opportunities / A. Yadollahpour, S. Rashidi, Z. Ghotbeddin, Z. Rezaee // Journal of Pure and Applied Microbiology. 2014. – Vol. 8(5), – P. 3711 – 3719.
- 148.** Пат. 2220110 Рос. Федерация. № 2001126115/15. Электроимпульсный способ очистки воды / Левченко Ю.В., Левченко В.Ф. заявл. 26.09.2001; опубл. 27.12.2003, Бюл. № 13. – 4 с. 5.
- 149.** Войно Д.А. Электроимпульсная обработка водных растворов гуминовых веществ в слое железных гранул в процессах водоочистки / Д.А. Войно, Г.А. Лобанова, Т.А. Юрмазова, Л.Н. Шиян и др. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2015. – Т. 326. № 10, – С. 72 – 80.
- 150.** Даниленко Н.Б. Химические реакции при действии импульсных электрических разрядов на активную металлическую загрузку в растворе солей хрома (VI) / Н.Б. Даниленко, Г.Г. Савельев, Т.А. Юрмазова, Н.А. Яворовский // Журнал прикладной химии. 2007. – Т. 80. – №1. – С. 88 – 93.
- 151.** Даниленко Н.Б. Изучение возможности использования импульсного электрического разряда для извлечения из воды ионов никеля (II) / Н.Б. Даниленко, Е.В. Францина, О.В. Витюк // Проблемы геологии и освоения недр: Труды X междунар. науч. симпозиума им. академика М.А. Усова. – Томск. 2006. – С.256 – 258.
- 152.** Даниленко Н.Б. Исследование процес сов извлечения из раствора ионов тяжелых металлов при действии импульсных электрических разрядов на металлическую загрузку / Н.Б. Даниленко, Н.А. Яворовский, Г.Г. Савельев // ЭКВАТЕК-2006: Материалы 7- го междунар. конгресса. – Москва, 2006. – С. 78 – 79.
- 153.** Казанцева Н.Е., Рывкина Н.Г., Чмутин И.А. Перспективные материалы для

поглотителей электромагнитных волн сверхвысокочастотного диапазона // Радиотехника и электроника- 2003.- Т. 48. №2. С.196-209.

154. Y. Qing, W. Zhou, F. Luo, D. Zhu, Microwave-absorbing and mechanical properties of carbonyl-iron/epoxy-silicone resin coatings, J. Magn. Magn. Mater. 321 (2009) 25–28.

155. Z. Yang, Z. Li, Y. Yang, Z.J. Xu, Optimization of $Zn_x Fe_{3-x} O_4$ hollow spheres for enhanced microwave attenuation, ACS Appl. Mater. Interfaces 6 (2014) 21911–21915.

156. F. Wang, J. Liu, J. Kong, Z. Zhang, X. Wang, M. Itoh, K.I. MacHida, Template free synthesis and electromagnetic wave absorption properties of monodispersed hollow magnetite nano-spheres, J. Mater. Chem. 21 (2011) 4314–4320.

157. A.T. Raghavender, K.M. Jadhav, Dielectric properties of Al-substituted Co ferrite nanoparticles, Bull. Mater. Sci. 32 (2009) 575–578.

158. Tigerwerk Lack- und Farbenfabrik, WO 2008014527, 2007.

159. Адамсон А. Физическая химия поверхностей; пер. с англ. З.М. Зорина. М.:Мир, 1979. 568с.

160. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.

161. Богданова С.А., Барабанов В.П. Коллоидно-химические аспекты взаимодействия ПАВ с поверхностью полимеров. Вестник Казан. технол. ун-та. 2010. №4. С.7-25.

162. Саратовцева Н.Д. Влияние ПАВ на процессы структурообразования и физико-механические свойства полиэфирных композиций: автореф. дис. канд.техн. наук. 05.23.05. М., 1982. 23 с.

