

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до лабораторної роботи

«Визначення густини лакофарбових покриттів»

з навчальної дисципліни
«Фізико-хімія формування полімерних покриттів»

для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»
спеціалізації 161.08 «Технологія лакофарбових матеріалів
та полімерних покриттів»

Харків
НТУ «ХПІ»
2018

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до лабораторної роботи

«Визначення густини лакофарбових покриттів»

з навчальної дисципліни
«Фізико-хімія формування полімерних покриттів»

для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»
спеціалізації 161.08 «Технологія лакофарбових матеріалів
та полімерних покриттів»

Затверджено
редакційно-видавничою
радою університету
протокол № 3 від 10.10.2018 р.

Харків
НТУ «ХПІ»
2018

Методичні вказівки до лабораторної роботи «Визначення густини лакофарбових покриттів» з навчальної дисципліни «Фізико-хімія формування полімерних покриттів» для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації 161.08 «Технологія лакофарбових матеріалів та полімерних покриттів» / Уклад. Корягін А. Г., Нескорожена Г. Д., Циганков О. В., Крамаренко В. Ю. – Харків: НТУ «ХПІ». – 28 с.

Укладачі А. Г. Корягін,
Г. Д. Нескорожена,
О. В. Циганков
В. Ю. Крамаренко

Рецензент Посохов Є. О.

Кафедра органічної хімії, біохімії, лакофарбових матеріалів та покриттів

ВСТУП

Лабораторна робота «Визначення густини лакофарбових покриттів» виконується студентами у межах навчальних дисциплін «Фізико-хімія формування полімерних покриттів», «Хімія та технологія лакофарбових покриттів, проектування виробництв їх одержання», «Сучасні підходи до контролю якості лакофарбової продукції», а також під час виконання науково-дослідних робіт.

Метою даної роботи є освоєння методів визначення густини лакофарбових покриттів (ЛФП) за процедурами, що використовуються під час метрологічного контролю якості лакофарбової продукції та у науково-дослідницькій практиці.

Значення густини ЛФП є важливою характеристикою, знання якої потрібно для проведення чисельних розрахунків та вирішення задач у технології їх одержання, а також під час контролю якості лакофарбових матеріалів (ЛФМ). До подібних задач відносяться: розрахунки витрат ЛФМ під час нанесення; визначення товщини ЛФП; розрахунки рівня наповнення композиційних матеріалів, тощо. Також, експериментально визначена густина ЛФП може використовуватись як перевіряльний показник щодо порівняння з розрахунковим значенням під час розробки рецептур та виготовлення ЛФМ.

1. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

У загальному випадку густина дорівнює відношенню маси речовини m до її об'єму V :

$$\rho = m / V. \quad (1)$$

На відміну від рідких матеріалів, для яких об'єм визначається геометричними параметрами ємності, в якій вони розташовуються, об'єм як

адгезованих покриттів, так і вільних плівок може бути розрахований простим множенням його площі S на товщину покриття δ_n , у разі відповідності покриття або вільної плівки формі паралелепіпеда (рис.1):

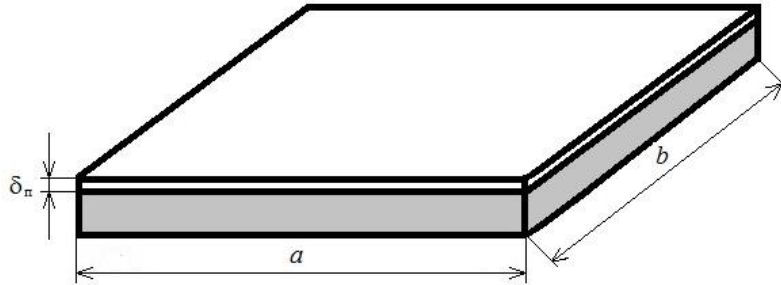


Рисунок 1 – Покриття товщиною δ_n на субстраті у вигляді паралелепіпеда

$$V = S \times \delta_n = a \times b \times \delta_n. \quad (2)$$

Таким чином, якщо відомі значення маси пофарбованої поверхні (субстрату) визначеної товщини та його маса з покриттям, товщина якого також визначена, розрахунок густини може бути здійснений за рівнянням (1).

Але на практиці існують об'єктивні труднощі щодо використання подібного розрахункового підходу. По-перше, товщина покриття не є абсолютно рівномірною і, внаслідок її відносно малих абсолютних значень, похибка визначення δ_n може бути досить високою. По-друге, поверхня субстрату завжди має певний мікро- та макрорел'єф [1], унаслідок чого реальна площа контакту ЛФМ із субстратом може суттєво відрізнятися від площі, визначеної за його розмірами. По-третє, поверхня ЛФП після його нанесення також завжди є неоднорідною і ця неоднорідність може залишатись у сформованому покритті у вигляді власного макрорел'єфу. Таким чином, представлення геометричної форми покриття у вигляді паралелепіпеда має певні припущення, що призвело до розробки низки методик експериментального визначення густини покриттів. Також, необхідно враховувати, що на практиці зустрічаються задачі, коли одержання зразка з чітко визначеними розмірами взагалі неможливе, наприклад, у разі досліджень старих адгезованих покриттів.

Базові принципи та практичні рекомендації щодо експериментального визначення густини із застосуванням пікнометрів та гідростатичних ваг представлені в літературі [2]. Опис та особливості стандартизованих методик визначення густини ЛФП наведені у [3-5]. Деякі експериментальні деталі та табличні значення, необхідні під час виконання лабораторної роботи, представлені у методичних вказівках [6].

Перед виконанням лабораторної роботи необхідно знати [1-5]:

- загальні положення, принципи та прийоми визначення густини твердих тіл;
- потенційні чинники, що можуть впливати на точність одержаних результатів;
- принципи, за якими здійснюється вибір найбільш придатного методу визначення густини.

Під час виконання лабораторної роботи необхідно вміти:

- готувати лакофарбові матеріали перед визначенням;
- готувати субстрати перед нанесенням лакофарбових матеріалів;
- здійснювати нанесення ЛФМ та забезпечувати правильне формування покриттів;
- одержувати зразки вільних плівок;
- правильно здійснювати кондиціювання зразків та пристосувань перед вимірюваннями;
- мати навички роботи з аналітичними вагами та лабораторним обладнанням.

Звіт лабораторної роботи повинен містити:

- 1) назву та мету роботи;
- 2) опис зразків із зазначенням способу їх готування та методу попереднього кондиціювання;
- 3) опис методу (методів) визначення;
- 4) значення температури, за якої відбувалися випробування та її коливання під час вимірювань;

- 5) експериментальні результати та їх аналіз;
- 6) висновки.

