

Arch. Dosev

plasty a kaučuk

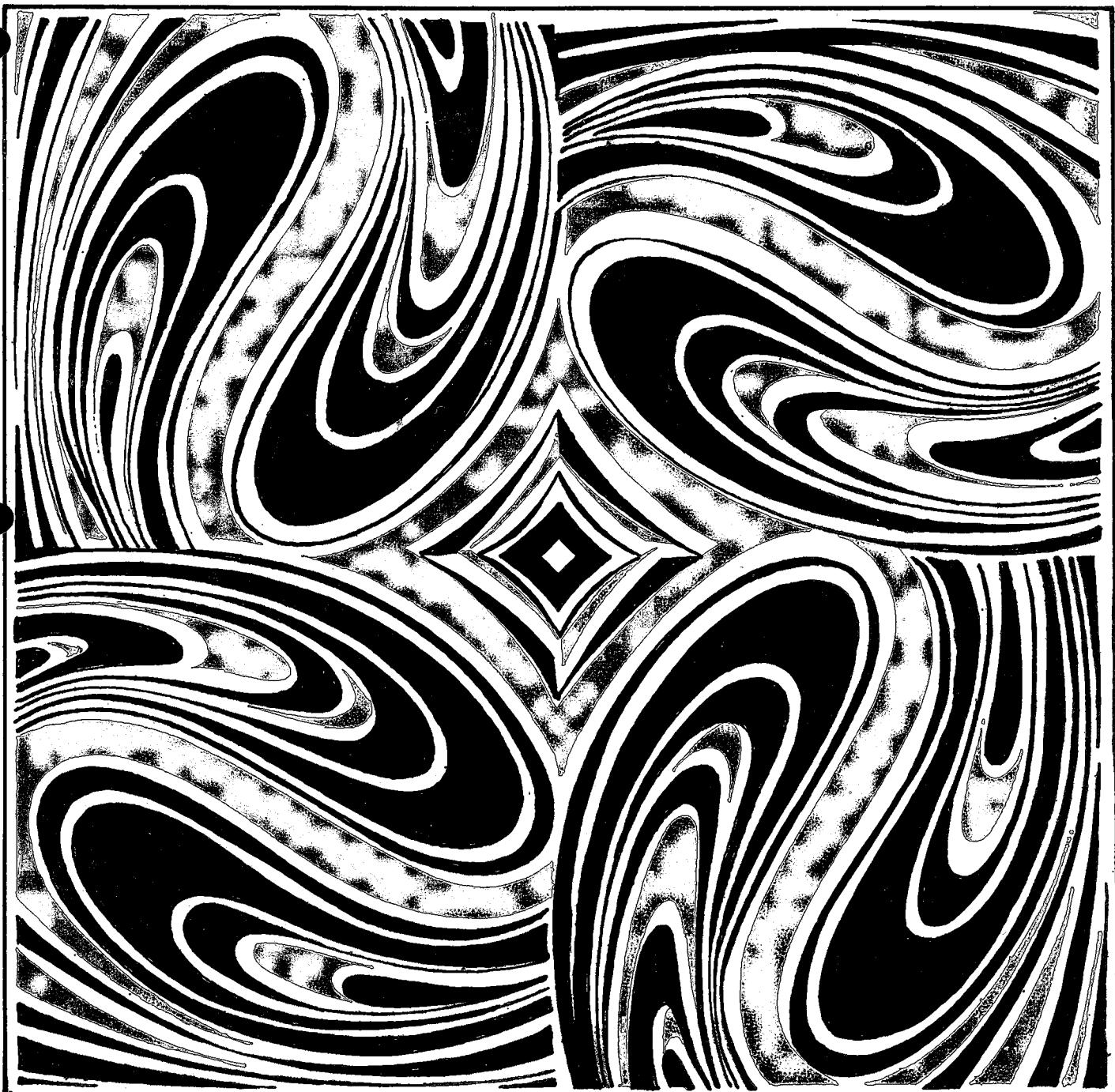
4

ROČNÍK 24 — 1987

PLKAS 24 (4) 97—128

ISSN 0322—7340

SNTL — NAKLADATELSTVÍ TECHNICKÉ LITERATURY



plasty a kaučuk

Ročník 24/1987

Číslo 4

Redakční rada: Doc. ing. František Tomis, předseda, ing. Otakar Bartoš, CSc., prof. ing. Jozef Beniska, DrSc., ing. Jaroslav Bína, CSc., JUDr. Marie Bučková, ing. Bohuslav Brožek, CSc., ing. Marieta Břúnerová, ing. Ivan Dobáš, CSc., ing. Břetislav Doležel, CSc., doc. ing. Vratislav Ducháček, CSc., ing. Jiří Foral, ing. Leopold Hanuš, ing. Karel Hausner, Josef Hladík, ing. Josef Hlavačka, ing. Otakar Karásek, ing. Jaroslav Klimecký, ing. Jan Kolouch, ing. Metoděj Kozák, ing. Dušan Lánšek, ing. Karel Malík, CSc., ing. František Matějek, ing. Heinrich Minárik, ing. Josef Pintér, CSc., PhDr. ing. František Podšubka, ing. Ivo Pokluda, CSc., ing. Eva Poštová, RNDr. Miroslav Raab, CSc., ing. Tibor Söbok, CSc., ing. Jiří Svoboda, ing. Josef Šimoník, CSc., doc. ing. Jiří Štěpek, DrSc., ing. Rudolf Veselý, CSc., dr. ing. Miroslav Veselý, ing. Lubomír Vít, ing. Jan Vokrouhlický, ing. Miroslav Wilczyński, ing. Arnošt Zbytka, Karel Susa.

Plasty a kaučuk, č. 4/1987

Vydávají České závody gumárenské a plastikářské, generální ředitelství v Gottwaldově, a ústřední rada Československé vědeckotechnické společnosti v Praze v SNTL - Nakladatelství technické literatury, n. p., Praha 1, Spálená 51.

Redakce: ČZGP, 764 21 Gottwaldov 4, tel. 601, vedoucí redaktor ing. Karel Malík, CSc., zástupce ved. redaktora ing. Josef Šimoník, CSc., technický redaktor Karel Susa.

Vychází dvanáctkrát ročně, cena jednoho čísla 4 Kčs, roční předplatné 48 Kčs.

Rozšířuje PNS. Informace o předplatném podá a objednávky přijímá každá administrace PNS, pošta, doručovatel a PNS-ÚED Praha, závod 01 — AOT, Kafkova 19, 160 00 Praha 6, PNS-ÚED Praha, závod 02, Obránců míru 2, 656 07 Brno, PNS-ÚED Praha, závod 03, Kubánská 1539, 708 72 Ostrava-Poruba. Objednávky do zahraničí vyřizuje PNS — ústřední expedice a dovoz tisku, Praha, závod 01, administrace vývozu tisku, Kafkova 19, 160 00 Praha 6.

Objednávky inzerce přijímá inzertní oddělení SNTL, 113 02 Praha 1, Spálená 51, přímá linka 295 828.