163. D. Richart, Industr. Paint & Powder, Powder R&D Section Fall, 1999.

164. Wagemakers' Lakfabrieken, NL Pat. 138009 (1973).

165. Kameda J., Morisaki T. Sensitivity of Clay Suspension Rheological Properties to pH, Temperature, Salinity, and Smectite-Quartz Ratio. Geophysical Research Letters. 2017. Vol. 44. № 19. P. 9615–9621.

166. Paul, S., in Surface Coatings-Science and Technology, John Wiley & Sons, Chichester, 1985, p. 711.

167. Schilde, F., Proc. XIV. FATIPEC Congress, Budapest (1978) p. 605 or

Defazet,33, (2), 46 (1979)

168. Patton, T.C., in Paint Flow and Pigment Dispersion, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1979, p. 377.

169. Sumitomo Osaka Cement Co, JP 2004303729, 2004

170. Byk-Cera, Prod. Info XI 5 “Ceraflour” – micronized waxes (1998), Lubrizol, Techn. Leaflet “Lubrizol’s Coat. Additives f. Powder Coatings” (1998).

171. Gabriel, S., J. Oil Col. Chem. Assoc., 58, 52, 1975., de Lange, P.G., J. Coat. Technol., 56 (717) 23, 1984.

172. Th. Swan & Co., Techn. Info “Casamid” curing agents for epoxy resins, Ciba-Geigy, EU Pat. 0165 207 and Data Sheet “Matting Agent DT 3329-1”, Schmidhauser, J., Powder Coating, Sep. 2002, p. 51.

173. SKW Trostberg, Techn. Info “Dyhard PC 45”.

174. Verkholtantsev, V., European Coatings Journal (ECJ), 12 (1999) p. 70.

175. Bate, D.A., The Science of Powder Coatings, Vol. I, p. 115, SITA London (1990).

176. Micro Powders Inc., Techn. Leaflet “Micronized Waxes”

177. Richart, D., Industr. Paint & Powder (Powder R&D Section) Fall 1999.

178. Richart, D., Industr. Paint & Powder (Powder R&D Section) Fall 1999. p. 7

179. Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu, CN 1511906, 2004.

180. Тодт, Ф. Коррозия и защита от коррозии / Ф. Тодт. - Л.: Химия, 1967. - 709с.

181. Procopio, L. J. A 20-Year Case Study of the Hunting Island Lighthouse / Leo J. Procopio // PCE. - 2003. - v. 8, N. 9. - p. 4 – 15.

182. Goldschmidt, A. BASF Handbook on Basics of Coating Technology / A. Goldschmidt, H. J. Streitberger. - G.: BASF, 2003. - 792 P.

183. Железняк В.Г. Современные лакокрасочные материалы для применения в изделиях авиационной техники // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №5 (77). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.10.2020). DOI:10.18577/2307-6046-2019-0-5-62-67.

184. Калининская Т.В., Дринберг А.С. Цветные пигменты. М.: ЛКМ-пресс, 2013. 360 с.

185. Lange, P.G. de, Proc. XX FATIPEC Congress, Nice, Sept. (1990) p. 395.

- 186.** SKW Trostberg, Techn. Info “Dyhard PC 45”.
- 187.** J. Maty, "90 Years with PCI: A Retrospective", Paint & Coatings Industry Magazine, pp. 28-29, 2004.
- 188.** Bergmans, A., Polym. Paint Colour J. (PPCJ), 191, (4445), 16 (Oct. 2001).
- 189.** Williams, F., Armengol, J., Grau, E., Monleon, J., and Schultz, E., Proc. 27th Int. Waterborne, High Solids and Powder Coatings Symp. New Orleans, Feb.2000.
- 190.** Yousuf, M.K., Modern Paints and Coatings, June 1989, p.48.
- 191.** Naden, V., Industrial Finishing, 3, 20 (1988).



“ЗАТВЕРДЖЕНО”

В.О. директора заводу

ТОВ “СІВЕРСПОРТ”

К.С. Коваль

“17” червня 2025 р.

