

Фторлоновые покрытия:

основные свойства и способы модификации

В развитых странах удельный расход лакокрасочных материалов в 2–2,5 раза ниже, чем в России. Это достигается использованием более прогрессивного ассортимента ЛКМ, высокоэффективных методов нанесения и отверждения лакокрасочных материалов и способов подготовки поверхности под окраску.

Помимо нерационального расходования ЛКМ, не меньшие потери несет наша экономика из-за недолговечности лакокрасочных покрытий.

Анализ причин, снижающих срок службы лакокрасочных покрытий, позволил установить следующие закономерности.

Если суммарные нарушения технологического процесса принять за 100%, то их структура распределяется следующим образом:

- некачественная подготовка поверхности к окрашиванию — 45%;
- применение материалов не по назначению — 24 %;
- неправильный выбор метода нанесения — 19 %;
- несоблюдение температурно-влажностных условий нанесения и формирования покрытий — 12%.

Перечисленные нарушения приводят к существенному перерасходу лакокрасочных композиций, трудовых, материальных и энергетических ресурсов при нанесении и возобновлении покрытий и, в конечном счете, — к снижению экологической безопасности окружающей среды.

Из-за нестабильности в экономике вряд ли следует ожидать в ближайшее время существенных изменений в ассортименте выпускаемых в нашей стране ла-

кокрасочных материалов. В связи с этим большое практическое значение приобретает проблема создания научных основ модификации структуры и свойств полимерных покрытий.

Фторлоны и их основные свойства

К числу материалов, обладающих ценным комплексом свойств, относятся фторлоны. Они отличаются низкой поверхностной энергией и высокой химической стойкостью к различным агрессивным средам: органическим и неорганическим кислотам, щелочам, разбавленным и концентрированным растворам различных солей, пищевым биологически активным жидким и пастообразным средам, патогенной микрофлоре.

Однако существенным недостатком этих материалов является низкая адгезионная прочность практически ко всем основаниям разного химического состава: к углеродистым и нержавеющей стали, алюминию, титану, бетону, пластмассам и т. д.

Способы повышения адгезионной прочности фторлоновых покрытий

Проблема значительного повышения адгезионной прочности и увеличения срока службы фторлоновых покрытий может быть решена путем модификации их структурообразователями.

Особенность модификаторов-структурообразователей состоит в том, что они обладают по сравнению с фторлоном более высокой поверхностной энергией и содержат в своем составе набор актив-

ных групп, способных химически взаимодействовать с поверхностью подложки.

Наиболее эффективными в улучшении эксплуатационных свойств фторлоновых покрытий являются модификаторы с мезоморфной, плоско ориентированной структурой макромолекул регулярного строения.

Модификаторы адсорбируются на границе с подложкой. Концентрация их понижается в последующих слоях покрытий. Кроме того, применением методов структурного анализа установлено, что они выполняют роль диспергаторов частиц фторлона и способствуют улучшению свойств слоев покрытий на границе с окружающей средой (например, стойкости к истиранию, действию знакопеременной нагрузки и др.).

В настоящее время практически разработаны принципы создания послойно-неоднородной структуры в покрытиях из фторлоновых композиций разного вида: водных дисперсий, наносимых методом электроосаждения; растворов и порошковых систем, наносимых методом распыления в электростатическом поле.

Основные свойства покрытий, полученных из водных дисперсий ЭФФП, модифицированных структурообразователем марки АМС, приведены в табл. 1.

Из данных таблицы видно, что комплекс высоких эксплуатационных свойств наблюдается у покрытий, содержащих 1% модификатора-структурообразователя.

В Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева группой под руководством проф. З. А. Кочновой для повышения адгезии покрытий из растворов фторлоновых сополимеров Ф-42Л и Ф-32Л были предложены полифункциональные силаны, в молекулах которых присутствуют этоксильные и аминогруппы типа АГМ-9, АГМ-3, АСОТ-2. Перед нанесением покрытий поверхность металла обезжиривалась толуолом, обрабатывалась в 3%-м растворе модификатора в органическом растворителе методом окунания. Покрытие наносилось пневматическим распылением раствора. В качестве агрессивных сред применялись дистиллированная вода, 3%-е растворы NaCl и HCl. Испытания проводились при температуре 293 и 363 К.

Установлено, что химическое модифицирование поверхности стали и алюминия приводит к увеличению адгезионной прочности до 3000–4000 Н/м вместо 10–15 Н/м для исходных металлов. Стабильность адгезии в воде и растворах электролитов тоже увеличивается на 2–3 порядка. Самые высокие адгезионные свойства обнаружены при использовании в качестве модификатора защищаемой поверхности АСОТ-2 с наибольшим числом активных функциональных групп.

Модификация поверхности металлов перечисленными выше соединениями связана с рядом производственных труд-

Таблица 1

Влияние структурообразователя АМС на защитные свойства покрытий из водных дисперсий ЭФФП

Концентрация структурообразователя	Фреттингостойкость* № x 107 циклов	Внутренние напряжения, МПа	Солейстойкость в 3%-м растворе NaCl, сут.
—	0,60	6,0	8
0,5	1,08	3,0	12
0,8	1,20	2,8	15
1,0	1,68	2,5	18
1,5	1,44	2,4	14
2,0	1,14	2,6	10
3,0	0,96	2,8	8

* Условия испытания на фреттингостойкость: удельная нагрузка — 20 МПа, амплитуда — 0,25 мм, частота — 1000 циклов/мин.