Tisknou MTZ, nár. podnik, Olomouc, provoz 31, Gottwaldov 44047-87

© SNTL — Nakladatelství technické literatury, n. p., 1987

OBSAH	Strana
Richard A. Bareš: Povrchové úpravy povlaky z prášků	97—104
Jiří Stratil, Petr Sáha, Petr Hampl, Šárka Rozmáňková, Stanislav Zabadal: Studium dob setrvání při vytlačování polypropylénu	104—107
Stanislav Petřík, František Hadobáš, Jaroslav Buroň: Polyoly pro hydrofilní polyuretanmočoviny	107—110
Jan Beneš: Stanovení charakteristických skupin u gumárenských olejů	110—113
Bohumil Kotlářík: Príspevok k chemoreologickej metóde charakterizácie reaktivity epoxidových impregnantov	113—118
Vladimír Bobál, Vladimír Vašek, Ludek Frkal: Program pro experimentální identifikaci spojitých zpracovatelských procesů	119—123
Zprávy z konferencí	
Seminář Polyamidové a polymethylmetakrylátové plasty v Žilině	123
Nitroplast '86	123
Jugoslávské konference v r. 1987	124
Konference o využití druhotných polymerních surovin	124
Kurzy MP ČSR v roce 1987	125
Všem absolventům SPŠ chemické v Praze	125
Osobní zprávy	
Ing. Ján Holčík CSc., päťdesiatročný	126
Recenze	
J. Kolouch: Strojírenské výrobky z plastů vyráběné vstříkováním [F. Tomis]	126
J. Kryštufek, J. Militký: Barvení akrylátových vláken a směsí [J. Odvárka]	127
D. Lempe aj.: Thermodynamik der Mischphasen II - Aufgabensammlung [J. Hrnčířík]	128

plasty a kaučuk

ROČNÍK 24/1987

4

DUBEN

POVRCHOVÉ ÚPRAVY POVLAKY Z PRÁŠKŮ

RICHARD A. BAREŠ (ÚTAM ČSAV, Praha)

(Redakci došlo: 11. 2. 1986; lektor: doc. ing. František Tomis, CSc.)

Principy povrchové antikorozní úpravy založené na elektrostaticky nanášeném reaktoplastovém prášku, její výhody a nevýhody a oblasti použití. Hlavní zásady technologie nanášení prášku, druhý prášků a jejich vlastnosti. Kriteria pro volbu prášků a podmínky jejich vytváření. Výrobní postupy a druhy výrobních zařízení. Metody předběžné úpravy.

Princip povrchové úpravy elektrostaticky nanášeným práškem je v podstatě jednoduchý. Tuhé částice suchého prášku s rozměry pod $100 \mu\text{m}$, které mají obvykle směrný vnitřní odpor kolem $10^{15} \Omega \cdot \text{m}$, jsou elektricky nabity prostřednictvím vysokovoltového generátoru (30–100 KV) a dopravovány ve speciální komoře na uzemněný očištěný předmět. Pracuje se např. se stříkacími pistolemi nebo ve fluidním loži (obr. 1). Dostane-li se částice s elektrostatickým nábojem do těsné blízkosti uzemněného předmětu, zajistí přitažlivé síly nábojů rovnoramenné usazování částic na podklad. Prášek, který neulpí na předmětu, je odsáván a může se znova použít. Po usazení prášku se předmět vystaví zvýšené teplotě 130–200 °C v

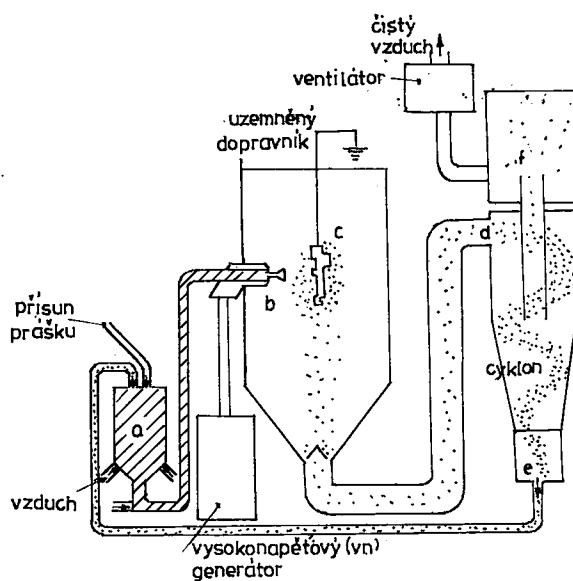
peci na dobu 1,5–25 min (podle druhu prášku a velikosti předmětu). Prášek se roztaví a vytvoří spojitý povlak; dalším působením tepla se vyvolá chemická reakce, při níž pryskyřice zesítuje a vytvoří vytvrzený povlak rovnoramenné tloušťky v rozsahu od 40 do $100 \mu\text{m}$ (obvykle od 40 do $60 \mu\text{m}$). Tenčí povlaky (30 až $40 \mu\text{m}$) lze dosáhnout jen se speciálně připravenými prášky; tloušťky pod $25 \mu\text{m}$ jsou tímto způsobem nedosažitelné. Nanášení prášku na předehřáté předměty umožňuje v jednom kroku vytvoření povlaků s tloušťkou nad $100 \mu\text{m}$, se speciálními prášky až do tloušťky $350 \mu\text{m}$. Dnešní nabídka prášků umožňuje vytvoření prakticky libovolného druhu povrchu, od vysoko lesklých až po matové, od hladkých přes metalizované až ke kladívkovým a čeršinkovým povrchním pro využití v interiéru i exteriéru.

Výhody práškových povlaků vyplývají ve srovnání s tradičními kapalnými vypalovanými laky. Ekonomickou výhodnost určují tyto aspekty:

- odpadá aplikace základního nátěru (který vyžaduje vysušení před nanášením konečného povlaku; práškový povlak může nanášet nevyužitý pracovník nebo plně automatizované zařízení);
- odpadá odvádění kapalné barvy, nezbytné před umístěním předmětu do sušárny, což šetří čas a prostor;
- odpadá regulace ohřevu, nezbytná u kapalných lakov. Ohřev pro práškový povlak je krátký a prudký, což šetří prostor užitím kratších sušáren;
- odpadá kontaminace a zastírkání dílny a zařízení a jejich částí a složitá údržba, obvyklá při použití kapalných lakov. Technologie práškového povlaku vyžaduje pro údržbu pouze kartáč a vysavač;
- odpadají ztráty, vznikající z přestřiku a neztrácí se ředitlo, které se odpaří do vzduchu. Moderní systémy práškových povlaků umožňují 95 % využití prášku;
- prostory určené ke stříkání kapalnými laky musí být zajištěny výkonné odsávacími zařízeními k odstranění ředitel do atmosféry, zatímco pohyb vzduchu ve výrobních prostorách pro nanášení prášku je minimální. Tím vznikají vysoké úspory při vytápění těchto prostor;
- odpadá rozmichávání a ředění barev a zkoušky viskozity, a tím vznikají časové úspory;
- pro obsluhu postačí pouze zaškolení (nevyučený) pracovníci.