А К Т

впровадження дослідної партії порошкових лакофарбових матеріалів для захисту модульних укриттів з гофрованої сталі (УГС)

Ми, що підписались нижче, представник заводу ТОВ «Сіверспорт» Коваль К.С., та представники Київського національного університету будівництва та архітектури к.т.н., Ластівка О.В., аспірант Мегеть В.С. склали даний акт про те що, що в період з 03.03.2025 р. по 10.03.2025 р. було проведено роботи з фарбування модульних УГС в кількості 20 штук із застосуванням розробленого дослідної партії порошкового лакофарбового матеріалу, який випущено на заводі ТОВ «Лаковер».

В якості сировинних матеріалів при виготовлені дослідної партії порошкової фарби Ral 7021 PE/GL використано: плівкоутворювач у вигляді карбоксилонмісної поліефірної смоли Crylcoat 1574-6 виробництва «Allnex», епоксидної смоли у вигляді Epidian 031 A виробництва «Ciech», наповнювачів у вигляді сульфату барію виробництва «Темі» та побічного продукту феритизаційної очистки у вигляді $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$, а також комплекс функціональних добавок. Склад порошкового лакофарбового матеріалу відповідає розробленому, що прийнятий за номінальний для експлуатації покриття при дії корозійної категорії класу C5 та імерсійної категорії Im3 у відповідності до ДСТУ ISO 12944-2.

Таблиця 1 – Склад порошкової фарби

Вміст сировинних матеріалів, %					
Crylcoat 1574-6	Epidian 031 A	BaSO ₄	Zn _{0.5} Cu _{0.5} Fe ₂ O ₄	DT 3126-4	Ceretan MA 7019
28	28	20	20	2	2

Фізико-механічні характеристики готового покриття нанесеного на систему УГС відповідали наступним характеристикам, які наведено в табл.2.

Таблиця 2 – Фізико-механічні та експлуатаційні х-ки отриманого покриття

Адгезія, клас	Міцність до дії удару, Н/м	Еластичність, мм	Твердість за олівцем	Стійкість до рідин, год	Стійкість до дії NaCl, год
Gt=0	5,0	8	H	3050	1440
	4,9			3010	1470

За умовами класифікації до категорії корозійної стійкості згідно до ДСТУ ISO 12944-6:2019 та довговічності згідно ДСТУ ISO 12944-1:2019 досліджуване порошкове покриття відповідає класу C5 та Im₃ при забезпеченні високого класу довговічності (H) від 15 до 25 років.

ТОВ «Сіверспорт» підтверджена відповідність порошкового покриття високим експлуатаційним характеристикам, що свідчить про їх ефективність для захисту металевих конструкцій від корозії.

Представник ТОВ «Сіверспорт»



Коваль К.С.

Представники Київського національного університету будівництва та архітектури

К.т.н., доцент.

Ластівка О.В.

Аспірант

Мегеть В.С.



“ЗАТВЕРДЖЕНО”



РОЗРАХУНОК

дослідної партії порошкових лакофарбових матеріалів для захисту модульних укриттів з гофрованої сталі (УГС)

Впровадження у технологію фарбування модульних УГС, дослідної партії порошкового лакофарбового матеріалу високої корозійної стійкості на заміну традиційній порошковій фарбі сприятиме збільшенню терміну експлуатації виробів та зниженню собівартості продукту.

Розрахунок економічної ефективності від впровадження порошкового лакофарбового матеріалу високої корозійної стійкості виконано за допомогою АВК-5:

$$E = (C_1 - C_2) \cdot A$$

де, E – економічний ефект від впровадження нової технології, грн; C_1 , C_2 – собівартість застосування традиційного порошкового покриття та розробленого покриття; A – обсяг виробництва.

Собівартість дослідної партії визначали, виходячи з діючих цін на матеріали станом на березень 2025 р.