2. ОБЛАДНАННЯ ТА МАТЕРІАЛИ

Під час виконання лабораторної роботи необхідні такі матеріали та обладнання: аналітичні ваги з точністю 0,001 та 0,0001 г; електрична шафа для формування покриттів за умови підвищених температур; ексикатор із осушувальним агентом; дистильована вода; розчинники та солі (Додатки Б-Г); фільтрувальний папір; відпалена алюмінієва фольга; скляні пластини 90 мм × 120 мм; одноразові шприци; пінцет; термометр із точністю 0,2 °С; ніхромовий дріт; термостат або водяна баня; скляні стакани, циліндри та палички, а також спеціальне обладнання, детальний опис якого наведено у відповідних підрозділах.

У роботі можуть бути використані зразки покриттів, одержані з ЛФМ кінцевого призначення промислового виробництва або з композицій, одержаних у лабораторних умовах за завданням викладача, а також зразки покриттів, попередньо одержані під час виконання інших завдань.

3. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕННЯ ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ

3.1. Готування та кондиціювання зразків

У загальному випадку відбирання, готування та кондиціювання зразків ЛФМ здійснюється за стандартними процедурами [7, 8].

Залежно від завдання роботи, може бути передбачено одержання адгезованих покриттів або зразків у вигляді вільних плівок. Деталі готування субстратів для таких задач разом з описом методів нанесення наведені у відповідних підрозділах. Умови формування покриттів залежно від типу лакофарбових матеріалів, рекомендовані міжнародним стандартом [9], наведені у Додатку А.

Густина є параметром, дуже чутливим до температури, стандартизованим значенням якої в міжнародній практиці є значення $(23,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$. Тому, бажано здійснювати вимірювання в умовах кондиціюваної лабораторії, що підтримує це значення.

Якщо визначення відбуваються в лабораторії за температури, що не відповідає цим стандартним умовам, необхідно контролювати це значення, оскільки відхилення температури під час вимірювань не повинне перевищувати $0,5 ^\circ\text{C}$. У цьому випадку стандартною процедурою кондиціювання є витримка усіх матеріалів і пристосувань біля вагів протягом щонайменше 30 хвилин за постійної температури лабораторії.

Перерахунок густини щодо температури $23,0 ^\circ\text{C}$ (ρ_{23}) може бути здійснено за рівнянням (3), якщо відоме значення об'ємного коефіцієнту термічного розширення матеріалу покриття:

$$\rho_{23} = \rho_t [1 - \gamma(23 - t)], \quad (3)$$

де ρ_t – густина, визначена за температури $t (^\circ\text{C})$, г/см^3 ;

γ – об'ємний коефіцієнт термічного розширення $^\circ\text{C}^{-1}$.

3.2. Вимірювання

3.2.1 Визначення густини пікнометром

Деталі пікнометричного методу визначення густини рідин та роботи з пікнометрами представлені у [2, 6].

Для використання цього методу необхідні вільні плівки покриття у вигляді смужок (шматочків) із розмірами, які дозволяють їх розташування у пікнометрі крізь його горловину. Тому найбільш зручним є використання пікнометра, з бічним розташуванням капілярної частини та термометром, встановлювання якого здійснюється у більш широкий горловині центральної частини (рис. 2). Використання термометра дозволяє одночасно

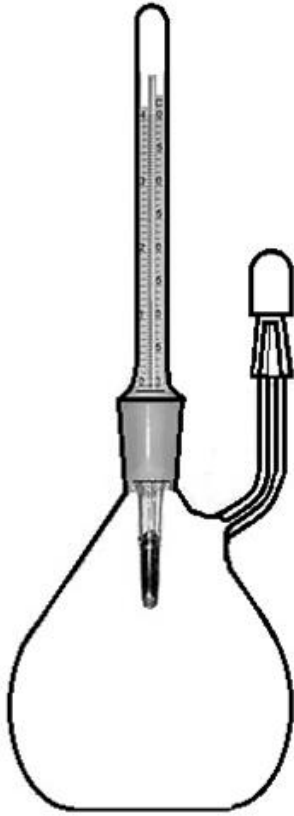


Рисунок 2 – Пікнометр
з бічним капіляром

контролювати значення температури під час кондиціювання та вимірювання. Також важливим щодо використання цього способу є умови відсутності розчинності плівкоутворювача покриття у воді (або в іншій еталонній рідині) та перевищення значення густини покриття порівняно зі значенням густини еталонної рідини (відсутність плавучості).

Принцип визначення густини твердих тіл полягає у частковому заміщенні зразком покриття об'єму води (або іншої еталонної рідини) у пікнометрі [10, 11]. Для цього за допомогою аналітичних ваг та за постійного значення температури послідовно здійснюють наступні дії:

- 1) визначають масу порожнього пікнометра m_0 , г;
- 2) визначають масу пікнометра, заповненого водою m_1 , г;
- 3) осушують пікнометр, розташовують у ньому смужки (шматочки) вільної плівки покриття та визначають масу пікнометра з ними m_2 , г;
- 4) доливають до пікнометра воду та доводять її рівень до мітки, запобігаючи занесенню бульбашок повітря. Визначають масу пікнометра з водою та покриттям m_3 , г.

Густину покриття ρ розраховують за формулою:

$$\rho = \rho_v(t) \times \frac{m_2 - m_0}{(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)}, \quad (4)$$

де $\rho_v(t)$ – густина води за температури визначення t (°C), г/см³, (Додаток А) [6].

Якщо замість води використовують іншу рідину, у рівнянні (4) використовують відповідне значення густини цієї рідини.

3.2.2 Визначення густини методом занурення

Цей стандартизований метод придатний для визначення густини покриттів одержаних на субстраті [9] або у вигляді вільної плівки за методами, що також використовуються для пластиків [11, 12].

Метод базується на законі Архімеда та визначенні різниці ваги зразка у повітрі, та під час його занурення у воду, або до іншої еталонної рідини з відомим значенням густини. Принцип визначення за цим методом з використанням звичайних важільних, або спеціальних вагів безпосереднього зважування, наведено на рис.3.