Technickou výhodnost poskytují tyto skutečnosti:

- práškové povlaky, vytvořené ze speciálních pryskyřičných systémů, jsou bezkonkurenčně na vrcholu po-



Obr. 1 — Schéma zařízení pro práškové povlaky
a — prášek se v zásobníku fluidizuje vzduchem a nízkotlakým proudem vzduchu se dopravuje do stříkací pistole; b — při výstupu prášku z elektrostatické stříkací pistole se každé částici udělí náboj; c — nabité prášek je přitahován k předmětu, který je uzemněn dopravním závěsem; d — částice, které se nezachytí na předmětu, se z komory odvádějí a shromažďují v cyklónové jednotce; e — prášek se z cyklu dopravuje zpět do zásobníku; f — vzduch proudící cyklonem prochází systémem filtrů, aby se odstranily zbytky prášku před vypouštěním do atmosféry

- vrchových úprav jak z hlediska antikorozní, tak mechanické odolnosti (např. epoxidový lak při tloušťce 50 μm vydrží bez poškození 250 h postřiku hrubým solným roztokem s pískem);
- jednovrstvý povlak z prášku poskytuje obvykle stejnou užitkovost a podstatně vyšší životnost než většina mnohorstvých systémů z kapalných lakov;
 - je-li zjištěno špatné pokrytí předmětu před ohříváním, může být prášek odstraněn, znova užit a předmět znova pokryt;
 - práškové povlaky mohou být kdykoli pokryty další vrstvou prášku nebo kapalnými laky;
 - u práškových povlaků se nevyskytuje stékání, vrásnění nebo trhání;
 - s ohledem na houzevnatost, trvanlivost a stejnoměrnou tloušťku práškových povlaků lze snížit požadavky na tloušťku nebo zvýšit normovou životnost;
 - mechanická odolnost povlaků umožňuje opracování povrchově upravených dílů, jejich montáž i dopravu v kontejnerech bez poškození.

Třetí oblast výhodnosti přináší vlivy spojené se životním prostředím:

- protože se nepracuje s ředitly, snižuje se významně nebezpečí požáru a je zajištěna čistota a hygiena pracovního prostředí;
- znečištění atmosféry je zcela eliminováno;
- šetří se cenné suroviny potřebné k výrobě ředitel i pryskyřic;
- zcela odpadají problémy s ukládáním tuhých odpadů (z přesítek) a se zpracováním (spalováním) odpadových výparů;
- šetří se energie v důsledku jednorázového ohřevu jednovrstvého systému;
- nejsou zapotřebí žádné speciální skladovací prostory kromě suchého a chladného prostředí.

Přestože cena prášků je obvykle vyšší než kapalných lakov, vznikají zavedením technologie práškových povlaků při celkovém hodnocení značné úspory, které vyplývají především z:

- nižší investiční ceny výroby;
- nižšího množství energie pro vyhřívací pece;
- menší plochy výroby;
- menšího počtu pracovníků;
- menšího poškození hotových výrobků při přepravě a montáži;
- menšího znečištění prostředí;
- nepotřebnosti zpracovávat odpady;
- odstranění zmetků;
- možnosti širokého uplatnění automatizace.

Výsledkem je, že 50 μm tlustý povlak z prášku se cenově rovná 30 μm povlaku z mokrého procesu.

Protože však obvykle nic není zadarmo, existují při technologii práškových povlaků i jisté nevýhody a těžkosti, které je třeba si uvědomit:

- pro práškové povlaky je nezbytné speciální nanášecí zařízení, příp. speciální komory a zařízení k recyklaci prášků;
- změna barev je pomalejší ve srovnání s kapalnými laky;
- prášky různých barev nelze smíchávat, aby se vytvořil jistý odstín jako u kapalných lakov;
- proces vyžaduje zaškolení pracovníků.

Tempo růstu povrchových úprav práškovými povlaky několikanásobně převyšuje celkový růst průmyslu. Oblasti užití práškových povlaků jsou rozmanité a stále se rozšiřují. Jmenujme alespoň některé z nich: domácí spotřebiče, prodejní automaty, trubkový, nemocniční, kancelářský, zahradní a kempinkový nábytek, kancelářské zařízení (včetně výpočetní techniky, psacích a rozmnožovacích strojů i plnicích per) kovové hračky, náradí, dílnské a laboratorní zařízení, osvětlovací tělesa, průmyslové stroje, plynové láhve, mlékárenské zařízení, skříně

vzduchových kompresorů, kabiny traktorů, zemědělských strojů a nákladních aut, rámy nákladních aut, jízdních kol a motocyklů, vnější i vnitřní příslušenství aut (nárazníky, okenní rámy, dveřní klinky, zrcátka, tlumiče, brzdové části atd.), svodnice, lešení, výztužné pruty do železobetonu, oplocení, dveřní rámy, radiátory, klimatizace, fasádní panely, trouby, venkovní transformátory, chladírny.

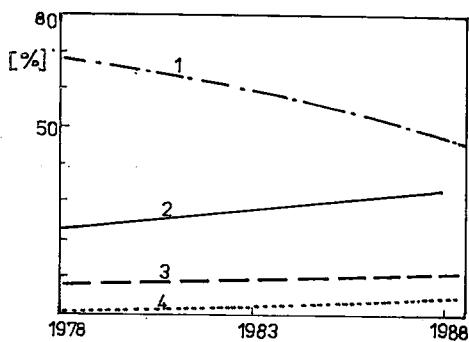
V západoevropských zemích [1] z celkového množství spotřebovaného prášku (kolem 50 000 tun v r. 1983 a asi 68 000 tun v r. 1985) se v průměru využilo nejvíce pro kovový nábytek a výrobky z plechu a drátu (asi 30 %), dále pro stavební průmysl (asi 20 %), automobilový průmysl (asi 20 %). Asi 10 % prášku se spotřebovalo na zařízení pro domácnosti a obchody, asi 9 % pro ochranu těžkých výrobků (trub, průmyslových konstrukcí), asi 5 % pro strojírenství a zbytek pro ostatní účely. Mezi jednotlivými zeměmi jsou značné rozdíly v oblastech využití, dané zejména místními průmyslovými podmínkami. Tak např. Holandsko spotřebovalo nejvíce (41 %) prášků ve stavebním průmyslu (okenní rámy, panely), Belgie využívá velké množství prášků pro ochranu výztuže do betonu (podobně jako USA) [2]. Rovněž ve Španělsku, NSR a Švýcarsku převažuje užití ve stavebním průmyslu (26 %, 26 %, 41 %). V Itálii se využívá více než 24 % v automobilovém průmyslu (např. celý nový Fiat 126), podobně jako v Japonsku (základní nátěr celého vozu a vnější povrch některých částí např. u Hondy) a v NSR (základní nátěr vnějšího i vnitřního povrchu např. u Volkswagenu). V Rakousku, podobně jako v Dánsku, Holandsku a Anglii se ve značném rozsahu práškovým povlakem opatřují disky kol, kabiny traktorů a dále stěnové a stropní panely a jiné kovové konstrukce v nemocnicích pro vynikající odolnost proti alkoholu, aldehydům, chlorovaným derivátům, fenolům a dezinfekčním detergentům. V NSR je rozšířena ochrana radiátorů všech velikostí a také dekorativní matové povlaky lahví (např. Remy Martin), dříve vyráběné leptáním nebo pískováním. Aplikace práškového povlaku na rámy motocyklů v Anglii (Triumph) umožnila zvýšení životnosti v kombinovaných podmínkách namáhání nejméně 10X při značném snížení ceny.

Prášky

Účinná aplikace prášku elektrostatickým namášením závisí zejména na dosažení jeho dostatečné jemnosti (průměr asi pod 100 μm , distribuci velikostí (která má být poměrně úzká) a vyloučení velmi jemných zrn ($\leq 1 \mu\text{m}$, která nelze nabít). Termoplasty jsou vesměs houzevnaté materiály a je obtížné je rozmělit bez speciálních zařízení (např. s využitím kryogenických teplot). Proto je k dispozici málo termoplastů pro elektrostatické nanášení. Nejvýznamnější jsou PA (v Evropě PA 11 a 12, v USA i PA 13) a polyester kyseliny tereftalové (užívaný nejvíce v USA). Nevýhodou je, že podklad je nezbytné opatřit základním nátěrem, aby se dosáhlo dostatečné adheze. Elektrostaticky lze

nanášet i další vysoce specializované termoplasty, jako PVDF, FEP a PPS, vyznačující se vysokou chemickou odolností i za vysokých teplot. Většina prášků pro elektrostatické nanášení je z termoreaktivních pryskyřic, které jsou v nezesířovaném stavu křehké a dají se tedy lehce rozmělnit, avšak poskytují extrémně houževnatý materiál po roztažení na povrchu předmětu a vytvření (zesířování).

