

## Лекция №5

### БАЗОВЫЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТМАСС

Переработка пластических масс – это комплекс технологических операций, обеспечивающих получение из пластмасс изделий или полуфабрикатов с заданными свойствами с помощью специального оборудования. Переработке пластмасс предшествуют проектирование конструкции изделия, выбор оптимального метода переработки, проектирование и изготовление технологической оснастки, разработка рецептуры полимерной композиции, ее приготовление и подготовка к формованию (гранулирование, таблетирование и т. п.). Собственно переработка пластмасс включает формование изделий и их последующую обработку с целью улучшения свойств полимерного материала (термическая обработка, радиационное сшивание и др.).

В начале 20 века методы переработки полимеров в изделия копировали известные способы переработки таких материалов как глина и мягкие металлы (литье, прессование, штамповка), и лишь к середине 20 века появились новые технологические приемы формования изделий из пластмасс, основанные на использовании специфических свойств полимеров, – пневмо- и вакуумформование, каландрование и др. Сейчас количество целевых методов и приемов переработки пластмасс исчисляется десятками.

При выборе технологии переработки пластмасс можно использовать следующую их классификацию, основанную на физическом состоянии полимерного материала в процессе придания изделию формы или формования изделия:

- 1) из полимеров, находящихся в вязко-текучем состоянии, – экструзия, литье под давлением, прессование;
- 2) из листовых или пленочных заготовок, находящихся в высокоэластическом состоянии, – вакуумформование, пневмоформование, горячая штамповка, вытяжка;
- 3) из твердых полимеров, проявляющих вынужденную высокоэластичность, – штамповка при комнатной температуре, прокатка;
- 4) с использованием растворов и дисперсий полимеров – получение пленок методом полива, формование оболочек методом окунания формы, ротационное формование оболочек из пластизолой (паст на основе ПВХ и пластификатора), нанесение полимерных порошковых покрытий;

5) спекание прессованных порошковых заготовок (прессовок) из реактопластов или термопластов с высокой вязкостью в вязкотекучем состоянии (фторопласты).

Специфические методы формования изделий из полимерных композитов рассмотрены в соответствующих главах. Изделия из термопластов и реактопластов могут быть изготовлены несколькими различными методами. Выбор метода переработки для каждого конкретного изделия определяется множеством факторов, важнейшими из которых являются:

- конструкция изделия;
- технологические свойства полимерного материала;
- условия эксплуатации изделия и вытекающие из них требования к нему (качество поверхности, точность размеров, наличие арматуры, резьб и др.);
- предполагаемый объем выпуска изделия;
- экономические и экологические факторы (стоимость оборудования и оснастки, их производительность и срок службы, затраты труда и квалификация работников, количество отходов материала и возможность их вторичной переработки и т.д.).

### 5.1 Переработка термопластов

Т е р м о п л а с т ы перерабатывают в изделия с помощью технологического оборудования, принцип действия которого основан на свойстве термопластичного материала обратимо переходить в вязкотекучее состояние. Промышленное применение получили следующие методы переработки термопластов: экструзия, литье под давлением, компрессионное формование, спекание, механическая обработка.

**Экструзия** (выдавливание) – процесс получения изделий заданной формы и размеров или длинномерных профильных полуфабрикатов путем нагревания полимерных гранул (гранулята) и продавливания полимерной массы, находящейся в вязкотекучем состоянии, через формующее отверстие экструзионной головки (рис. 5.1, а).

Главной деталью специальной червячной машины (экструдера) для выдавливания расплава является винт (шнек). Термопластичный материал в виде гранул или порошка 1 попадает из питающего бункера в обогреваемый цилиндр, где перемещается вращающимся шнеком 3. Материал уплотняется и под действием теплоты от нагревательного элемента 2 переходит в

вязкотекучее состояние, после чего непрерывно выдавливается через калибрующий инструмент (головку) б в виде профиля 5.

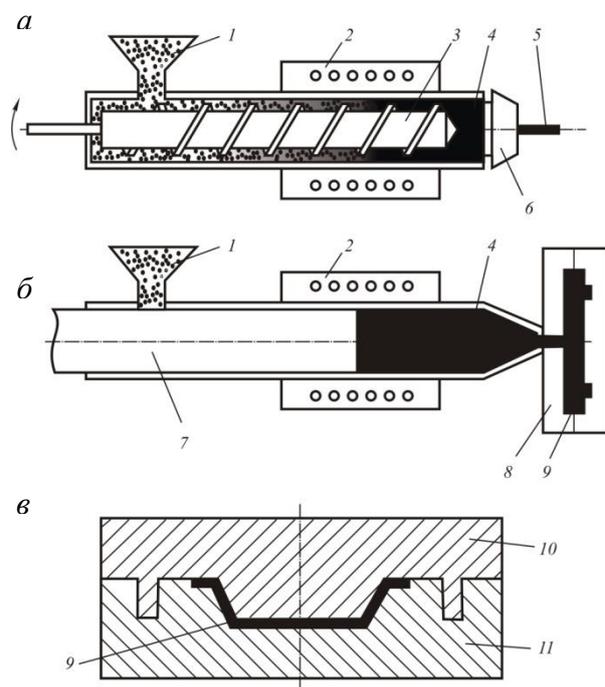


Рис. 5.1. Способы переработки пластмасс: а – экструзия (выдавливание), б – литье под давлением (инжекция), в – прессование; 1 – гранулят, 2 – нагреватель, 3 – шнек, 4 – расплав, 5 – экструдированный профиль, 6 – головка, 7 – поршень (плунжер), 8 – литьевая форма, 9 – отливка (прессовка), 10 – пуансон, 11 – матрица

В зависимости от формы отверстия в экструзионной головке формируют плоские (листы), профильные (уголки, швеллера) или объемные (трубы) изделия. Путем раздува выдавливаемой трубной (рукавной) заготовки с помощью воздуха получают пленки различной толщины и ширины. Для повышения прочности и уменьшения толщины пленок рукав подвергают одно- или двухосному ориентированию. Специальные конструкции головок с фильерами, снабженными большим количеством отверстий малого диаметра, позволяют экструдировать нити и волокна. Технология *melt spinning* предусматривает экструзию волокон с последующей гравитационной вытяжкой и упрочнением. Метод *melt blowing* (аэродинамическое диспергирование расплава полимера потоком газа) используют для получения волокнистых нетканых материалов с различной пористостью и плотностью.