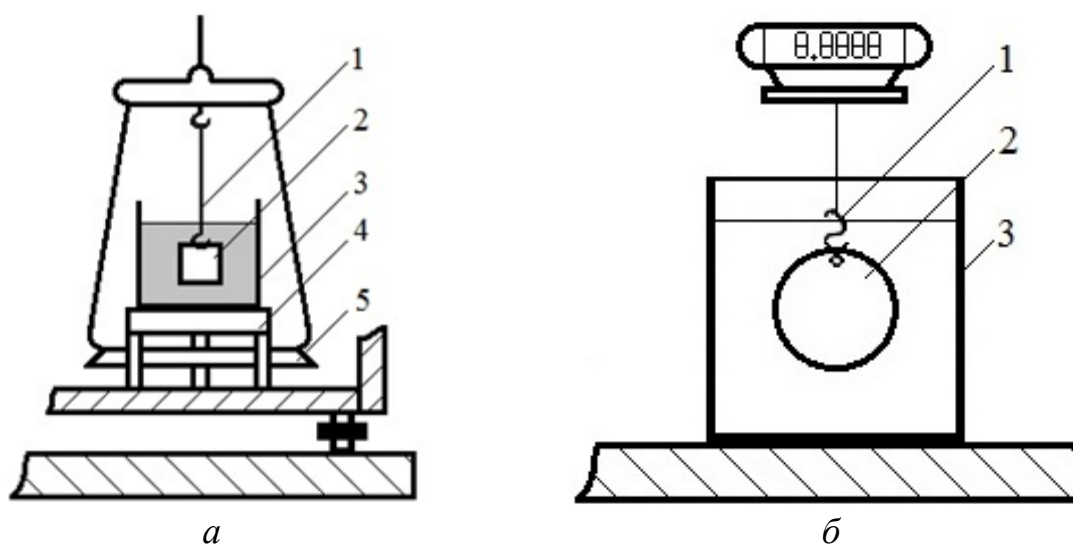


Рисунок 3 – Визначення густини методом занурення:
а – з використанням важільних ваг (наведена тільки чашка зі зразком);
б – з використанням спеціальних ваг безпосереднього зважування:
1 – гачок; 2 – зразок; 3 – ємність з рідиною; 4 – підставка; 5 – чашка ваг.

У випадку використання вільних плівок покриттів послідовно здійснюють наступні дії:

1) придатним методом наносять ЛФМ на субстрат, який передбачає можливість відносно легкого відокремлювання покриття після його формування за встановленими умовами (див. додаток А). Залежно від типу ЛФМ, як субстрат може використовуватись алюмінієва фольга на скляній пластині (наприклад, для термореактивних матеріалів гарячого сушіння), політетрафторетилен або інші полімерні субстрати;

2) відокремлюють покриття від субстрату, обережно вирізають зразок у вигляді диску чи прямокутника та здійснюють прокол голкою на відстані 2-3 мм від краю;

3) зважують зразок у повітрі m_0 ;

4) зважують занурений у рідину вільний гачок, виготовлений з ніхромового дроту діаметром не більш 0,3 мм m_1 ;

5) навішують зразок на гачок та на коромисло ваг та обережно занурюють у рідину, запобігаючи занесенню бульбашок повітря. Верхній край зразка повинен розташовуватися на відстані не менш 10 мм від рівня рідини. Визначають масу зануреного зразка з гачком m_2 .

Густина зразка розраховують за формулою:

$$\rho = \rho_v(t) \times \frac{m_0}{m_0 + m_1 - m_2}, \quad (5)$$

де $\rho_v(t)$ – густина води за температури визначення t (°C), г/см³, (Додаток А, [6]).

У випадку визначення густини адгезованих покриттів, вибір субстрату, а також методу нанесення ЛФМ, залежить від його реологічних характеристик. Можливо використання як сталевих, так й скляних пластин, але внаслідок їх відносно високої власної густини, певні переваги мають полімерні субстрати, якщо ЛФМ володіє достатньою змочувальною здатністю до останніх та їх об'єм не змінюється внаслідок контакту з розчинниками ЛФМ або під час гарячого сушіння.

Стандартом [9] рекомендовано використовувати диски діаметром приблизно 60 мм, пластини розміром 120 мм × 75 мм або субстрати інших розмірів, але з площею поверхні не менш ніж 5600 мм².

Для ЛФМ з низькою (ньютонівською) в'язкістю, нанесення матеріалу здійснюють пензлем, наливом або розпиленням. У випадку високов'язких (тиксотропних) матеріалів використовують щілинний аплікатор.

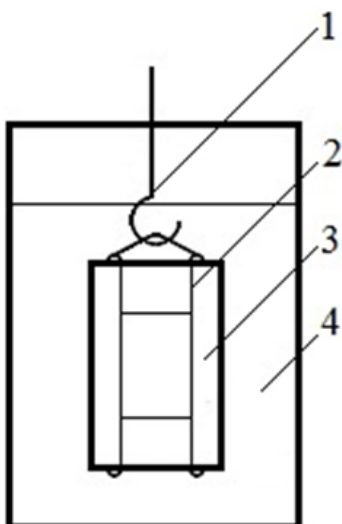


Рисунок 4 – Визначення густини покриття, яке наносять на скляний субстрат методом занурення:
1 – гачок; 2 – каркас;
3 – пластина; 4 – ємність з рідиною.

У разі використання скляних субстратів та неможливості одержання отвору в пластині, може бути використаний спеціальний каркас, виготовлений з ніхромового дроту (рис. 4).

За цим методом необхідно зробити чотири послідовних зважування:

1) визначають масу сухої порожньої пластини у повітрі m_1 ;

2) підвішують пластину безпосередньо (рис.3) або за допомогою каркасу (рис. 4) на гачку, та визначають її масу у воді m_2 ;

3) одержують покриття на пластині та визначають її масу у повітрі m_3 ;

4) аналогічним чином визначають масу пластини з покриттям після занурення у воду m_4 .

Густину зразка розраховують за формулою:

$$\rho = \rho_v(t) \times \frac{m_3 - m_1}{m_2 + m_3 - m_1 - m_4}. \quad (4)$$

3.2.3 Визначення густини титраційним методом

Принцип цього методу полягає у спрямованому зміні густини шляхом змішування двох сумісних рідин до досягнення початку спливання зразка (у разі підвищення густини суміші) або початку його занурення (у разі зменшення густини суміші). Цей метод не містить суворих вимог щодо геометричних параметрів зразків і тому можуть бути використані невеликі шматочки вільних плівок покриття. Приклади сумішей рідин, що можуть бути використані за цим методом, наведені у додатку Б.

За стандартизованою процедурою [11] 100 мл рідини з меншою густиною наливають до скляного циліндра ємністю 250 мл.

Обережно додають до циліндра зразок або декілька шматочків покриття, запобігаючи занесенню бульбашок повітря. Зразок повинен зануритися, тобто бути розташованим на дні циліндра. Повільним перемішуванням скляною паличкою з плоским кінцем досягають вирівнювання температур зразка та рідини, яку контролюють термометром.