I když dosud převládají epoxidové prášky, roste rychle produkce prášků i z jiných pryskyřic (obr. 2) [1]. To spolu s vývojem dalších alternativ povrchů (nízkolesklé, matové, kladívkové, čeršinkové, metalizované a bezbarvé) pokrývá široký rozsah požadavků uživatelů a umožňuje aplikaci práškových povlaků do dalších oblastí [3].



Obr. 2 — Vývoj výroby termoreaktivních prášků [1]
1 — epoxidy; 2 — polyestery; 3 — polyuretany; 4 — polyakrylaty

Epoxidy

Poskytují extrémně houževnaté povrchy; bod měknutí je dostatečně vysoký, takže prášek nehrduje při obvyklých teplotách. Při teplotě nad 150 °C vzniká nízkoviskózní tavenina, s dobrým rozlivem a smáčením podkladu, což přispívá k výborné adhezi těchto materiálů k různým podkladům. Pryskařice lze sítovat aminy, případně anhydrydy. Oba systémy je možno katalyzovat, aby se doba vytváření zkrátila. Chemická stabilita systému při pokojové teplotě zůstává vysoká a běžná skladovatelnost několik měsíců i roků (obvyklá garanční doba 1 rok). Kyselé anhydrydy se sice používají méně hlavně pro výrobní potříze, avšak konečné povrchy jsou vynikající, s vysokou tvrdostí a odolností proti zvýšeným teplotám.

Epoxidové metalizované povlaky konkuruje konvenčnímu chromování, kladívkové a čeršinkové povlaky, které lze vyrábět i metalizované, poskytují široké užití pro konstrukční a dekorativní aplikace (např. i se vzhledem antických kovů). Na trhu jsou nyní běžně i prášky pro tenké filmy, ideální pro povlaky velkých plochých předmětů. Při automatizované výrobě se dosahuje snížení ceny při tloušťce 30 µm až 40 %. Rovněž se dodávají prášky pro velmi stabilní tlusté povlaky (350 µm) s dobou vytváření 1,5–2 min při 190–230 °C, které mají hlavní využití pro povlaky trub [4].

Epoxidové povlaky mají nižší odolnost proti

UV záření, provázenou ztrátou lesku vlivem křídování a menší odolnost proti zvýšeným teplotám, provázenou tendencí k tmavnutí. To vedlo k vývoji jiných materiálů.

Jsou vhodné především pro mechanicky namáhané interiérové aplikace a z exteriérových aplikací tam, kde jsou chráněny před UV zářením.

Polyestery

Prvě polyestery, zavedené asi v r. 1969, uvolňovaly kondenzační produkty, způsobující povrchovitost povlaků, zejména při tloušťkách pod 75 µm. Tento problém vyřešilo použití nových vytvářovacích činidel. Polyestery mají výbornou odolnost proti stárnutí, zlepšená tepelná odolnost umožňuje jejich použití i např. pro boční povrchy sporáků, se značně zlepšeným leskem proti obvyklému smaltu.

Polyesterové pryskařice mají koncové skupiny buď hydroxylové nebo karboxylové. Polyestery končené hydroxylem mohou reagovat s kyselým anhydrydem k vytvoření povlaků s dobrým vzhledem a výbornými mechanickými vlastnostmi. Karboxylem končené polyestery mohou reagovat s epoxidovými skupinami a vytvořit zesířovaný kopolymer. Nejobvyklejším tvrdidlem je triglycidylizokyanurát, který zajišťuje povlaky s výbornou odolností proti vnější atmosféře a teplu.

Ačkoliv jsou s polyesterovými pryskařicemi možné i metalizované a strukturální povlaky, užívají se většinou jen ve formě lesklých povlaků. V metalizovaných povlacích kovová složka rychle tmavne a povlak ztrácí svůj lesk. V čeršinkových povlacích může v místech s tenkou vrstvou penetrovat vnější prostředí k podkladu a povlak porušit. Polyesterové prášky jsou dražší než epoxidové a některé vyžadují vyšší teplotu vytváření. Používají se pro nábytek a povlaky kovů pro exteriér (dveře, okna, fasády), zemědělské stroje a traktory, venkovní části aut, domácí spotřebiče, polní kuchyně ap.

Polyuretanové

Reakcí hydroxylem končených polyesterů s izokyanáty se vytvoří polyuretanový povlak; izokyanát je modifikován kaprolaktamem, který se při zvýšené teplotě rozštěpí a umožní průběh reakce. Polyuretanové povlaky mají vysoký lesk při nižší tloušťce povlaku vzhledem k lepšímu toku taveniny. Nevýhodou je, že kaprolaktam je při teplotě sítování prchavý; tím se ho část při využívání odpaří, může kondenzovat na chladnějších površích sušárny a odtéká do odšávání. PUR prášky se používají ve stavebnictví (dveřní a okenní rámy, fasádní panely), pro zemědělské stroje, traktory a automobilové díly.

Epoxy-polyestery

Polyestery končené karboxylem lze kombinovat s epoxidovými pryskařicemi; vytváří se tak modifikovaný systém. Tyto systémy se rychle rozšiřují, neboť dávají výborný lesk, velmi dobré mechanické vlastnosti a odolnost proti vysokému tlaku.

kým teplotám. Ve srovnání s epoxidy však vyzkoušej jen malé zlepšení odolnosti proti stárnutí ve venkovních podmínkách. Používají se pro nábytek a povrchy kovů v interiéru, základní povlaky aut, na svítidla a strojní panely, topení a klimatizace, domácí spotřebiče, strojírenské výrobky a kancelářské stroje.

Polyakrylátové

V nedávné minulosti se podařilo připravit prášky, které se vyrovnaní nátěrovým polyakrylátovým systémům s jejich schopností odolávat UV záření. Polyakrylátové prášky dávají povlaky s pěkným vzhledem; mechanické vlastnosti však obyčejně nedosahují vlastnosti epoxidových povlaků. Nevýhodou je také nemísetelnost polyakrylátů s jinými prášky; směs může vytvářet puchýře, zatímco např. směs dvou rozdílných epoxidových prášků může způsobit nanejvýš ztrátu lesku. Nemísetelnost je takového druhu, že je nemožné polyakrylátové prášky užít ve stejném zařízení, které se užívá i pro jiné prášky. Kromě toho je také stabilita polyakrylátových prášků výrazně nižší než ostatních druhů. Zatím tyto poměrně drahé prášky slouží pouze pro speciální použití, např. pro vrchní povlaky aut, domácí spotřebiče, zemědělské stroje, traktory ap.

Epoxy-fenolické prášky

Rozpouštědlové epoxy-fenolické pryskyřice mají výborné mechanické a chemické vlastnosti a široce se používají k ochraně vnitřku přepravních nádob. Nyní jsou k dispozici analogické práškové systémy s podobnými vlastnostmi, používané s výhodou např. pro chemicky odolné povlaky vnitřku sudů. Základní vlastnosti těchto povlaků lze měnit podle poměru obou pryskyřic — vysoký obsah epoxidu dává lepší mechanické vlastnosti, zatímco vyšší obsah fenolické pryskyřice zlepší odolnost proti rozpouštědlům. Problémy zůstávají zatím s výrobou povlaků velmi malé tloušťky pro vnitřní povlak plechovek.