Экструзия – один из наиболее высокопроизводительных методов переработки термопластов. Созданы агрегаты производительностью до 10 т/ч с высокой степенью автоматизации технологического процесса. Методом

экструзии получают полимерные трубы диаметром до 1,5 м и пленки шириной до 25 м. Перспективное экструзионное оборудование – реакторы-экструдеры. В таких устройствах совмещены процессы плавления и полимеризации термопластов. Первые образцы такого оборудования производительностью 50 кг/ч были использованы для изготовления изделий из полиметилметакрилата.

**Литье под давлением** осуществляют с помощью специальных машин с плунжерным или шнековым инжекционным устройством (рис. 5.1, б). Переработка термопластов литьем под давлением основана на нагревании материала до вязкотекучего состояния, перемещении его под давлением в форму и последующем охлаждении отливки, обеспечивающем ее затвердевание. Термопластичный полимер 1 в виде гранул поступает из приемного бункера в цилиндрическую полость инжекционной машины, где с помощью нагревателя 2 поддерживается заданная температура. Периодически приводимый в движение поршень (или шнек) 7 выдавливает полимерную массу в разъемную охлаждаемую форму 8, где формируется готовое изделие 9. Современные литьевые машины могут формовать изделия массой от долей граммов до 100 кг.

Методом литья под давлением получают изделия конструкционного, антифрикционного и общего назначения широкой номенклатуры. Достоинствами метода являются высокая точность и качество изделий. Применение многоместных форм, предварительный подогрев сырья, высокая степень автоматизации процесса (разработаны полностью автоматизированные линии, управляемые с помощью компьютеров) позволяют достигнуть высокой эффективности использования оборудования.

Термопласты в виде листов и пленок перерабатывают методом **компрессионного формования**. Сущность метода заключается в придании требуемой формы нагретой до высокоэластического состояния полимерной заготовке в виде листа или пленки с помощью сжатого воздуха (пневмоформование) либо вакуума (вакуум-формование). Методом компрессионного формования получают крупногабаритные изделия сложной конфигурации – детали автомобилей, корпуса теле- и радиоаппаратуры, корпуса лодок и др.

**Методом спекания** перерабатывают термопласты с высокой температурой плавления и большой вязкостью расплава (фторопласты, высоконаполненные полиолефины). Технология спекания аналогична технологии порошковой металлургии и состоит из операций смешения порошковых компонентов, прессования смеси в форме, спекания прессовки и охлаждения изделия. Спекание изделий проводят при температуре, на  $5\div 10$  °С превышающей температуру плавления базового термопласта. Для

предупреждения окисления изделий при спекании применяют защитную газовую среду (азот, углекислый газ).

## 5.2 Переработка реактопластов

Р е а к т о п л а с т ы перерабатывают в изделия методом прессования, литьем под давлением, центробежным формованием, методом намотки.

Наиболее распространенным методом переработки реактопластов является *прессование* (рис. 5.1, в). Изделия получают из особого вида полимерного сырья, получившего название «пресс-материалы». Исходный терморезистивный порошок, прошедший входной контроль, таблетуют для уменьшения объема и повышения точности дозировки пресс-материала, загружаемого в форму. Чтобы снизить продолжительность выдержки пресс-материала под давлением при температуре сшивки реактопласта, проводят предварительный подогрев таблеток. В процессе подогрева происходят частичная сшивка связующего, удаление адсорбированных низкомолекулярных продуктов. Подогрев осуществляют с помощью ИК-нагревателей или установок ТВЧ. Затем пресс-материал загружают в форму. После смыкания нагретых оформляющих частей (матрицы и пуансона) пресс-формы в пресс-материале происходят процессы сшивки полимерного связующего. Как правило, это процессы поликонденсации, сопровождающиеся выделением воды и газов. Последние обуславливают пористость изделия, ухудшая его свойства. Для удаления низкомолекулярных веществ из пресс-формы проводят 2÷3 *подпрессовки* – кратковременные подъемы пуансона и последующие быстрые смыкания формы. Продолжительность подпрессовок зависит от формы и массы детали и составляет 1÷5 с. Наиболее длительной операцией технологического цикла прессования является высокотемпературная выдержка пресс-формы под давлением, которая необходима для полного отверждения реактопласта. Для снятия остаточных напряжений, возникающих в процессе формования, проводят термообработку деталей.

Специализированные виды прессования термопластов – литьевое прессование и непрерывное профильное (штранг-) прессование.

*Литьевое прессование* включает аналогичные технологические операции. Конструктивной особенностью пресс-форм, применяемых для реализации этого метода, является наличие специальной загрузочной камеры (форкамеры), из которой в вязкотекучем состоянии полимерный материал продавливается в оформляющую полость.

*Штранг-прессование* – метод формования профильных изделий путем продавливания порошкового или волокнистого пресс-материала через

сужающийся канал в обогреваемой матрице с открытыми входным и выходным отверстиями. В выходном отверстии матрицы установлена головка, оформляющая профиль изделия. Продавливание материала осуществляют в циклическом процессе с помощью плунжера, совершающего возвратно-поступательное движение в канале матрицы. Новые порции материала загружают в матрицу во время обратного хода и в момент остановки плунжера перед началом полувцикла прессования. За один цикл из матрицы выдавливается не весь находящийся в ней уплотненный и нагретый материал, поэтому при следующем цикле прессования он сваривается с материалом новой порции, обеспечивая равномерное распределение прочности по длине изделия.