За допомогою бюретки поступово додають рідину з більшою густиною, знов використовуючи скляну паличку для перемішування після кожного додавання, спостерігаючи за поведінкою зразка. Спочатку зразок буде швидко занурюватися до дна циліндра, але ця швидкість занурювання буде поступово зменшуватися внаслідок підвищення густини суміші. У цей час зменшують об'єм рідини, що додається, до рівня краплі (0,05 – 0,10 мл). Зупиняють додавання, коли найлегший шматочок покриття припиняє тонути у стані спокою після зупинки перемішування протягом щонайменше 1 хвилини. Відзначають об'єм доданої рідини, оскільки вона відповідає нижній межі густини зразка.

Продовжують додавати рідину з більшою густиною до досягнення спливання найважчого шматочка покриття, та відзначають об'єм доданої рідини для встановлення верхньої межі густини зразка. Відбирають пробу рідини для пікнометричного визначення її густини [6]. Одержаний результат відповідає значенню густини покриття.

За стандартом [11] рекомендовано визначити та використовувати графічне представлення залежності густини суміші від її складу для пари рідин, що застосовується за цим методом (Додаток Б). Приклад подібної залежності на основі літературних даних [13] для суміші етанол – тетрахлорметан наведено у Додатку В.

Зворотний принцип втрати плавучості зразком використовують за наступною методикою [14]. У стакан об'ємом 50 мл наливають 10 мл розчину хлориду цинку або йодиду калію з відомими значеннями концентрації та густини. Концентраційні залежності густини цих солей наведені у Додатку В.

До стакана додають шматочок вільної плівки покриття з площею біля 15 мм^2 (приблизно $4 \text{ мм} \times 4 \text{ мм}$). За допомогою бюретки здійснюють титрування водою до втрати зразком плавучості. Під час титрування вміст ретельно перемішують скляною паличкою, за допомогою якої притисканням зразка до дна стакана також здійснюють видалення бульбашок повітря у разі їх утворення на його поверхні.

За цією методикою, густина зразка також може бути встановлена пікнометричним визначенням густини суміші рідин.

У випадку відомої концентраційної залежності густини водного розчину солі (Додаток Г, [15]), можливе здійснення розрахункового визначення густини за даними наступних послідовних зважувань:

1. Визначають масу сухого стакана m_1 .
2. Додають приблизно 10 мл розчину солі відомої масової концентрації x_1 (мас. %), та визначають його масу за різницею $m_3 = m_2 - m_1$, де m_2 – маса стакана з розчином.
3. Додають до стакана зразок та паличку та визначають масу m_4 .
4. Титрують зразок водою до початку занурення, зважують стакан з паличкою та зразком m_5 , та визначають кількість доданої води за різницею $m_6 = m_5 - m_4$.
5. Розраховують масову концентрацію одержаного розчину солі:

$$x_2 = \frac{m_3 x_1}{m_3 + m_6}. \quad (5)$$

Графічно (Додаток Г, рис. Г.1) або за допомогою апроксимаційного рівняння (Г1) встановлюють значення густини, що відповідає концентрації x_2 .

3.2.4 Метод градієнтних колонок

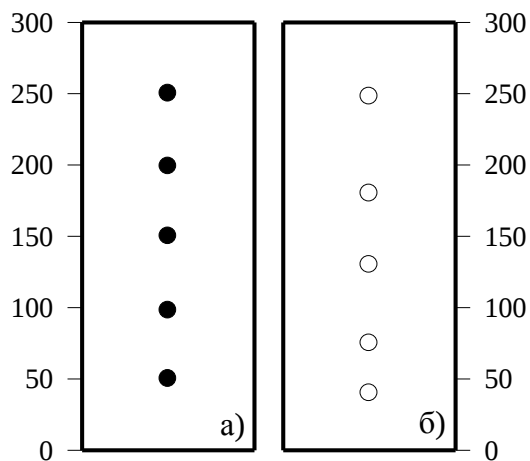
Цей стандартизований метод [16, 17] призначений для визначення густини вільних від порожнин пластиків, також використовують для вільних плівок покриттів, завдяки можливості здійснення випробування з

використанням дуже маленьких зразків (зазвичай з лінійними розмірами менше 5 мм).

Принцип методу полягає у створенні колонки з сумішшю двох рідин (Додаток Б), густина якої рівномірно зменшується від дна доверху. Зразок, попередньо змочений рідиною з меншою густиною та занурений у таку колонку, мимовільно розташовується на певному рівні стовпа рідини, густина якої на цьому рівні дорівнює густині зразка. Залежно від розміру зразка, занурення може відбуватися від 10 до 90 хвилин. Вибір придатної пари рідин здійснюють за відповідністю до двох основних вимог – інертності щодо матеріалу зразка, та необхідного інтервалу значень густини щодо точного вимірювання.

Для виготовлення колонки використовують скляну трубку з пробкою або скляний циліндр діаметром не менш 40 мм та висотою, достатньою для одержання бажаної точності вимірювання за градієнтом змінення густини. Чутливість колонки S , еквівалентна точності визначення густини, розраховується діленням градієнта густини на висоту стовпа рідини у колонці, тобто має одиницю вимірювання «г/см³ на мм». Наприклад, для суміші №9 (Додаток Б, табл.Б1), розташованої в циліндрі з висотою стовпа 300 мм, ця характеристика буде дорівнювати $S = (1,6 - 1) / 300 = 0,002$ г/см³ на мм колонки. Деталі методів виготовлення градієнтних колонок наведені у Додатку Д.

Для калібрування колонки використовують набір скляних поплавців (зазвичай з діаметром не більш 5 мм) з різними значеннями густини, що попередньо встановлюються титраційним методом із пікнометричним визначенням густини суміші рідини. Рекомендовано використання принаймні 4-5 поплавців з максимально можливим перекриванням стовпа рідини та рівномірним розташуванням їх по висоті в колонці. При цьому можливі два випадки, показані на рис.5 з даними, наведеними у табл.1.



Таблиця 1 – Залежність висоти розташування поплавців у колонці з постійним та змінним градієнтом густини

Густина поплавця, ρ_i , г/см ³	Висота розташування, h_i , мм	
	Колонка (а)	Колонка (б)
1,102	250	248
1,199	199	180
1,300	150	130
1,403	98	75
1,499	50	40

Рисунок 5 – Розташування поплавців за даними табл. 1 в колонці з постійним (а) та змінним (б) градієнтом густини

У випадку акуратного виготовлення колонки графічне представлення парної залежності

густини від висоти розташування поплавців повинне демонструвати лінійну залежність (пряма 1, рис.6), що дозволяє легко визначити значення густини невідомого зразка графічно або розрахунково, попередньо визначив параметри цієї залежності $\rho_i = f(h_i)$.