Podmínky vytvrzování prášků

Přestože teplota a doba vytvrzování jsou dosti rozdílné pro různé prášky dodávané různými výrobci, jsou průměrné informativní hodnoty uvedeny v tabulce (hodnoty platí pro kovový plech 1 mm tlustý). Pro tlustší díly je třeba dobu vytvrzování prodloužit tak, aby uvedené doby odpovídaly teplotě kovu, nikoliv prostředí.) Hustota prášků (podle druhu barviva) se pohybuje mezi 1,3 až 1,7 g · cm⁻³. Spotřeba prášku (při průměrné hustotě 1,5 g · cm⁻³) pro povlak tloušťky 40–80 μm je 60–120 g · cm⁻².

Faktory ovlivňující volbu prášků

Jedním z nejdůležitějších faktorů volby prášku je přirozeně cena. Je však třeba uvažovat vždy celkovou cenu povlaku, neboť někdy u dražšího prášku vzhledem k lepšímu toku taveniny a lepšímu pokrytí stačí nižší tloušťka povlaku. Stejně je třeba uvážlivě volit prášek s ohledem na konečné požadavky povlaku, neboť cena prášku rychle stoupá s rostoucími požadavky na dekorativní vzhled nebo exteriérovou trvanlivost.

K rozhodnutí o volbě prášku je ovšem třeba dobře definovat žádané vlastnosti vytvrzeného povlaku i výrobní podmínky.

Výrobní postupy

Při nanášení je třeba zabezpečit dva základní kroky: prášek elektricky nabít a pak ho dopravit na povrch upravovaného předmětu [5]. Toho se dosahuje obvykle buď stříkací pistoli nebo fluidním ložem.

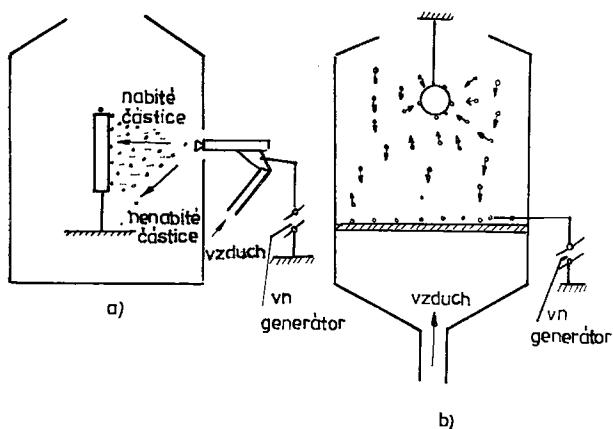
Do hlavy pistole se prášek obyčejně dopravuje pneumaticky a zde se rovnoměrně rozptyluje. Prášková disperze se nabíjí blízko ústí nebo přímo v ústí trysky. Konvenční systémy se spoléhaly na jednu silnou elektrodu, spojenou se zdrojem vysokého napětí (80–100 kV), přičemž znaménko tohoto potenciálu napětí je obvykle negativní vzhledem k zemi. Snahy řešit nedostatečně vysokou účinnost nabítí částic zvýšením napětí a tím zvětšením nabíjecího proudu nevedly k cíli a obvykle tím vznikl horší povlak. U nejlepších pistolových systémů se dosahovala účinnost nanášení 60%; tento údaj však může platit pouze na počátku procesu. Jakmile dojde k zpětné ionizaci na předmětu [6], účinnost nabíjení a tím i účinnost nanášení značně klesne [7]. To značně komplikuje situaci zejména v případech, kdy se vyžaduje častá změna barvy, neboť i s recyklizací zůstává značná část prášku na stěnách komory.

Ve fluidním loži je proces téměř stejný s výjimkou, že disperze prášku se vytváří teprve v prostoru komory, kterým upravovaný předmět prochází. Namísto jednobodových elektrod se obvykle používají systémy jemných drátků, a proto nabíjecí proudy jsou obvykle vyšší než v pistolovém systému. Protože je nabíjecímu procesu trvale vystaveno omezené množství prášku, je účinnost nabíjení obvykle vyšší než u konvenčních pistolí. Fluidní lože také mnohdy

Druh prášku	Teplota (°C)	Doba vytvrzování (min)
Standardní epoxidový	180	10–12
Rychle tvrdnoucí epoxidový	180	5
Pomalu tvrdnoucí	130	15–20
Epoxidový pro tenké povlaky	180	5–10
Epoxidový pro tlusté povlaky	180–230*)	1,5–5
Polyester-epoxidový	180	10
Polyester-epoxidový pro nízké teploty vytvrzování	140–160	10
Standardní polyesterový	200	8–10
Matový černý polyesterový	210	10
Polyesterový pro nízké teploty vytvrzování	140–160	10
Polyuretanový rychle tvrdnoucí	190–200	10–15
Polyakrylátový	200	15–20

*) s předehřátím předmětu.

dává výrazně větší tloušťky povlaku. Obr. 3 schematicky ilustruje oba systémy.



Obr. 3 — Systémy nabíjení prášku
a — konvenční pistole; b — konvenční fluidní lože

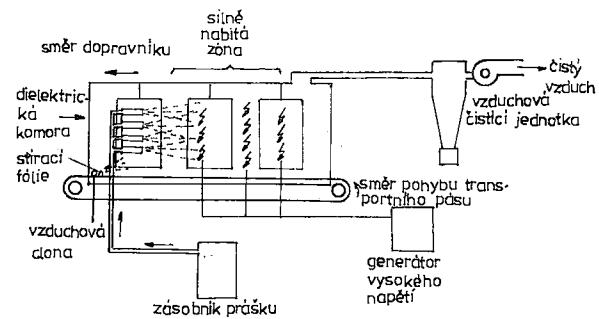
Velmi obtížné je přesně a plynule dopravovat určité množství prášku potrubím různé délky; protože vysoká účinnost nanášení vyžaduje přesný přísun materiálu, nesmí být ani tento problém přehlédnut.

Další problémy, spojené s nanášením prášku, přináší zejména v konvenčních pistolových systémech díl sám a komora, ve které je umístěn. Především je třeba, aby předmět byl při nanášení dobře uzemněn. Obvykle je uzemnění zajištěno prostřednictvím kovových zavěšů, spojených se zemí přes dopravníkový systém. Po delší době nanášení se však závesy pokryjí vrstvou vytvrzeného prášku, což vyvolává jiskření mezi předmětem a dopravníkovou kolejí a tím vedle částečné redukce potenciálu na předmětu i nebezpečí výbuchu. Vedle toho existuje u stříkacích komor vždy problém s udržováním čistých stěn a podlahy, a to i v případě, je-li zabezpečen kontrolovaný tok vzduchu a recirkulace.

Účinnost nanášení s pistolovým systémem se zlepší zařazením několika nabíjecích elektrod v tzv. tunelovém typu stříkací komory, navržené speciálně pro úpravu určitého předmětu.