**Литье под давлением** реактопластов осуществляют с помощью экструдеров и поршневых литьевых машин. Специфика этого процесса состоит в необходимости точного соблюдения температурных режимов переработки. Если температура материала в экструдере превысит оптимальную, отверждение (сшивка) реактопласта произойдет до момента заполнения им литьевой формы. При температурах ниже оптимальной расплав реактопласта не приобретает необходимую для литья вязкость, поэтому для заполнения им формы необходимо существенно повышать давление экструзии. В отличие от литья термопластов расплав реактопласта подают в обогреваемую, а не в охлаждаемую литьевую форму.

**Центробежное формование** (центробежное литье) – метод изготовления изделий в виде тел вращения из полимера, находящегося в вязкотекучем состоянии, под действием центробежной силы. Это длительный периодический процесс, который обычно применяют в тех случаях, когда качественное изделие необходимых размеров и формы нельзя изготовить другими методами. При центробежном формовании реактопласт в виде порошка или смолы с отвердителем помещают в нагретую цилиндрическую форму, которую приводят во вращение. После охлаждения и остановки формы изделие извлекают и путем механической обработки доводят его внутреннюю поверхность до нужных размеров и формы.

### 5.3 Изготовление полимерных пленок

Пленками называют листовые полимерные материалы толщиной не более 0,25 мм, плоские изделия большей толщины относят к листам. Нижний предел толщины пленок определяется технологическими факторами их формирования, а также когезионной прочностью полимера в вязкотекучем состоянии.

Полимерные пленки выделяют в особый вид материалов, поскольку их свойства существенно отличаются от свойств пленкообразующих твердых полимеров. Свойства полимерной пленки в значительной мере определяются свойствами ее поверхностных слоев, имеющих значительную площадь, и в меньшей мере – объемными свойствами материала, составляющего основу пленки. Эти особенности пленочных материалов проявляются в тем большей степени, чем меньше толщина пленки.

Свойства полимерных пленок в большой мере зависят от образующихся в процессе пленкообразования надмолекулярных структур, которым свойственны высокая степень ориентации и анизотропия свойств. Анизотропия пленочных материалов неодинакова при их формировании методами одноосной или двухосной вытяжки. Пленки модифицируют химическими реагентами, которые сшивают структуру полимеров или изменяют свойства поверхностных слоев пленок.

Основным методом получения полимерных пленок является *экструдирование* термопластичных полимеров (полистирола, полиэтилена, полипропилена, хлорированных полиолефинов и других полимеров) и их выдавливание в вязкотекучем состоянии через плоскую или кольцевую щель. После выдавливания плоские пленочные заготовки раскатывают между вальками, а рукавные подвергают раздуву и вытяжке с помощью сжатого воздуха.

Вторая большая группа методов формирования пленок носит название *растворной технологии*. Пленки формируются в процессе отверждения тонкого слоя растворов полимеров на твердых подложках (эфир целлюлозы, ацетаты и др.).

Полимерные пленки широко применяются в химической, легкой, пищевой промышленности и в сельском хозяйстве. Их используют в качестве упаковочных материалов для пищевых продуктов, товаров широкого потребления, жидких и сыпучих химических и нефтехимических продуктов, для бытовых целей. Для изготовления упаковочных пленок чаще всего используют полиэтилен, полипропилен, целлюлозу и ее эфиры, полистирол, полиамиды, полимеры и сополимеры винилхлорида.

Электроизоляционные пленки применяют для наружной изоляции монтажных проводов, изготовления конденсаторов и для пазовой изоляции электрических машин (полистирольные, политетрафторэтиленовые, поликарбонатные, полиэтилентерефталатные, полиамидные и полиолефиновые пленки). Электретные пленки на основе поливинилиденфторида и поливинилхлорида используют в качестве мембран микрофонов. *Электрет* (электрический аналог магнита) – диэлектрик,

длительно сохраняющий в окружающем пространстве электростатическое поле в результате предварительной электризации или поляризации. Пьезоэлектрические пленки из поливинилфторида и поливинилиденфторида являются основным элементом термоэлектрических и электромеханических преобразователей. *Пьезоэлектрический эффект* – появление электрических зарядов разного знака на противоположных гранях некоторых кристаллов (*пьезоэлектриков*) и кристаллизующихся полимеров при их механических деформациях (сжатии, растяжении и т. п.).

Полимерные пленки являются средством защиты металлических деталей от коррозии. Последние упаковывают в пленочные чехлы и пакеты, замедляющие доступ атмосферной влаги и агрессивных газов к поверхности защищаемых изделий. Как правило, внутри упаковки вместе с изделием размещают ингибиторы коррозии (на поверхности изделия, в специальных пористых пакетах и т.д.). Прогрессивным методом является включение ингибитора коррозии в состав полимерной пленки в процессе ее изготовления (*ингибированные полимерные пленки*). Ингибированные полимерные пленки (однослойные и многослойные) обеспечивают длительную защиту металлических изделий. Такие пленки позволяют в одном технологическом цикле совместить процессы консервации и барьерной упаковки изделий и могут быть использованы как для межоперационной защиты, так и для длительного хранения металлических изделий (от 3 до 7 лет).

Важнейшими требованиями к полимерным пленкам для упаковывания изделий машиностроения и электронной техники являются: высокие разрушающее напряжение при растяжении и модуль упругости; эластичность; стойкость к старению, раздиру, многократным перегибам, действию масел и других смазочных материалов, биологических факторов; низкая проницаемость для кислорода, водяных паров, агрессивных газов, ингибиторов. Из однослойных пленок наиболее широко применяют пленки на основе полиэтилена низкой плотности и поливинилхлорида. Первые характеризуются низкой паропроницаемостью и высокой эластичностью, легко свариваются, но недостаточно маслостойки и подвержены старению под действием солнечных лучей. Поливинилхлоридные пленки более прочны и маслостойки, но менее пластичны и морозостойки. Ограниченно применяют пленки из полиэтилена высокой плотности, полистирола, полипропилена, полиамида, полиэтилентерефталата.

Все большее применение находят пленочные материалы композиционного состава: армированные пленки (например, сетками из полиамидных и стеклянных волокон), многослойные (полиамид–полиэтилен,

полиэтилентерефталат–полиэтилен), а также многослойные комбинированные пленочные материалы типа пленка–бумага, пленка–картон и пленка–фольга.