Розрахунок собівартості модульних укриттів з гофрованої сталі пофарбованої традиційним порошковим покриттям та розробленим наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Порівняльний розрахунок собівартості використання традиційного порошкового покриття та розробленого для фарбування модульних УГС

№ п/п	Статті калькуляції	Одиниця вимірювань	Вартість одиниці, грн	Вироби з традиційним покриттям		Вироби з розробленим покриттям	
				Норма витрат на 1 м ² , гр	Вартість, грн	Норма витрат на 1 м ² , гр	Вартість, грн
1	2	3	4	5	6	7	8
2	Традиційне покриття	Кг	260,2	0,25	65,05	-	-
	Розроблене покриття	Кг	151,0	-	-	0,15	22,65
3	Електроенергія	кВт*год	42,7	0,550	23,4	0,550	23,4
4	Кількість пофарбованих квадратів	м ²	-	-	360	-	360
5	Виробнича собівартість	грн.			23 418		8 154

Економічний ефект, отриманий при виготовленні та використанні 20 шт УГС з використанням розробленого порошкового покриття:

$$E = (65,05 - 22,65) \cdot 360 = 15\,264 \text{ грн}$$

Таким чином, впровадження у технологію фарбування УГС розробленого складу порошкового лакофарбового матеріалу дозволяє досягти економічного ефекту в сумі 15 264 грн (при фарбуванні 360 м²), а також підвищити термін експлуатації конструкцій.

“ПОГОДЖЕНО”

Головний бухгалтер заводу
ТОВ «Сіверспорт»



Корчинська М.О.

Представники Київського національного університету будівництва та архітектури

К.т.н., доцент
Аспірант

Ластівка О.В.
Мегеть В. С.



15530, Чернігівська область, Вознесенське, Перевулок Подольський, 3, телефон: +38 098 624 61 00

№ _____ від "____" _____ 2025 р.

ДОВІДКА

В період з 03.03.2025 р. по 10.03.2025 р. було проведено на ТОВ «Сіверспорт» впровадження порошкової фарби, розробленої за участю к.т.н., доцента кафедри ТБКіВ Ластівки Олесь Васильовича та аспіранта Меґетя В.С. Київського національного університету будівництва та архітектури, шляхом фарбування дослідної партії модульних укриттів з гофрованої сталі (УГС) в кількості 20 шт.

Акт впровадження та розрахунок економічної ефективності прикладається.

Довідка видана для подання в результатах дисертаційної роботи.

В.О. директора
ТОВ «Сіверспорт»



К.С. Коваль



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **159061** (13) **U**
(51) МПК
C09D 5/03 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки:	u 2024 01867	(72) Винахідник(и):	Ластівка Олесь Васильович (UA), Гоц Володимир Іванович (UA), Кочетов Геннадій Михайлович (UA), Самченко Дмитро Миколайович (UA), Мегеть Вячеслав Сергійович (UA)
(22) Дата подання заявки:	10.04.2024	(73) Володілець (володільці):	Ластівка Олесь Васильович, пров. Ясинуватський, 11, к. 750, м. Київ, 03069 (UA), Гоц Володимир Іванович, просп. П. Григоренка, 9, кв. 26, м. Київ, 02068 (UA), Кочетов Геннадій Михайлович, вул. Ніщинського, 12, корп. 1, кв. 67, м. Київ, 03049 (UA), Самченко Дмитро Миколайович, вул. Оксамитова, 9-а, кв. 74, с. Петропалівська Борщагівка, Бучанський р-н, Київська обл., 08130 (UA), Мегеть Вячеслав Сергійович, просп. Червоної Калини, 42/13, кв. 103, м. Київ, 02232 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	24.04.2025		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	23.04.2025, Бюл.№ 17		

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПОРОШКОВОЇ АНТИКОРОЗІЙНОЇ ФАРБИ

(57) Реферат:

Спосіб одержання порошкової антикорозійної фарби включає спільний помел карбоксильованої поліефірної смоли, діоксиду титану, пігменту, модифікуючих добавок, їх змішування протягом 10-15 хв із наступною гомогенізацією отриманої суміші. Додатково здійснюють роздільний помел феритних відходів водоочистки, з подальшим їх введенням при перемішуванні компонентних складових та спільною гомогенізацією отриманої суміші при температурі 120 °С.

UA 159061 U