Konvenční pistole jsou navrženy pro menší průchod prášku; nabité rozptýlený prášek prochází tunelem v proudu přídavného vzduchu proti procházejícím předmětům. Po stranách tunelu jsou umístěny přídavné elektrody, které dodatečně nabíjejí částice prášku, nenabité v hlavách pistoli. Po podlaze se pohybuje proti směru proudění vzduchu izolační pás, z něhož se částice prášku opět dostávají do proudu vzduchu (obr. 4). Předměty jsou vystaveny rozptýlenému prášku poměrně dlouho a účinnost, tj. poměr celkového náboje k hmotě rozptýleného prášku, je podstatně větší; tím se běžně zvýší účinnost nástríku na hodnotu vyšší než 90 %, takže není ani zapotřebí složitého recirkulačního zařízení. Je vhodné, aby tunel byl vyroben z izolačního materiálu, aby se usazování prášku v důsledku akumulace náboje na stěnách minimalizovalo, případně aby prášek byl odpuzován. Přitom však maximální měrný vnitřní od-

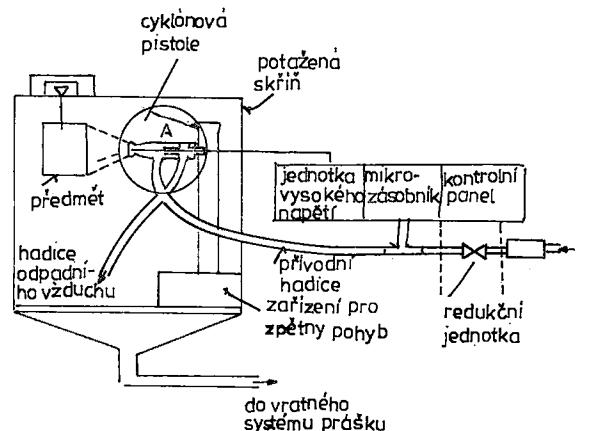
por materiálu tunelu by měl být pod $10^{10} \Omega \cdot \text{m}$, aby se zabránilo vzniku nadměrného náboje a nebezpečného elektrického výboje v komoře.



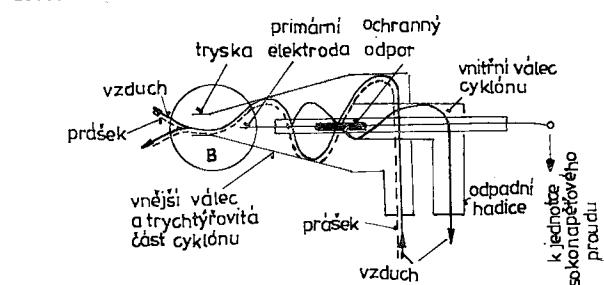
Obr. 4 — Schéma typického stříkacího tunelu [5]

Zcela bezpečný systém je fluidní lože, upravené tak, že napájecí elektrody jsou uloženy pod porézní deskou, kterou prochází korónou ionizovaný vzduch, než přijde do kontaktu s fluidním práškem.

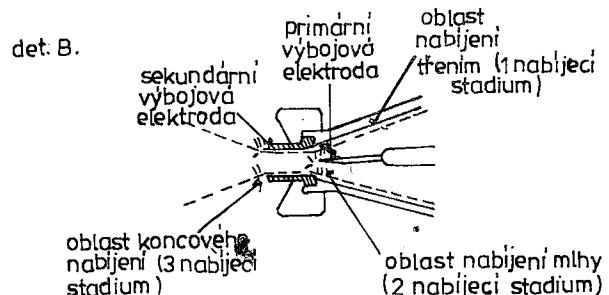
Jiný hybridní systém je uspořádán tak, že elektrody, mezi než je vháněn prášek, jsou



det. A.



det. B.

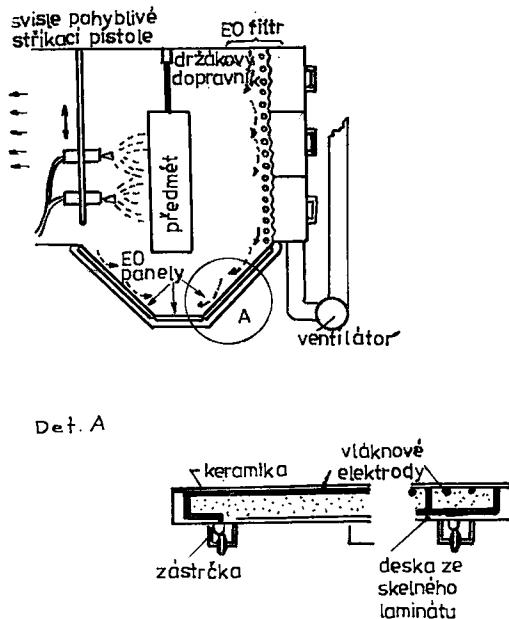


Obr. 5 — Schéma systému s cyklónovou pistole [5]

umístěny v určitých úhlech, takže se zabrání navrstvovacím efektům, častým při konvenčním uspořádání fluidního lože.

Některé nové pistole nabíjejí částice prášku nejen v trysce, ale též v zásobníku, a mají vyšší účinnost. Nejnovější pistolový systém vyvinutý v Japonsku (Sankyo Dengyo) využívá trojnásobného nabíjení, přičemž zásobník je řešen ve tvaru minicyklonu (obr. 5), do něhož se tangenciálně přivádí vzduch a prášek. To zajišťuje, že vysoký podíl prášku přichází do styku s vnitřním povrchem zásobníku a nabíjí se třením. Druhý kruhový nabíjecí systém je umístěn v trysce pistole a třetí pak na výstupu z trysky. Pistole se dodávají s volitelným materiélem zásobníku i trubek pro dopravu prášku a v dvou velikostech (250 g/min a 500 g/min).

Jiný nový systém, vzniklý rovněž v Japonsku (University of Tokyo), je princip tzv. elektrické opony (obr. 6) [8]. Je to v zásadě elektrická metoda zabraňující kontaktu prášku se stěnami komory pomocí speciálních panelů. Tato metoda je zvláště užitečná, požadují-li se rychlé změny barvy. S výhodou byl tento systém použit pro nástřik lahviček, přičemž panely sloužily především k tomu, aby rozptýlený prášek byl soustředěn do té oblasti komory, kterou láhev procházejí.



Obr. 6 — Konstrukce stříkací komory s elektrickou opou (EO) [8]

Firmy Gema-Galen (Švýcarsko) a Wagner (V. Británie) vyvinuly nedávno zařízení, které vyrábí vysokonapěťový proud přímo ve stříkací pistoli. Tím odpadají ztráty a nebezpečné a neohbezne kabely. S přiblížováním k negativně nabitému předmětu se automaticky snižuje napětí až na nulu při dotyku, čímž se zcela zabraňuje vzniku jiskry [9].

Kombinace dielektrického tunelu s E. G. D. (electrogasdynamics) ionizátory vháněného vzduchu namísto s pistolemi poskytuje již 95 až 98 % využití prášku a umožňuje velmi rychlou výměnu barvy [10].

Nejmodernější procesy nanášení prášku kombinují pomocí robotů nanášení a vytváření povlaku přes indukční ohřívací cívku, což šetří čas, energii a prostoru [11].

Zcela nový proces představují povlaky z prášku nanášené ve vodě. Částice prášku jsou suspendovány ve vodě a do této suspenze se ponori předmět, který je pak pod vlivem elektrického potenciálu. Tím se překonává řada potíží s aplikací prášku. Ve srovnání s ponorováním do lakov se dosáhne při vyšší tloušťce povlaku současně vyšší odolnost proti korozi a odpadkové problémy s ochranou životního prostředí. Tento proces se začal používat v NSR (fa Duerr Anlagenbau) pro nátěry karosérií aut a kabin nákladních vozů [11].