Технологический процесс упаковывания изделий обычно включает подготовку последних, раскрой и изготовление чехлов-пакетов из полимерных пленок, укладку вспомогательных материалов (влагопоглотителей, ингибиторов коррозии и т.д.), герметизацию изделия в чехле сваркой или склеиванием. Упаковывание металлоизделий осуществляют и другими способами: термовакуумформованием, в процессе экструзии рукавной пленки, путем термоусаживания пленки.

Дальнейший прогресс в области защиты от коррозии металлоизделий, приборов и оборудования связан с освоением новых видов полимерных пленок, разработкой высокопроизводительного упаковочного оборудования и усовершенствованием технологических процессов консервации–упаковывания изделий машино- и приборостроения.

#### **5.4 Нанесение полимерных покрытий**

Для работоспособности многих машиностроительных узлов достаточно, чтобы заданные параметры материалов были реализованы не во всем объеме, а лишь в поверхностном слое деталей. Прежде всего, это относится к таким важным характеристикам материалов, как износостойкость, стойкость к электрохимической коррозии и окислению.

Целенаправленного изменения свойств поверхности изделий можно добиться нанесением на них покрытий – относительно тонких слоев материала с требуемыми свойствами, адгезионно связанных с поверхностью изделия.

Номенклатура материалов для покрытий очень широка. Это металлы и сплавы, полимеры, оксиды и другие химические соединения. Металлические покрытия, наносимые в основном методами химического и электрохимического осаждения, играют важную роль в повышении коррозионной стойкости и износостойкости металлических изделий. Полимерные покрытия сочетают высокую защитную способность, электроизоляционные, декоративные и другие свойства. Для изделий машиностроения, работающих при высоких температурах и в агрессивных средах, применяют покрытия из оксидов, нитридов и других химических соединений неорганической природы.

Развивается технология нанесения композиционных покрытий, включающая такие высокоэффективные технологические методы, как

газопламенное и плазменное напыление, электроконтактное припекание, лазерное и плазменное диспергирование.

#### **5.4.1 Лакокрасочные покрытия**

К лакокрасочным материалам (ЛКМ) относят жидкие композиции преимущественно на полимерной основе, способные при нанесении на поверхность изделий высыхать с образованием пленок – лакокрасочных покрытий. Назначение таких покрытий – защита изделий из металлов, дерева, пластмасс, бетона и других материалов от воздействия окружающей среды, придание им изоляционных и декоративных свойств.

Лакокрасочные материалы подразделяют на основные (лаки, эмали, масляные краски) и вспомогательные (грунтовки, шпатлевки и грунтшпатлевки). По назначению ЛКМ делят на атмосферостойкие, водостойкие, специальные, маслобензостойкие, химически стойкие, термостойкие и электроизоляционные.

Главными компонентами ЛКМ являются пленкообразующие вещества, растворители, пластификаторы, сиккативы или отвердители, антистарители, красители или пигменты, разбавители, наполнители и добавки.

*Пленкообразующие вещества* в ЛКМ – высокомолекулярные соединения различной природы: растительные масла, природные смолы, конденсационные и полимеризационные синтетические смолы, эфиры целлюлозы. Наибольшее распространение в настоящее время получили пленкообразующие вещества на основе синтетических смол.

*Растворители* и *разбавители* – технологические материалы, вспомогательные летучие компоненты ЛКМ, придающие им требуемую вязкость (малярную консистенцию) в процессе нанесения сплошной пленки ЛКМ на окрашиваемую поверхность. В качестве растворителей и разбавителей применяют углеводороды, спирты, кетоны, сложные и простые эфиры. Растворители, как правило, выполняют роль активного компонента, действующего на пленкообразующее вещество, а разбавители, которые испаряются быстрее, чем растворители, используются для снижения вязкости жидкой композиции. Наиболее распространены такие растворители ЛКМ, как ацетон, бензин, скипидар, толуол, уайт-спирит, этилацетат, и разбавители – бензол, смесь этилцеллюлозы и этанола и др.

*Пластификаторы* (мягчители) предназначены для повышения эластичности лакокрасочной пленки. Важнейшие из них – касторовое масло, дибутилфталат, трикрезилфосфат и др.

*Сиккативы* применяют для ускорения высыхания пленкообразующих веществ, приготовленных в основном на растительных маслах. В качестве сиккативов чаще всего используют соли свинца, марганца, кобальта, цинка и кальция, образованные жирными, смоляными и нафтеновыми кислотами.

*Отвердителями* пользуются при структурировании (сшивке) пленок на основе синтетических смол (например, эпоксидных).

*Антистарители* (антиоксиданты) вводят в ЛКМ для уменьшения влияния на покрытия кислорода воздуха, обуславливающего их хрупкость и ускоряющего старение.

*Красители* представляют собой растворимые в пленкообразующей основе органические соединения, а *пигменты* – нерастворимые в основе тонкодисперсные порошки, придающие определенный цвет покрытию.

*Наполнители*, в качестве которых используют барит, сернокислый барий, тальк, мел и другие вещества, способствуют повышению кроющей способности (*укрывистости*) лакокрасочных составов и механических свойств получаемого покрытия.

*Добавки* вводят в состав ЛКМ с целью повышения адгезии их к окрашиваемой поверхности изделия. Обычно это поверхностно-активные вещества – соли жирных кислот, триэтаноламин, эфиры жирных спиртов и др.

Сочетая указанные выше компоненты, получают ЛКМ с требуемым набором свойств.

*Лаки* представляют собой растворы пленкообразующих веществ (смол) в органических растворителях с добавлением в ряде случаев пластификаторов, сиккативов, отвердителей и красителей.

*Эмали* (эмалевые краски) являются суспензиями пигментов или их смесей с наполнителями в лаках.

*Масляные краски* готовят на основе растительных масел, загущенных пигментами.