Для другої колонки припустимо здійснення аналогічного підходу, але замість лінійної, використовують поліномну апроксимацію другого порядку,

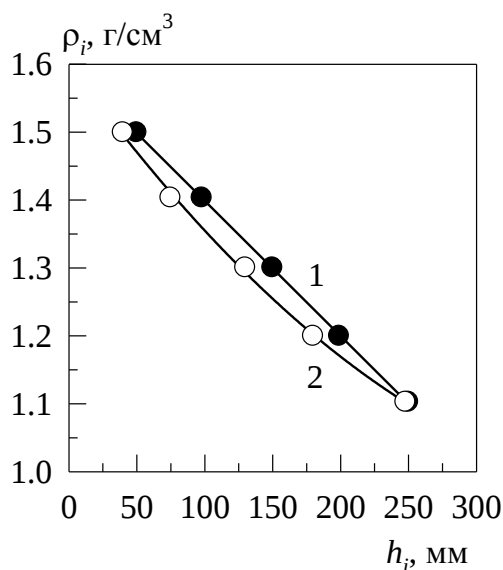


Рисунок 6 – Парна кореляція густини та висоти розташування поплавців за даними табл. 1 та рис.5. Суцільні лінії відповідають лінійній (1) та поліномній апроксимації (2)

для якої також визначають відповідні параметри залежності та коефіцієнт парної кореляції $\langle r \rangle$. Критерієм придатності колонки в обох випадках є перевищення $\langle r \rangle$ значення 0,950 [17]. Одержані рівняння залежності густини від висоти розташування для наведеного прикладу відповідають формулам:

$$\rho_i = 1,598 - 1,992 \times 10^{-3} h_i, \langle r \rangle = 0,9998 \quad (6a)$$

$$\rho_i = 1,601 - 2,763 \times 10^{-3} h_i + 3,024 \times 10^{-6} h_i^2, \langle r \rangle = 0,9987 \quad (6b)$$

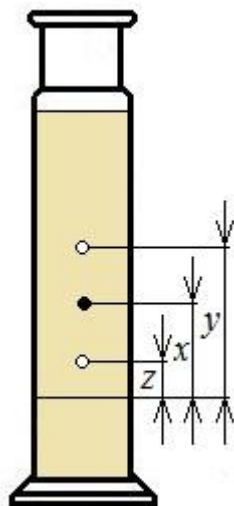


Рисунок 7 – Принцип розрахунку густини зразка, розташованого між двома поплавцями

Таким чином, за значенням висоти розташування невідомого зразка у колонці, розраховують його густину підстановкою у відповідне рівняння (6).

Більш спрощений метод може бути використаний у разі використання двох поплавців, густина яких є незначно більшої, та незначно меншою відносно зразка, що випробовується, тобто, якщо останній розташовується у градієнтній колонці між ними (рис. 7).

Здійснюють три вимірювання висоти розташування еталонних поплавців із відомою густиною ρ_{F1} , ρ_{F2} (світлі кульки) та зразка (темна кулька) відносно арбітражного рівня, та розраховують густину за формулою:

$$\rho = \rho_{F1} + \frac{(x - y) \times (\rho_{F2} - \rho_{F1})}{z - y}, \quad (7)$$

де x – відстань до зразка, мм;

y та z , – відстані до поплавця з більшою (ρ_{F2}) та меншою (ρ_{F1}) густиною, відповідно, мм.

ДОДАТКИ

Додаток А. Рекомендовані стандартом [9] класи та умови формування покриттів для різних типів лакофарбових матеріалів у разі відсутності інших рекомендацій

Режим (механізм) формування покриття / ЛФМ	Клас	Умови формування
Гаряче сушіння, наприклад, алкідно-меламіноформальдегідна емаль	1	Сушіння за температури оточуючого середовища протягом 10-15 хв. та гаряче сушіння за температури $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$ протягом 60 хв.
Випаровування розчинника та окиснювальна полімеризація, наприклад алкідні матеріали повітряного сушіння	2	Сушіння протягом 7 діб за температури $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$ та $(50 \pm 5) \%$ відносної вологості
Випаровування летких сполук та коалесценція, наприклад, водно-емульсійна фарба		
Матеріали хімічного затвердіння, наприклад, двопакувальна епоксидна фарба		
Випаровування розчинника, наприклад, фарба на основі хлоркаучуку		
Випаровування летких сполук та коалесценція з само-зшиванням, наприклад, термореактивні водно-дисперсійні матеріали	3	Сушіння за температури оточуючого середовища протягом 10-15 хв. ; $(70 - 80) ^\circ\text{C} - 5$ хв.; $(125 \pm 5) ^\circ\text{C} - 60$ хв. Якщо сушіння за проміжним значенням температури не використовується, термін гарячого сушіння за $(125 \pm 5) ^\circ\text{C} - 120$ хв.

Додаток Б. Суміші рідин, що використовують у титраційному методі та під час одержання градієнтних колонок

Таблиця Б1 – Інтервал густини сумішей рідин, що використовуються у титраційному методі та під час одержання градієнтних колонок [11, 16, 17]

№	Суміш	Інтервал густини, г/см ³	
		[11, 16]	[17]
1	Метанол – бензиловий спирт	0,80 ÷ 0,92	0,79 ÷ 1,05
2	Ізопропанол – вода	0,79 ÷ 1,00	0,79 ÷ 1,00
3	Ізопропанол – метилгліколяцетат	–	0,79 ÷ 1,00
4	Етанол – вода	–	0,79 ÷ 1,00
5	Ізопропанол – діетиленгліколь	0,79 ÷ 1,11	0,79 ÷ 1,11
6	Етанол – тетрахлорметан	0,79 ÷ 1,59	–
7	Толуол – тетрахлорметан	0,87 ÷ 1,59	0,87 ÷ 1,60
8	Вода – водний розчин броміду натрію ^а	1,00 ÷ 1,41	1,00 ÷ 1,41
9	Вода – водний розчин нітрату кальцію	1,00 ÷ 1,60	1,00 ÷ 1,60
10	Етанол – водний розчин хлориду цинку ^б	–	0,79 ÷ 1,70
11	Тетрахлорметан – 1,3-дібромпропан	1,60 ÷ 1,99	1,60 ÷ 1,99
12	1,3-дібромпропан – етилен бромід	1,99 ÷ 2,18	1,99 ÷ 2,18
13	Тетрахлорметан – трибромметан	–	1,60 ÷ 2,89
14	Етиленбромід – трибромометан	2,18 ÷ 2,89	2,18 ÷ 2,89

Примітка: ^а – густина 1,41 г/см³ відповідає 40 % (мас.) концентрації розчину броміду натрію [11, 16]; ^б – густина 1,70 г/см³ відповідає 67 % (мас.) концентрації розчину хлориду цинку [17].