Problémy se změnou barev vedly k vývoji různých doplňkových zařízení. Např. fa Eisenmann Verfahrenstechnik (NSR) vyvinula dvojici kompletních filtračních prvků po dvě barvy. Při změně prášku se druhý filtr prostě otočí dovnitř a bez dalších úprav je celé recirkulační zařízení připraveno na další provoz [11].

Rozšiřují se též systémy, ve kterých se náboj prášku získává třením (např. systém Intec Maschinenbau, NSR). Třením lze však nabít pouze některé prášky, jako epoxidový, polyakrylálový, polyuretanový, polyamidový a částečně PVC. Epoxy-polyesterový prášek nelze tímto systémem nabít vůbec. Třením prášku v ionizovaném kanálku se mění elektrické podmínky bez vysokého napětí; částice s nedostatkem elektronů mají pozitivní, s přebytkem elektronů negativní náboj. Nevzniká žádný potenciál mezi pistoli a předmětem, žádné pole a silokřivky, mrak prachu může projít Faradyovou klecí a poskytuje rovnoměrnou tloušťku povlaku na všech stranách předmětu. Triboelektricky nabité částice prášku reagují jako magnet, ukládají se plošně na předmět a tvoří hladký povrch, neboť nevznikají výboje mezi částicemi a disturbance na povrchu vrstvy. Protože v celém procesu nemůže vzniknout žádná jiskra, lze bezpečně pokrývat i velké předměty, např. nádrže [11]. U některých těchto systémů však vznikají problémy s kontrolou množství prášku vycházejícího z pistole.

Průběžně jsou vyvíjena další zlepšení stříkacích pistolí, s možností měnit intenzitu nanášení prášku, recirkulačních zařízení s dokonalým promísením vratného a nového prášku a zajištěním granulometrického složení, automatických hasicích zařízení atd. Zdá se, že vývoj postupuje k nízkonapěťovým nabíjecím jednotkám (řádu 10 V), které odstraní řadu dosavadních potíží a dále významně zlevní cenu povrchové úpravy.

Hygiena a bezpečnost

Přestože povlaky z prášku představují jeden z nejbezpečnějších a nejčistších způsobů povrchových úprav, je třeba pamatovat na možná nebezpečí při práci s jemným prachem. Především je nutné zajistit, aby se v celém procesu zabránilo úniku prachu do pracovního prostředí (nebezpečí vdechování), a dále vhodnými úpravami

eliminovat nebezpečí výbuchu v nanášecí komoře.

Předběžná úprava povrchu

Před nanášením je třeba z povrchu předmětu odstranit všechny nečistoty (mechanicky, rozpouštědly, emulgátory, alkáliemi nebo kyselinami). Prášek je pak možno nanášet přímo na očištěný povrch [12]. Vyšší kvalitu a trvanlivost povlaku zajistí vhodná předběžná úprava. Pokud se použijí některé procesy s vodou, je nezbytné zajistit bezprostřední a úplné vysušení povrchu před další operací (150°C , ~7 min). Před nanášením prášku je vhodné povrch odplynit ohřevem na 210°C 20 min.

Po předběžné úpravě je třeba, zejména u kovových povrchů, nanášet prášek co nejdříve, aby se zabránilo znečištění prachem, korozními produkty atd. Upravené předměty se smějí brát do rukou jen v čistých bavlněných nebo plastových rukavicích.

Konverzní úprava

Pod povlak se obvykle používá k zvýšení korozní ochrany konverzní úprava: fosfátováním nebo chromátováním.

Při fosfátování se aplikují zinkové nebo jiné kovové fosfáty, pro středně tlustou ochranou vrstvu v množství $4,5\text{--}7,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$ upraveného povrchu. Pro ochranu železných předmětů jsou nejčastější povlaky fosforečnanu zinečnatého, které mohou být modifikovány vápníkem k zjemnění velikosti krystalů.

Jestliže se požaduje především vysoká adheze povlaků, je třeba volit tenčí ochrannou vrstvu, v rozsahu $1,5\text{--}4,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$ povrchu. Ochrany fosforečnanem zinečnatým (zvlášť je-li s vysokým obsahem vápníku) lze použít i k ochraně zinkových povrchů, pro hliníkové povrchy je nevhodná. Stříkaný fosforečnan zinečnatý je vhodný zejména jde-li o kombinaci kovů. Zvlášť tenký nekrystalický povlak, obsahující fosfát a oxidové složky kovového podkladu v rozsahu $0,2\text{--}1,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ povrchu, lze dosáhnout z amorfního fosfátového roztoku. Tyto povlaky jsou velmi tenké ($0,2\text{--}0,4 \mu\text{m}$) a zajišťují proto vynikající adhezi práškového povlaku; korozní odolnost kovového povrchu však je jen málo zvýšena. Lze také použít fosforečnan železitý, které lze kombinovat v jednom procesu s odmašťováním a u něhož odpadá čištění odpadů. Korozní odolnost však je, jak bezpečně ukázaly rozsáhlé zkoušky fy Ford, nižší než při aplikaci fosforečnanu zinečnatého.

Chromátování se používá především pro neželezné kovy a galvanizovanou ocel. Povlaky jsou po nánosu gelovité a lehce poškoditelné, prudké sušení nad 90°C může způsobit mikrotrhliny a ztrátu korozní ochrany. Výhodné jsou (např. pro PE povlaky) spojené chromáto-fosfátové úpravy. Nevýhodou je nezbytnost chemické úpravy roztoku i oplachovací vody před vyuštěním do kanalizace.

Jsou-li díly příliš velké nebo výroba příliš ma-

lá, lze použít leptací úpravu podkladu. Povrch musí být pečlivě očištěn. Pak se nanese jedno- a dvoustupňový nebo dvoustupňový leptací základní nátěr, který je třeba volit tak, aby byla zajištěna snášenlivost s práškovým povlakem. Výhodou je zlepšená ochrana na ostrých hranách.

Omývání

Omývání je velmi důležité v celém procesu předběžné úpravy. Ke konečnému omytí by měla být vždy použita demineralizovaná voda nebo voda s přísadami snižujícími tvrdost vody. Vodu v omývacích lázních je též třeba pravidelně vyměňovat.

Závěr

Nároky na korozní ochranu, celkovou kvalitu a vzhled výrobku stále rostou. Elektrostaticky nanášené práškové povlaky přinášejí v tomto směru výrazný pokrok.

Byly stručně ukázány hlavní zásady správného užití práškové technologie a zdůrazněna nezbytnost důsledné kontroly všech kroků (předběžné úpravy, teploty pece, vytvrzení, tloušťky filmu atd.) k dosažení optimálního účinku.

Univerzální návod pro práškovou povrchovou úpravu však neexistuje. Návrh výrobní linky i technologie je třeba řešit pro každý konkrétní případ zvlášť a nelze očekávat, že jedno zařízení a technologie mohou být se stejnou účinností a ekonomií užity univerzálně. K seznámení s technologií je vhodné zřídit nejdříve malou ověřovací výrobu s ruční obsluhou a teprve potom, prostřednictvím nezávislé inženýringové organizace navrhnut a realizovat automatizovanou linku na žádanou produkci. Řada zkušeností potvrdila oprávněnost takového postupu. Jako negativní příklad je možno uvést fy Gestetner [13] (největší světový výrobce rozmnožovacích strojů), která zavedla práškovou úpravu všech dílů (asi 150 druhů z tří různých kovů, od hlaviček šroubů až po kryty přístrojů s rozlohou $65 \times 65 \times 10 \text{ cm}$, a množství 36 000 dílců týdně) bez náležité přípravy a důsledného uvážení všech faktorů; zabralo jí půl roku intenzivního laborování, než nový postup začal být efektivní. Pozitivní příklad dala fa Triumph [14]. Promyšlený návrh linky pro povrchovou úpravu 300 motocyklových rámů týdně a důsledná příprava umožnily instalaci linky během 14denní dovolené a vyrovnaní ceny zařízení přímou úsporou v ceně barvy, práce a příspatků za noční směny již za první rok výroby.