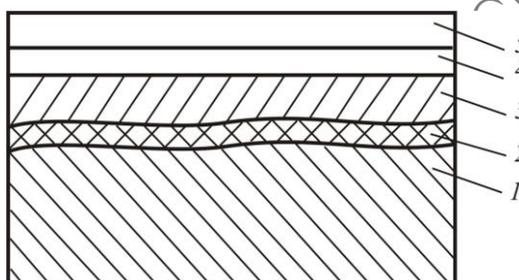
*Грунтовки* являются композициями лаков и пигментов. Они обладают защитными свойствами, высокой адгезией к поверхности изделия и поэтому служат подстилающим слоем для лакокрасочного покрытия.

*Шпатлевки* представляют собой высоконаполненные композиции на основе специальных лаков с высоким содержанием пигментов и наполнителей (до 85÷90 %). Их наносят обычно на грунтовки для выравнивания окрашиваемой поверхности изделия перед нанесением эмали или краски.

*Лакокрасочное покрытие* образуется, как правило, послойным нанесением на укываемую поверхность изделия указанных

выше ЛКМ. Как правило, покрытие состоит из нескольких слоев (рис. 5.2). Технология получения лакокрасочного покрытия включает подготовку поверхности изделия (выравнивание, очистку, обезжиривание, оксидирование, фосфатирование и т. д.) и нанесение на нее лакокрасочных материалов намазыванием, распылением, окунаем или обливанием в зависимости от вида материала, формы и геометрических размеров изделия.

Основными характеристиками лакокрасочных покрытий являются адгезия к укрываемой поверхности; атмосферостойкость; стойкость к воде, растворам солей, кислотам и щелочам, минеральным маслам и бензину; термостойкость или теплостойкость; укрывистость, или кроющая способность. В технике широко используют масляные краски, битумные лаки и эмали, алкидные и алкидно-стирольные эмали, фенолоформальдегидные лаки и эмали, эмали на эпоксидных смолах и эфирах целлюлозы.



*Рис. 5.2. Лакокрасочное покрытие:*

*1 – покрываемая поверхность, 2 – грунт, 3 – шпатлевка, 4 – лакокрасочная пленка (один или несколько слоев), 5 – пленка лака*

В последнее время все большее распространение находят полиуретановые лаки и эмали, а также лакокрасочные материалы на кремнийорганической и полиамидной основах, на основе сополимеров винилхлорида и акриловых сополимеров. К перспективным окрасочным материалам часто относят порошковые краски на основе синтетических полимеров, которые тонким слоем наносят на поверхность изделия и оплавливают (см. 5.4.2).

Так как основной компонент, определяющий свойства лакокрасочных материалов и покрытий, – пленкообразователь, все ЛКМ подразделяют на группы, различающиеся природой пленкообразователя. Условные обозначения наиболее распространенных пленкообразователей следующие: глифталевых – ГФ, пентафталевых – ПФ, меламинных – МЛ, фенольных – ФЛ, эпоксидных – ЭП, полиэфирных ненасыщенных – ПЭ, акриловых – АК, нитроцеллюлозных – НЦ, перхлорвиниловых – ХВ, кремнийорганических – КО, поливинилацетатных – ВЛ, битумных – БТ, масляных – МА.

Внутри перечисленных групп ЛКМ классифицируют по назначению, например: 1 – атмосферостойкие, 4 – водостойкие, 9 – электроизоляционные и т. д. Условные обозначения грунтовок – 0, шпатлевок – 00. Согласно ГОСТ 9825–73, марка ЛКМ указывает химическую природу пленкообразователя и назначение материала. Например, ХВ-16 – перхлорвиниловая атмосферостойкая эмаль с регистрационным номером 6; ЭП-0026 – эпоксидная шпатлевка с регистрационным номером 26.

#### **5.4.2 Порошковые полимерные покрытия**

В 1950-е годы номенклатура органических материалов для покрытий пополнилась новым классом пленкообразующих веществ – *порошковыми полимерными материалами*. С применением порошковых полимеров в технологии покрытий изменилось существовавшее столетиями представление о лаках и красках как обязательно жидких системах. Появилась возможность осуществлять тонкослойное распределение пленкообразователей не только в жидком, но и в твердом состоянии, что позволило отказаться от токсичных и дорогостоящих растворителей, практически полностью устранить производственные выбросы при нанесении органических покрытий, резко улучшить условия труда и повысить его производительность.

Порошковые материалы, применяемые для получения покрытий (полимеры, наполнители и др.), имеют размер частиц порядка 0,1–100 мкм. Чаще всего порошки бывают полидисперсными. Для слоя полимерного порошка характерна высокая пористость, которая обусловлена наличием сквозных или замкнутых пор в частицах (внутричастичная пористость) и в промежутках между ними (межчастичная пористость или объем пустот). Межчастичная пористость большинства технических порошков колеблется в пределах от 25 до 90% по объему.

Порошковые материалы, подобно жидкости, под действием собственного веса или внешних воздействий принимают форму емкости, в которую они насыпаны. При разобцении частиц порошка и удалении их друг от друга за пределы радиуса молекулярного или электростатического притяжения (например, с помощью газового потока) порошковый материал можно транспортировать по трубам как жидкость.

Вследствие высокоразвитой поверхности порошковые материалы обладают повышенной сорбционной способностью. Частицы, как правило, содержат в поверхностном слое примеси других веществ, адсорбированных из окружающей среды в процессе получения или хранения порошка.

Неизменным спутником всех порошковых материалов являются адсорбированные газы и влага. Влажность порошков зависит от природы (гидрофильности) материала частиц и условий хранения. Она отрицательно влияет на технологические свойства порошков как материала покрытий и вынуждает применять специальные меры при хранении и транспортировке порошкового сырья.

Для получения порошковых композиций и покрытий в равной степени пригодны как некристаллизующиеся, так и кристаллические полимеры. Покрытия из первых имеют более высокую адгезию, однако менее химически стойки, проницаемы по отношению к жидкостям и газам.