ностей, поэтому она не нашла широкого применения в промышленности.

Для повышения адгезионной прочности покрытий из растворов фторлоновых сополимеров сотрудниками МГУ прикладной биотехнологии предложены модификаторы-структурообразователи марки А–2, которые в оптимальном количестве вводятся непосредственно в состав растворов фторлоновых сополимеров. Они обеспечивают диспергирование структурных элементов фторлоновых композиций и формирование послойномодифицированной структуры, при этом в несколько раз увеличиваются адгезионная прочность, защитные свойства и долговечность покрытий.

Антипригарные покрытия для пищевой промышленности

В МГУ прикладной биотехнологии разработаны модифицированные фторлоновые покрытия из порошковых композиций с повышенной экологической безопасностью по отношению к продуктам питания, подвергаемым тепловой обработке.

Покрытия отличаются высокой термостойкостью в условиях длительной непрерывной эксплуатации при температурах до 250–300 °С. Наиболее широкое применение они нашли в хлебопекарной промышленности.

Особенность этих покрытий состоит в том, что с помощью модификаторов-структурообразователей в них формируется послойнонеоднородная структура. Термостойкие стабилизаторы обеспечивают высокую адгезионную прочность к металлу формирующей тары.

Слои покрытий, контактирующие с различными пищевыми продуктами (хлебом, мясом, рыбой, кондитерскими изделиями), обладают высокими антиадгезионными свойствами, что полностью исключает применение раститель-

ного масла и других пищевых жиров при тепловой обработке.

Разработанная технология тепловой обработки продуктов питания в формирующей таре с фторлоновым покрытием является экологически безопасной для потребителей продукции, в то время как при пиролизе смазочных жиров образуются ароматические соединения, обладающие канцерогенными свойствами и способствующие онкологическим заболеваниям. Этот эффект усугубляется образованием нагара, катализирующего дальнейшие радикальные процессы термодеструкции пищевых продуктов.

Разработана технология получения антиадгезионных покрытий. Сополимер тетрафторэтилена с тексафторпропиленом образуют высоковязкие расплавы при формировании покрытий. В связи с этим деформация и слияние частиц порошка без приложения внешней нагрузки протекают медленно, при этом значительно замедляется процесс отверждения композиции. Увеличение времени формирования способствует протеканию термоокислительной деструкции и образованию низкомолекулярных, в т. ч. газообразных продуктов. Концентрируясь на межфазной границе, они снижают адгезионную прочность покрытий. В наибольшей степени это проявляется в композициях, приготовленных сухим смешением порошков.

Введение оптимального количества структурообразователей-модификаторов серии СКМ уменьшает слеживаемость и комкование порошков, улучшает их нанесение на защищаемую поверхность, термомеханические и реологические свойства в процессе пленкообразования.

Для фторопластовых порошков, характеризующихся низкой электризуемостью, введение модификаторов СКМ снижает электрическое сопротивление

Таблица 2 Эксплуатационные свойства фторлоновых покрытий

Марки композиций	Линейный износ, мкм			Физико-механические свойства покрытий						Прочность при ударе	Термостойкость, °С
	20 °С	100 °С	150 °С	Адгезия, баллы	Эластичность по Эрикссону, мкм	σ _r , МПа		E%			
						23 °С	200 °С	23 °С	200 °С		
СКМ-1	40	50	50	1	2	10,0	2,0	7	7	50	300
СКМ-2	20	25	60	1	8	7,0	1,0	7	10	50	200
СКМ-3	25	100	До основания	1	9	5,0	1,5	8	13	50	190
СКМ-4	3	10	До основания	1	10	5,0	1,5	6	11	50	150
СКМ-5	4	25	До основания	1	9	5,0	1,4	7	12	50	420
СКМ-6	8	30	До основания	1	10	6,0	1,0	6	10	50	270

порошка и покрытий. Температура склеивания и температура потери прочности модифицированных покрытий увеличиваются с ростом удельной поверхности и концентрации модификаторов. Для предотвращения структурирования композиций в состав модификатора вводятся инертные порошковые системы.

Введение структурообразователей серии СКМ способствует повышению физико-механических, адгезионных показателей, термо- и износостойкости.

При проведении исследований термостойкость определялась при потере массы 0,1 мг. Линейный износ оценивался по длине пробега иглы из хромистой стали 0,6 мм под нагрузкой 1 кгс по покрытию до соприкосновения ее с подложкой. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Как видно из данных таблицы, наиболее высокие эксплуатационные характеристики обнаруживают покрытия, модифицированные комплексным структурообразователем с оптимальным содержанием разных компонентов.

Новизна потребительских свойств созданных покрытий и улучшенное соотношение «цена/качество» по сравнению с потенциальными аналогами обусловлены как новизной состава композиции, так и способами ее модификации.

Разработанная порошковая композиция на основе фторопласта 4 МБ для антипригарных покрытий не имеет аналогов в стране и за рубежом.

Новейшие покрытия зарубежных фирм стоят как минимум на порядок дороже и базируются на известных композициях (которые и раньше использовались отечественной промышленностью), но не обеспечивают необходимого уровня эксплуатационных свойств и должного срока службы в жестких производственных условиях.

*Л. А. Сухарева,
В. В. Комаров,
Е. В. Бакирова,*

*Московский государственный университет
прикладной биотехнологии*