Do budoucna lze očekávat rozšířování práškových povlaků stále rychleji k povrchové úpravě všech druhů materiálů (kovy, sklo, plasty, dřevo), což ostatně nezvratně potvrzuje dosavadní statistické údaje. Tento trend je logickým důsledkem potenciálních úspor energií, materiálu a práce a zlepšení životního prostředí při zvýšené kvalitě výrobků. Ani československý průmysl by neměl zanedbat tento zřejmý trend, když má reálné předpoklady pro výrobu kvalitních prášků.

Literatura

1. VENLET, C.: The European scene. In: Proc. progress with powder. Brighton 1979, s. 19.
2. ASTM Standard A 775-81.
3. ASHER, A. M.: Current trends in powder development. In: Proc. progress with powder. Brighton 1979, s. 78.
4. Croda Paints Ltd., Harefield; Crodalux powder coatings. 1984.
5. HUGHES, J. F.: Current trends in electrostatic application equipment. In: Proc. progress with powder, Brighton 1979, s. 68.
6. HUGHES, J. F. — TING, Y S.: The influence of ions on back-inionisation in powder coating phenomena. In: Proc. 3rd international congress on static electricity. Grenoble 1977, s. 115.
7. SINGH, S. — BRIGHT, A. W.: A study of electrostatic deposition of surface films. In: Proc. IEEE/IAS annual meeting, Toronto 1978, s. 105.
8. MASUDA, S. aj.: Electric curtain spray booth for powder coating, In: Proc. IEEE/IAS annual meeting, Los Angeles 1977, s. 887.
9. WAGNER, H.: The electrostatic concept with the optimal changing system. Everspray Ltd., Banbury, 1984.
10. COURDINE, M. C.: Electrogasdynamics for safe application of water and powder systems. In: Proc. S. M. E. international tool and manufacturing exposition and engineering conference. London 1974, s. 268.
11. BENNINGHOFF, H., Ind. Product. Eng., 8, 1984, č. 3, s. 79.
12. BRIDGER, R. D. E. L.: Pretreatments for powder coating. In: Proc. progress with powder. Brighton 1979, s. 12.
13. HULL, P.: Powder for business equipment. In: Proc. progress with powder, Brighton 1979, s. 6..
14. NELSON, J. R.: Powder for motorcycles. In: Proc. progress with powder. Brighton 1979, s. 51.

STUDIUM DOB SETRVÁNÍ PŘI VYTLAČOVÁNÍ POLYPROPYLENU

JIŘÍ STRATIL, PETR SÁHA, PETR HAMPL, ŠÁRKA ROZMÁNKOVÁ, STANISLAV ZABADAL [VUT, fakulta technologická, Gottwaldov]

(Redakci došlo: 1. 12. 1986; lektor: ing. Otakar Bartoš, CSc.)

V příspěvku jsou navrženy nové možnosti výpočtu dob setrvání polymerních částic ve vytlačovacím stroji, které vyházejí z charakteru toku polymeru v přechodovém a výstupním pásu šneku. K ověření výpočtů byly použity magnetické stopovací látky přidávané k polymeru.

Úvod

V praxi se s problematikou dob setrvání při vytlačování obvykle setkáváme při přechodu na jiný barevný odstín vytlačovaného polymeru. Zde můžeme pozorovat postupnou barevnou změnu extrudátu, probíhající až překvapivě dlouhou dobu. Z tohoto příkladu je zřejmé, že polymerní částice jsou ve vytlačovacím stroji vystaveny časově nerovnoměrnému působení pracovních podmínek. Objasnění přičin nerovnoměrné dopravy polymeru vede k studiu procesů ve vytlačovacím stroji, zejména pak k studiu tokových drah a rychlostních poměrů ve šnekovém kanále.

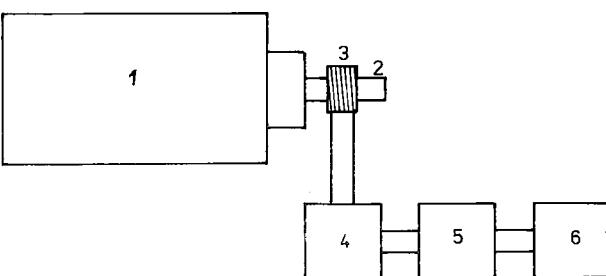
Dosavadní stav výzkumu dob setrvání

Studium dob setrvání při vytlačovacím procesu je většinou zaměřeno na experimentální výzkum. Teoretické odvození dob setrvání předpokládá znalost dopravních drah polymerních částic v kanále šneku, což v reálném procesu bývá obtížně zjistitelné. Značné uplatnění proto v praxi nachází poloempirické modely nebo modely se zjednodušujícími předpoklady [1].

Experimentální zjištování dob setrvání je založeno na využití stopovacích látok, které se ke zpracovávanému polymeru přidávají. Nejčastěji se přidává malé množství barviva a na výstupu se sledují změny jeho koncentrace v závislosti na čase [1, 2]. Jako další se v literatuře uvádějí přídavky mikrobalónků [1], u kterých se sledují hmotnostní změny extrudátu v čase. U těchto experimentů byly zjištěny značné rozdíly dob setrvání v závislosti na velikosti mikrobalónků. Zajímavé výsledky dává použití kryštalků $NaCl$ [3] a izotopového MnO_2 [4]. U posledně uvedeného se využívá radioaktivních vlastností MnO_2 . Určitou nevýhodou je však značná náročnost na experimentální práci.

Použité metody, zařízení a materiály

Pro experimentální zjištování dob setrvání jsme vyvinuli elektromagnetickou rezonanční metodu, která využívá specifické vlastnosti stopovací látky F_2O_3 . Použili jsme γ -kysličník určený k výrobě magnetofonových pásků, který byl do polymeru vmichán před vlastním experimentem. Při experimentálním měření jsme vytlačovací stroj zásobovali čistým polymerem do ustálení podmínek vytlačování. Pak jsme vytlačovací stroj kontinuálně zásobovali polymerem se stopující látkou. Přechod na polymer s magnetickou přísadou byl proveden tak, aby bylo zajištěno v prvním závitu šneku ostré rozhraní mezi čistým a magneticky upraveným polymerem. Hlava vytlačovacího stroje byla doplněna skleněnou hubicí o délce 100 mm a průměru 8 mm, na kterou byla upevněna cívka připojená k měřicímu oscilátoru. Kmitočet tohoto oscilátoru byl ve směšovači srovnáván s kmitočtem referenčním. Vznikal tak rozdílový kmitočet, jehož frekvence byla úměrná koncentraci stopovacího feromagnetika v měřeném objemu. Sestavení měřicí aparatury je na obr. 1.



Obr. 1 — Schéma měřicí aparatury
1 — vytlačovací stroj; 2 — skleněná hubice; 3 — měřicí cívka; 4 — oscilátor; 5 — vyhodnocovací jednotka; 6 — záZNAMOVÉ zařízení