**Методы нанесения** порошковых полимерных покрытий классифицируют по разным признакам. Достаточно информативной является классификация способов нанесения покрытий по принципу осаждения и удержания частиц порошка на поверхности изделия (рис. 5.3). Другой вид классификации основан на используемом оборудовании – камерные, бескамерные и струйные методы нанесения покрытий.

Наибольшее распространение в технике получили следующие методы нанесения покрытий из порошковых материалов: в кипящем слое (вихревой, вибрационный, вибровихревой, электровихревой, электрофоретический), струйный, газопламенный, электростатическое распыление и некоторые другие.



Рис. 5.3. Классификация методов нанесения порошковых покрытий

Способ напыления покрытий в псевдооживленном (кипящем) слое предполагает предварительный нагрев детали до температуры, на  $50\div 150$  °С превышающей температуру плавления полимера. После этого деталь окунают в порошок, находящийся во взвешенном состоянии в

специальной емкости. При соприкосновении с поверхностью детали частицы порошка нагреваются, прилипают к ней и оплавляются. Окончательное оплавление нанесенного порошкового слоя осуществляют в печи.

Псевдооживление порошка может быть достигнуто с помощью воздуха или вибрации, а также при их одновременном действии. При воздушном псевдооживлении (*вихревой метод*) используют емкость с пористым дном. Через него снизу продувают под давлением воздух, создающий кипящий (взвешенный) слой порошка, объем которого превышает объем насыпного слоя в  $1,4 \div 1,7$  раза (рис. 5.4). Метод пригоден для порошков, которые легко переходят в псевдооживленное состояние, например для поливинилбутиральных. Для псевдооживления полиэтиленовых порошков используют *вибрационный* или *вибровихревой* метод. В первом случае псевдооживление порошка происходит в результате вибрации всей емкости или только ее дна. Вибровихревой метод, представляющий собой сочетание вибрационного и вихревого, позволяет увеличить объем порошка в  $2 \div 2,7$  раза. Достоинства методов напыления в кипящем слое – простота технологического оборудования, высокая производительность автоматизированных процессов, удовлетворительное качество покрытий. Недостатки – трудность получения слоев равномерной толщины на деталях сложной конфигурации, сепарация частиц порошка по размерам, охлаждение нагретой детали псевдооживляющим воздухом.

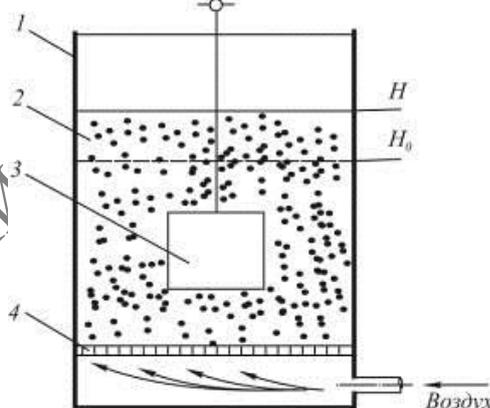


Рис. 5.4. Принципиальная схема вихревого псевдооживления порошкового материала: 1 – емкость; 2 – порошок; 3 – покрываемая деталь; 4 – пористое дно;  $H_0$  – исходный уровень порошка;  $H$  – уровень псевдооживленного порошка

В усовершенствованных способах напыления псевдооживление порошка совмещают с его ионной или контактной зарядкой. В первом случае (*электровихревой метод*) частицы порошка заряжаются от коронирующей сетки (или игольчатых электродов) и осаждаются на заземленной детали. Осаждение заряженных частиц происходит по механизму ионной адсорбции.

При *электрофоретическом* нанесении частицы порошка соприкасаются с электродами, которые погружены в кипящий слой и подсоединены к отрицательному полюсу высоковольтного источника постоянного тока. В результате контактной зарядки частицы приобретают отрицательный заряд и под влиянием электростатических сил перемещаются и оседают на заземленное изделие.

Большая группа методов нанесения порошковых покрытий базируется на *распылении порошка газовой струей*. При *струйном способе* порошок наносят на предварительно нагретую деталь с помощью специальных распылителей. Этот способ предназначен главным образом для нанесения покрытий на крупногабаритные изделия. Он отличается простотой, достаточно высокой производительностью и позволяет получать покрытия удовлетворительного качества. *Теплолучевой способ* отличается от струйного тем, что поверхность изделия предварительно нагревают кварцевыми лампами или электрическими нагревателями, смонтированными на распылителе.

При *газопламенном напылении* струя воздушно-порошковой смеси, поступающая из сопла распылительного пистолета, проходит сквозь пламя газовой горелки автогенного типа, смонтированной в пистолет. Продолжительность контакта порошка с горючим газом (температура около  $1500^{\circ}\text{C}$ ) – доли секунды, и поэтому значительная деструкция полимера, как правило, не происходит. Нагретые до вязкотекучего состояния полимерные частицы с большой скоростью направляются на изделие и при ударе сцепляются с поверхностью и друг с другом, образуя сплошное покрытие.

Разновидность газопламенного способа – *плазменное напыление*, при котором порошок распыляется струей инертного газа (азот, аргон, гелий) и нагревается плазмой, образующейся в пламени вольтовой дуги. Несмотря на высокую температуру (до  $6000^{\circ}\text{C}$ ), полимер практически не деструктурирует, так как находится в инертной среде, а продолжительность его контакта с плазмой составляет доли секунды. Этим способом наносят покрытия на крупногабаритные конструкции (суда, вагоны, самолеты и др.) из порошков любых материалов, в том числе тугоплавких.

Наиболее распространенным в промышленности является метод *электростатического напыления* порошков. Это обусловлено возможностью его автоматизации, а также минимальными потерями порошкового материала. Сущность способа заключается в том, что распыленным частицам порошка и заземленному изделию сообщают заряды противоположного знака (порошок заряжают, как правило, отрицательно). Для распыления применяют заряжающую распылительную головку или ручной пистолет.