Таблиця Б2 – Густина додаткових рідин, що можуть бути застосовані в титраційному методі та під час одержання градієнтних колонок [11, 16]

Рідина	Густина, г/см ³
n-Октан	0,70
Диметилформамід	0,94
Тетрахлоретан	1,60
Етилійодид	1,93
Метиленийодид	3,33

Додаток В. Концентраційні залежності густини суміші етанолу з тетрахлорметаном

Таблиця В.1 – Залежність густини суміші етанолу з тетрахлорметаном від його масової концентрації x за температури 20 та 25 °С [13]

$t = 20\text{ °C}$		$t = 25\text{ °C}$	
$x(\text{CCl}_4)$, %	ρ , г/см ³	$x(\text{CCl}_4)$, %	ρ , г/см ³
0	0.7927	0	0.7850
5.0	0.8582	3.13	0.8290
7.0	0.8825	10.34	0.9120
9.0	0.9075	23.20	1.0531
12.0	0.9351	35.50	1.1660
17.0	0.9921	48.64	1.2735
27.0	1.0958	61.87	1.3668
31.0	1.1328	75.62	1.4555
36.0	1.1783	87.11	1.5213
47.0	1.2738	92.31	1.5522
54.0	1.3270	95.25	1.5650
63.0	1.3873	97.53	1.5732
100	1.5941	100	1.5849

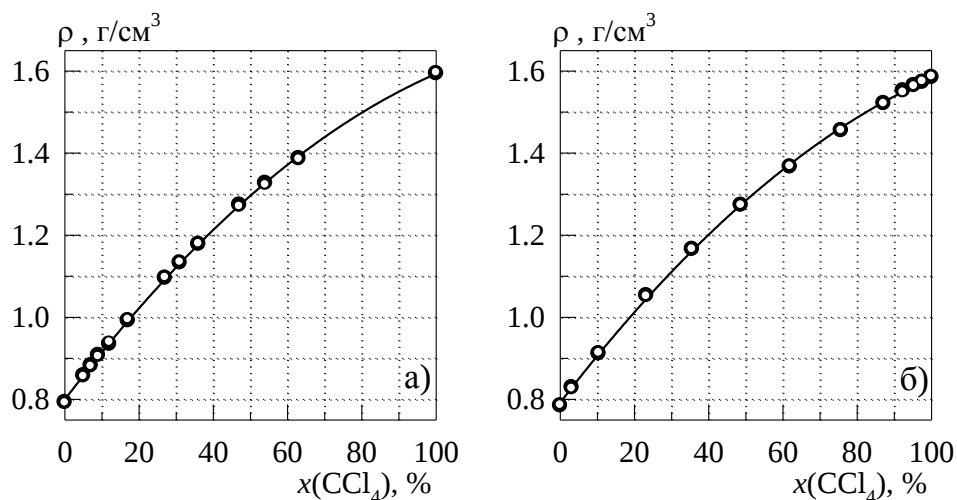


Рисунок В.1 – Залежність густини від складу суміші етанолу та тетрахлорметану за температури 20 (а) та 25 °С (б). Суцільні криві відповідають апроксимаційному рівнянню (В1) з коефіцієнтами, наведеними в таблиці В.2.

$$\rho = \frac{a + cx}{1 + bx} \quad (\text{В1})$$

Таблиця В.2 – Значення коефіцієнтів рівняння (В1)

Коефіцієнти	$t = 20\text{ °C}$	$t = 25\text{ °C}$
a	0,7918	0,7864
b	$6,5436 \times 10^{-3}$	$6,3978 \times 10^{-3}$
c	$1,8496 \times 10^{-2}$	$1,8163 \times 10^{-2}$

Додаток Г. Залежність густини водних розчинів KJ та ZnCl₂ від концентрації

Таблиця Г.1 – Залежність густини від концентрації x (мас. %) водних розчинів KJ та ZnCl₂ за температури 20 °С [15].

Розчин KJ		Розчин ZnCl ₂	
x , %	ρ , г/см ³	x , %	ρ , г/см ³
1	1.0055	2	1.0167
2	1.0130	4	1.0350
4	1.0281	6	1.0532
6	1.0437	8	1.0715
8	1.0597	10	1.0899
10	1.0761	12	1.1085
12	1.0930	14	1.1275
14	1.1104	16	1.1468
16	1.1284	18	1.1665
20	1.1660	20	1.1866
24	1.2060	25	1.2380
28	1.2487	30	1.2928
35	1.3308	40	1.4173
40	1.3959	50	1.5681
50	1.5458	60	1.7490
60	1.7310	70	1.9620

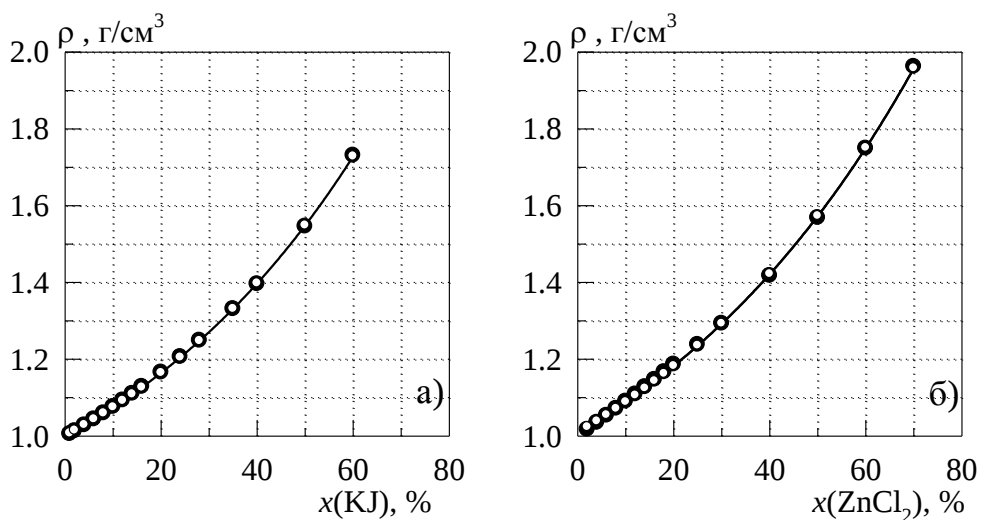


Рисунок Г.1 – Залежність густини від масової концентрації водних розчинів KJ (а) та ZnCl₂ (б) за температури 20 °С. Суцільні криві відповідають апроксимаційному рівнянню (Г1) з коефіцієнтами, наведеними у таблиці Г.2.