Практическое применение нашли два способа зарядки частиц – контактный и ионный. В случае контактной зарядки (рис. 5.5, а) порошок подается воздухом по винтовым щелевым каналам головки к острой заряжающей кромке, соединенной с источником высокого напряжения. Около острой кромки напряженность электрического поля наибольшая, и в этой зоне частицы порошка приобретают максимальный заряд. При ионной зарядке (рис. 5.5, б) порошок транспортируется потоком воздуха через головку, снабженную металлической коронирующей иглой, и заряжается ионизированными молекулами воздуха.

Способом электростатического распыления можно наносить порошковые материалы как на крупногабаритные, так и на тонкостенные изделия, например, из фольги, и получать покрытия толщиной от 10 мкм до 1 мм.

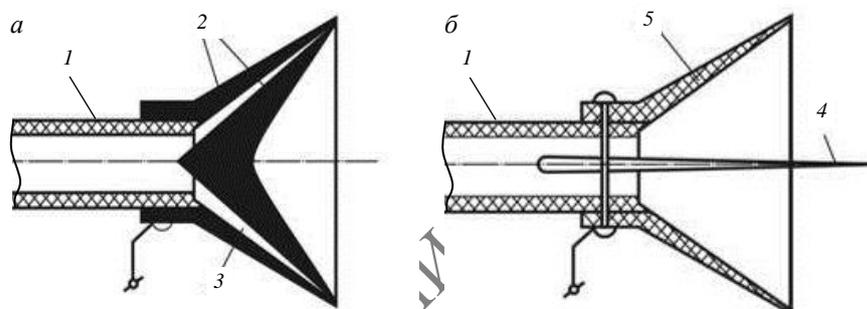


Рис. 5.5. Схемы головок для контактного (а) и ионного (б) заряжения порошков: 1 – корпус; 2 – металлическая заряжающая насадка; 3 – винтовые каналы; 4 – коронирующая игла; 5 – кольцевое сопло

Напыление полимерных порошков имеет ряд преимуществ перед нанесением лакокрасочных покрытий: можно использовать более широкий ассортимент полимеров и, следовательно, получать покрытия с самыми разнообразными свойствами; нет необходимости в применении растворителей, что важно не только с экономической, но и с экологической и санитарно-гигиенической точек зрения; при использовании усовершенствованных способов напыления процесс сопровождается минимальными потерями порошка и может быть легко автоматизирован. Трудоемкость напыления в несколько раз ниже трудоемкости нанесения гальванических и лакокрасочных покрытий. Однако производительность механизированных способов нанесения лакокрасочных покрытий выше, а их декоративные свойства чаще всего лучше, чем у полимерных порошковых покрытий.

В настоящее время доля полимерных порошковых красок в общем объеме лакокрасочных материалов достигает 25 %. Их широко используют для получения защитных и декоративных, износостойких и антифрикционных покрытий, а также для облицовки изделий и в качестве компонентов композиционных покрытий многоцелевого назначения.

Общими требованиями для порошковых полимеров, используемых для нанесения покрытий, являются стабильность порошкообразного состояния до нанесения и способность к пленкообразованию, т.е. формированию сплошной пленки на покрываемой поверхности, при воздействии технологических факторов. Первоначально для нанесения покрытий использовали в основном термопласты – полиамиды, полиолефины, поливинилхлорид и другие, затем преимущественное применение (до 70 % от общего объема) получили реактопласты – полиэпоксиды, полиакрилаты, полиэфирсы и другие.

Достоинством термопластов являются стабильность получаемых на их основе композиций, технологичность нанесения покрытий и доступность материалов. Однако большинство покрытий из термопластов имеют невысокие теплостойкость и стойкость к действию растворителей (покрытия из некристаллических полимеров). Реактопласты образуют покрытия с повышенной тепло- и химической стойкостью, характеризуются меньшим удельным расходом материалов, однако более сложны по составу и технологии нанесения.

В большинстве случаев полимерные порошки при нанесении покрытий совмещают с целевыми ингредиентами – пластификаторами, стабилизаторами, отвердителями, наполнителями, пигментами и др., которые придают покрытиям необходимые технологические и эксплуатационные свойства. Поэтому полимерные покрытия являются композиционными материалами.

Из множества полимерных покрытий на основе термопластов наибольшее распространение в технике получили следующие.

*Полиолефиновые покрытия* наносят в основном электростатическим напылением и в «кипящем слое» из порошков полиэтилена (ПЭНД и ПЭВД), полипропилена, сополимеров этилена с винилацетатом (СЭВА), сополимеров этилена с пропиленом (СЭП), смесей полиэтиленов с каучуками и др. Они отличаются хорошими физико-механическими, антикоррозионными и электроизоляционными свойствами, однако имеют невысокую твердость и склонны к растрескиванию. Химическая стойкость их такая же, как и у исходных полимеров. Относительно низкая адгезионная прочность большинства покрытий из полиолефинов (100÷300 Н/м к стали и алюминию)

может быть улучшена применением грунтовок, модифицированием, гидрофобизацией поверхности подложки и т.д. Исключения составляют СЭВА, обеспечивающие необычно высокую для полимерных покрытий адгезию: к стали и алюминию – в пределах 2500–3000 Н/м. Поэтому СЭВА и грунтовочные составы на его основе используют в качестве подслоя под покрытия из полиэтилена, поливинилхлорида и полифторолефинов.

Покрытия из полиолефинов выполняют преимущественно защитные функции. Будучи самыми дешевыми порошковыми покрытиями, они используются в основном для защиты от коррозии металлических изделий (баки, трубы и фланцы, гальванические подвески, кронштейны, детали стиральных машин и холодильников и т. д.).

*Покрытия из поливинилбутираля (ПВБ)* наносят, как правило, в кипящем и ионизированном кипящем слое порошка. Они характеризуются хорошей укрывистостью (при толщине слоя от 80 до 200 мкм), высокой адгезии к металлам (до 850 Н/м), декоративным видом (хороший и стабильный глянец, широкая цветовая гамма, включающая более 30 цветовых оттенков). Покрытия из ПВБ применяются как защитно-декоративные, электроизоляционные, бензо- и абразивостойкие при эксплуатации изделий внутри помещений (покрытия на электроизмерительных приборах, инструментах, метизных изделиях, деталях вагонов и т. д.).

*Поливинилхлоридные (ПВХ) покрытия* наносят обычно на фосфатированную или предварительно загрунтованную поверхность металлических изделий методом распыления или погружения в кипящий слой порошка. Покрытия обладают высокой химической, масло- и бензостойкостью, достаточно атмосферостойки. Правильно изготовленные ПВХ покрытия – ровные, однородные по толщине (чаще всего ~200 мкм), глянцевые (по внешнему виду напоминают покрытия из ПВБ). ПВХ покрытия нашли применение при защите рулонного металла, трубопроводов, аккумуляторных баков, деталей насосов, пружин, металлического инструмента и т.д.

*Полиамидные покрытия* получают нанесением на металлическую подложку продуктов полимеризации  $\epsilon$ -капролактама в кипящем слое, вихревым методом и электростатическим распылением. Они характеризуются высокой прочностью, твердостью, хорошими антифрикционными свойствами и химической стойкостью, а по стойкости к абразивному изнашиванию превосходят другие полимерные покрытия. Основное применение полиамидные покрытия находят в узлах трения машин и механизмов (детали двигателей тракторов, валки, шпиндели и другие детали сельскохозяйственных машин, роторы вентиляторов, бункера для сыпучих материалов, винты кораблей и т.д.).

*Покрyтия из фторопластов* наносят из порошков политетрафторэтилена, политрифторэтилена, поливинилиденфторида и некоторых других полифторолефинов, как правило, методами газопламенного напыления, в кипящем слое и электростатическим распылением. Их толщина обычно составляет 250÷400 мкм. Существенный недостаток фторопластовых покрытий – низкую адгезию к металлам – частично устраняют модифицированием олигомерами,  $\gamma$ -облучением, грунтованием подложек, а также отжигом сформированных покрытий при  $T = 250\div 300$  °С в течение 0,5÷3,0 ч в зависимости от марки полимера. Фторопластовые покрытия обладают уникальной химической стойкостью, низким коэффициентом трения, хорошими электроизоляционными свойствами. Их широко используют для защиты в химической и пищевой промышленности, а также в узлах трения машин и оборудования разного назначения.

Кроме перечисленных выше термопластичных полимеров для нанесения покрытий используют *пентапласт* (защитные и антифрикционные покрытия), *эфирь целлюлозы* (защитно-декоративная отделка изделий промышленного и бытового назначения), *поликарбонат* (электроизоляционные и химически стойкие покрытия, защита медицинского инструмента).

Порошковые покрытия на основе реактопластов появились в 1962 г., когда была изготовлена первая порошковая краска – эпоксидная. С этого времени производство термореактивных красок стало быстро развиваться. Из порошков термореактивных полимеров наносят следующие покрытия.

*Эпоксидные композиции* формируют на металлических деталях методами электростатического напыления. Их готовят в основном из диановых олигомеров с молекулярной массой 1400÷2500 с добавками модификаторов, отвердителей, ускорителей отверждения, пигментов и наполнителей. В зависимости от условий эксплуатации изделий наносят 1÷2 слоя покрытия, толщина которого в большинстве случаев составляет 100÷200 мкм. Эпоксидные покрытия отличаются высокой адгезией, механической прочностью и химической стойкостью. Их применяют, в первую очередь, взамен лакокрасочных покрытий в транспортном машиностроении, приборостроении, радиоэлектронной промышленности и других отраслях.

*Полиэфирные покрытия* наносят из насыщенных сложных эфиров многоатомных спиртов и многоосновных кислот обычно электростатическим напылением с толщиной слоя до 120 мкм. Они отличаются высокой коррозионной и атмосферостойкостью, имеют широкое и разнообразное назначение: от отделки предметов домашнего обихода, мебели и спортивных снарядов до защиты магистральных трубопроводов, осветительного и электрооборудования.

Из других термореактивных полимерных покрытий в технике применяют *полиакрилатные* (тепло- и водостойкие покрытия нагревательных приборов и резервуаров, деталей автомобилей), *полиуретановые* (защита деталей от абразивного изнашивания, кавитации, коррозии), а также композитные покрытия декоративного назначения (молотковые, матовые, муаровые, с металлическим блеском и т.д.).

Методы определения основных характеристик полимерных покрытий регламентированы государственными стандартами: ГОСТ 18299–72 (предел прочности при растяжении), ГОСТ 20811–75 (истираемость), ГОСТ 6806–73 (гибкость). Важнейшей характеристикой покрытий является прочность адгезионного соединения с подложкой, которую определяют методами отслаивания (ГОСТ 15140–78) или нормального отрыва.

*Покрытия из резиновых материалов* широко используют для защиты стальных изделий от коррозии и абразивного изнашивания. Такие покрытия (футеровки) дают возможность резко повысить коррозионную стойкость и износостойкость химического оборудования, канатных блоков, желобов, рабочих органов машин и оборудования в горнодобывающей и металлургической промышленности. При нанесении износостойких резиновых покрытий (гуммировании) обеспечивается защита абразивного изнашивания деталей грунтовых насосов, дробемеров, сопел пескоструйных аппаратов, бункеров размольных мельниц. Толщина таких покрытий составляет от 4÷6 мм до нескольких сантиметров в зависимости от их назначения.

Гуммирование химической аппаратуры и изнашиваемых деталей машин проводится несколькими методами. Самый распространенный заключается в оклейке защищаемого объекта листами сырой резиновой смеси с последующей вулканизацией паром, горячим воздухом или кипящей водой. В качестве основы резиновых смесей широко используют синтетические каучуки. При необходимости получения защитных слоев толщиной до 10÷15 см применяют способ послойного наложения на поверхность заготовок листовой сырой резины и вулканизации покрытий в специальных формах.

При выборе химически стойких резин исходят из требований ГОСТ 9.071–76, а их свойства контролируют по ГОСТ 9.030–74. При подборе резин для защиты оборудования, работающего при абразивном изнашивании, испытания проводят по ГОСТ 9.061–75.