$$\rho = a + b \times \exp(x / c) \quad (\text{Г1})$$

Таблиця Г.2 – Значення коефіцієнтів рівняння (Г1)

Коефіцієнти	Розчин KJ	Розчин ZnCl ₂
a	0,6099	0,5418
b	0,3906	0,4666
c	57,0150	63,0280

Додаток Д. Методи виготовлення градієнтних колонок [16, 17]

Метод Д.1 – Покрокове додавання

Використовуючи дві рідини (Додаток Б), які забезпечують бажаний діапазон густини та чутливість S , виготовлюють необхідну кількість розчинів, щоб кожен відрізнявся від наступного на $80S$. Кількість розчинів залежить від потрібного діапазону густини колонки та визначається за формулою:

$$n = (1 + \rho_2 - \rho_1) / 80S, \quad (Д1)$$

де ρ_2 – верхня межа бажаного інтервалу густини, г/см^3 ;

ρ_1 – нижня межа бажаного інтервалу густини, г/см^3 ;

S – чутливість у г/см^3 на мм висоти колонки.

Для колонки, приклад якої наведено у розділі 3.2.4, кількість необхідних розчинів дорівнюватиме 10, густина яких повинна змінюватися з кроком $0,16 \text{ г/см}^3$.

Змішують дві рідини у пропорціях, необхідних для одержання розчинів бажаної густини, яку контролюють ареометрами. За необхідністю видаляють із розчинів розчинене повітря невеликим нагріванням або вакуумом. Ареометрами перевіряють густину розчинів за $(23 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ та, за необхідністю, додають відповідну вільну від повітря рідину, поки не буде досягнуто бажаної густини.

Якщо застосовують водні розчини, використовують 0,5% водний розчин ацетату натрію для виготовлення суміші. Він зменшує утворення бульбашок під час розчинення солей.

Для одержання постійного градієнту густини в колонці, дуже важливо, щоб додавання розчинів відбувалося за тією ж температурою, для якої визначали значення густини. Також важливо, щоб різниця між значеннями густини розчинів, що послідовно вводилися до колонки, були однаковими.

За допомогою сифона або піпетки заповнюють градієнтну трубку однаковим об'ємом кожної рідини, починаючи з найважчої, вживаючи

відповідні заходи для запобігання розчиненню повітря в рідині. Після додавання найважчої рідини дуже обережно і повільно заливають рівний об'єм наступного за значенням густини розчину в бік колонки, тримаючи сифон або піпетку на стороні трубки під невеликим кутом. Уникають надмірного перемішування та турбулентності. Аналогічним чином додають наступні розчини, після чого здійснюють калібрування з використанням принаймні 5 поплавців, значення густини яких ефективно та рівномірно охоплює розташування за висотою колонки. У разі одержання кореляційної залежності $\rho_i = f(h_i)$ із коефіцієнтом $\langle r \rangle > 0,995$, трубку закривають та витримують за постійної температури протягом 24 годин до початку вимірювань.

Метод Д.2 – Безперервне заповнення зі зменшенням густини рідини, що надходить до градієнтної колонки

Збирають установку, як показано на рис.Д.1, використовуючи хімічні стакани однакового об'єму та діаметру. Об'єм рідини з більшою густиною, що використовується в змішувачі (стакан *B* на рис.Д.1), повинен дорівнювати, принаймні, половині загального об'єму, необхідного для градієнтної колонки. Об'єм рідини з меншою густиною (стакан *A* на рис.Д.1), що необхідний для встановлення перетікання зі стакана *A* до стакана *B*, може бути отриманий з наступної нерівності:

$$V_A > \rho_B V_B / \rho_A, \quad (\text{Д2})$$

де V_A – вихідний об'єм рідини з густиною ρ_A у стакані *A*, см³;

V_B – вихідний об'єм рідини з густиною ρ_B у стакані *B*, см³.

Невеликий надлишок (не більше 5%) над кількістю, зазначеною попереднім спів-відношенням, буде викликати необхідний потік від *A* до *B* та утворення колонки з майже постійним градієнтом.

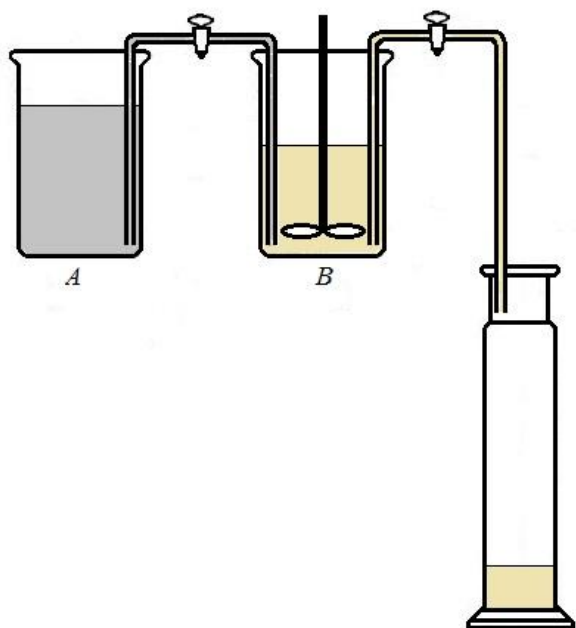


Рисунок Д.1 – Схема виготовлення градієнтної колонки за методом Д.2
A, B – стакани для рідин з меншою та більшою густиною, відповідно

Відповідний об'єм рідини з більшою густиною переносять до стакана *B* відповідного розміру. Цією рідиною заповнюють сифон між стаканом *B* та градієнтною колонкою та закривають кран. Вивідна кінцівка цього сифона повинна бути оснащена капілярним наконечником для контролю потоку.

Відповідний об'єм рідини з меншою густиною переносять до стакана *A*. Цією рідиною заповнюють сифон між стаканами *A*

і *B* та закривають кран. Вмикають мішалку пропелерного типу в стакані *B* та регулюють швидкість перемішування таким чином, щоб поверхня рідини не сильно коливалася.

Починають постачання рідини до градієнтної колонки, одночасно відкривши необхідні крани для сифонних трубок. Регулюють потік рідини до градієнтної трубки до рівня дуже повільної швидкості, що дозволяє рідині стікати по стінці колонки. Заповнюють колонку до бажаного рівня.

Готування градієнтної колонки за цим методом може вимагати від 1 до 1,5 годин або більше часу, залежно від об'єму, необхідного в градієнтній колонці.

Метод Д.3 – Безперервне заповнення зі збільшенням густини рідини, що надходить до градієнтної колонки

Збирають установку за схемою, наведеною на рис. Д.2.

Цей метод є аналогічним щодо попереднього методу за винятками:

- 1) у стакані *B* розташовують рідину з меншою густиною;

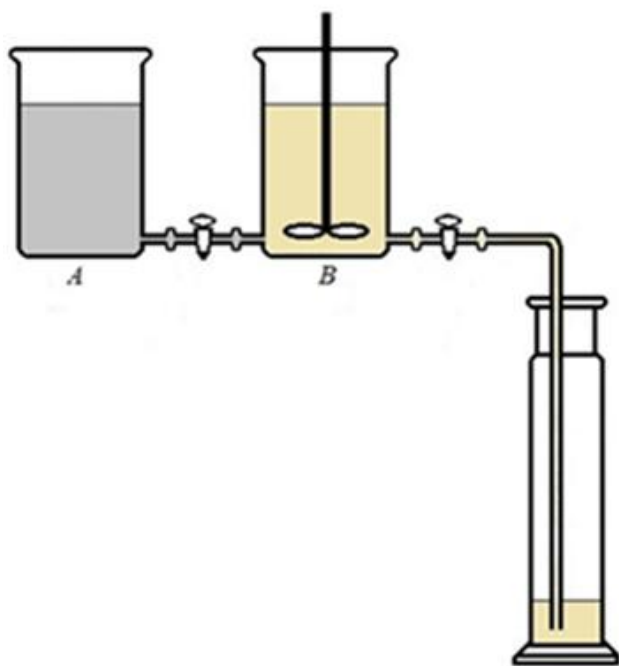


Рисунок Д.2 – Схема виготовлення градієнтної колонки за методом Д.3: *A, B* – стакани для рідин з більшою та меншою густиною, відповідно

2) суміш рідин вводиться до нижньої частини колонки. Перша порція суміші має найменшу густину і ця суміш постійно виштовхується до верху колонки, оскільки рідина, що поступає до колонки, набуває все більшої густини;

3) рідина від стакана *A* повинна бути введена до стакана *B* прямим потоком з дна стакана *A* до дна стакана *B* без використання сифону. Кран між стаканами *A* та *B* має бути рівним або з більшим отвором, ніж відхідний кран;

4) у стакані *B* замість пропелерної можливе використання магнітної мішалки.

Заповнення колонки цим методом може виконуватися швидше порівняно з методами Д.1 та Д.2.

Під час використання градієнтних колонок необхідно запобігати їхнього струшування та здійснювати зберігання та вимірювання з мінімальним відхиленням від температури, за якої здійснювалося калібрування. Час використання колонки зазвичай досягає декількох місяців.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: учебник для вузов. – 3-е изд., перераб. / А. Д. Яковлев. – СПб: ХИМИЗДАТ, 2008. – 448 с.
2. Гаузнер С. И. Измерение массы, объема и плотности / С. И. Гаузнер, С. С. Кивилис, А. П. Осокина, А. Н. Павловский. – М.: Изд-во стандартов, 1972. – 623 с.
3. Koleske J. V. Paint and coating testing manual (15-th ed.) / J. V. Koleske. – West Conshohocken: ASTM, 2012. – 1007 p.
4. Goldschmidt A. BASF handbook on basics of coating technology (2-nd ed.) / A. Goldschmidt, H.-J. Streinberg. – Munster: Vincentz Network, 2007. – 792 p.
5. Фомин Г. С. Лакокрасочные материалы и покрытия. Энциклопедия международных стандартов / Г.С. Фомин. – М.: Протектор, 2008. – 752 с.
6. Корягін А. Г. Методичні вказівки до лабораторної роботи «Визначення густини лакофарбових матеріалів» / А. Г. Корягін, Г. Д. Нескорожена, В. Ю. Крамаренко. – Харків: НТУ «ХПІ», 2018. – 20 с.
7. ДСТУ ISO 15528:2014 Фарби, лаки та сировина для фарб і лаків. Відбирання проб (ISO 15528:2000, IDT) Введ. 16 вересня 2014 р..
8. ДСТУ ISO 1513:2014 Фарби та лаки. Перевіряння та готування проб для випробування (ISO 1513:2010, IDT) Введ. 16 вересня 2014 р..
9. ISO 3233-1:2013 Paints and varnishes – Determination of the percentage volume of nonvolatile matter – Part 1: Method using a coated test panel to determine non-volatile matter and to determine dry film density by the Archimedes principle.
10. Калинина Л. С. Качественный анализ полимеров / Л. С. Калинина. – М.: Химия, 1975. – 248 с.
11. ISO 1183-1:2004 Plastics – Methods for determining the density of non-cellular plastics. Part 1: Immersion method, liquid pycnometer method and titration method.

12. ASTM D 792-00 Standard test method for density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement.

13. Крестов Г. А. Физико-химические свойства бинарных растворителей: справ. изд. / Г. А. Крестов, В. Н. Афанасьев, Л. С. Ефремова. – Л.: Химия, 1988. – 688 с.

14. Загоровская А. А. Титрационный метод определения удельного веса лакокрасочных покрытий / А. А. Загоровская, З. А. Меркурьева, А. М. Щепилов. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1965. – №5. – С.68-69.

15. Справочник химика в 6-ти томах. Том 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. за ред. Б. П. Никольского. – Л.: Химия, 1964. – 1008 с.

16. ISO 1183-2:2004 Plastics – Methods for determining the density of non-cellular plastics – Density gradient column method.

17. ASTM D 1505-10 Standard test method for density of plastics by the density-gradient technique.

Навчальне видання

Методичні вказівки

до лабораторної роботи

«Визначення густини лакофарбових покриттів»

з навчальної дисципліни

«Фізико-хімія формування полімерних покриттів»

для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»

спеціалізації 161.08 «Технологія лакофарбових матеріалів

та полімерних покриттів»

Укладачі:

КОРЯГІН Андрій Геннадійович

НЕСКОРОЖЕНА Галина Дмитрівна

ЦИГАНКОВ Олександр Валерійович

КРАМАРЕНКО Віктор Юрійович

Відповідальний за видання доц. Циганков О. В.

Роботу до видання рекомендувала проф. Тимченко В. К.