

Обращение к читателю

Уважаемый читатель!

Прошло то время, когда лакокрасочные материалы представляли собой жидкие, горючие и огнеопасные составы, как правило, с характерным запахом, состоящие максимум из трех компонентов – пленкообразователя, пигмента и растворителя.

На смену им пришли принципиально новые, более экологически чистые материалы – водные, порошковые, безрастворительные и с низким содержанием растворителя. Увеличился выпуск лакокрасочных материалов (мировой объем производства превысил 25 млн. т), значительно расширился ассортимент, улучшилось качество, повысилась культура производства и применения. Все это – результат требований времени, главные из которых – экология, экономика, высокое качество.

Современные лакокрасочные материалы – сложные многокомпонентные композиции, состоящие нередко из 5 – 10 ингредиентов, каждый из которых выполняет определенные функции, а в совокупности они обеспечивают необходимые свойства материала. Оптимальный подбор компонентов таких составов требует высокой квалификации специалиста и зачастую занимает много времени.

Следует отметить специфику лакокрасочного производства: многообразие продукции, насчитывающей тысячи наименований, и многочисленность сфер их применения, расширение которых приводит к увеличению ассортимента. Поэтому все более актуальной становится необходимость разработки принципов составления и расчета рецептур лакокрасочных материалов, соответствующих возрастающим требованиям заказчиков.

Рецептура – исходная ступень при организации производства любого лакокрасочного материала. В условиях рыночной экономики она, как правило, представляет «ноу-хау». Бытует мнение: хорошая рецептура имеет хорошую цену. Владение методами расчета рецептур крайне важно для любого специалиста, связанного с их разработкой: как для исследователя, так и производителя.

Предлагаемая книга Бодо Мюллера и Ульриха Пота «Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур» уникальна тем, что наряду с описанием многих перспективных материалов она содержит типовые рецептуры и методы их расчета. Предпочтение отдано продукции промышленного применения, наиболее сложной по составу, к которой предъявляются повышенные требования. Это прежде всего материалы на основе водных растворов и дисперсий, безрастворительные, порошковые, составы фотохимического отверждения.

Последовательность изложения внутри каждого раздела, кроме первого, примерно одинакова: сначала дана характеристика пленкообразователей и применяемого материала, затем описаны сопутствующие компоненты (модификаторы, отвердители, ускорители и др.), далее следуют примеры рецептур, их расчет, указание областей применения материалов.

Несколько необычным для подобной книги является принцип ее построения: в название глав положен не химический подход (по пленкообразователю), а скорее потребительский: «органорастворимые», «водорастворяемые», «порошковые» и т.д. Очевидно, авторы хотели заинтересовать книгу не только производителей, но отчасти и потребителей лакокрасочной продукции. И это вполне оправдано.

Книга достаточно информативна в химическом отношении и поучительна. В ней содержится много материала, отсутствующего в отечественных изданиях по данной специальности.

Советую специалистам – инженерам-технологам, связанным с производством и применением лакокрасочных материалов, преподавателям, научным работникам, студентам вузов внимательно прочитать эту книгу. Уверен, что вы найдете в ней много интересного и полезного.

Доктор технических наук,
профессор А.Д. Яковлев

Состав пигментной дисперсии для эмали при П / Пл = 4 : 1 приведен в табл. 2.11.

Таблица 2.11

Состав пигментной дисперсии для эмали при соотношении П / Пл = 4 : 1

Компонент	Массовая доля, %
Пигментная дисперсия (70%)	664,3
Сиккатив	4,2
Средство подавления поверхностной пленки	2,8
Смесь растворителей (частичное количество)*	28,7
Итого:	700,0

* Зависит от требуемой вязкости.

Оставшиеся 30% лакокрасочного состава с соотношением П / Пл = 4 : 1 производят таким образом, чтобы степень пигментирования была 1 : 1 (табл. 2.12). Требуемые для этого количества алкидной смолы рассчитывают следующим образом: в состав пигментной дисперсии (табл. 2.12) необходимо ввести 680 г алкидной смолы при П / Пл = 1 : 1, т.е. в состав дисперсии требуется добавить 510 г алкидной смолы. Берем 30% (153 г) от этого количества (510 г).

Таблица 2.12

Состав пигментной дисперсии для эмали при соотношении П / Пл = 1 : 1

Компонент	Массовая доля, %
Пигментная дисперсия (30%)	284,7
Алкидная смола	153,0
Сиккатив	4,5
Средство подавления поверхностной пленки	3,0
Смесь растворителей (частичное количество)*	11,4
Итого:	456,6

* Зависит от требуемой вязкости.

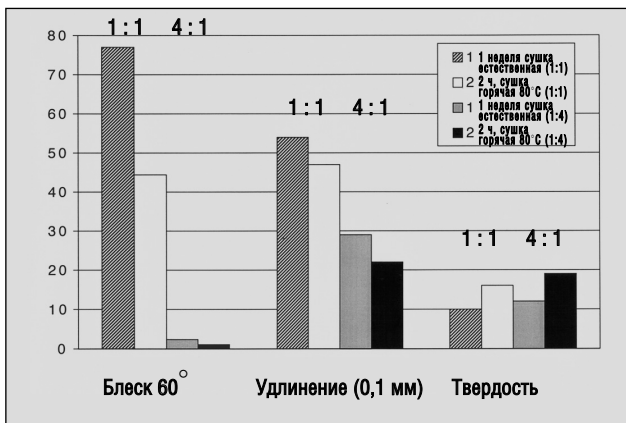


Рис. 2.7. Блеск, удлинение и твердость (по маятнику) покрытий на основе алкидных эмалей (П / Пл = 1 : 1 и 4 : 1)

Оба состава предварительно изготавливают в лаборатории и испытывают. Для получения покрытий их наносят на стальные пластинки и сушат в течение одной недели при комнатной температуре. Образцы покрытий второй серии по истечении одной недели дополнительно сушат при 80°C в течение 2 ч. Результаты испытаний приведены на рис. 2.7.

ТДИ-аддукт: 67%-ный раствор в смеси 1-метоксипропилацетата и ксилола (1 : 2), 17,3% NCO, например Desmodur L 67 фирмы Bayer.

Пигмент – диоксид титана (рутил), плотность 4,1 г/см³, например Kronos 2160 фирмы Kronos.

Наполнитель – сульфат бария, плотность 4,5 г/см³, например EWO-Pulver фирмы Alberti.

Смесь растворителей – ксилол, бутилацетат, метоксипропилацетат.

При изготовлении лабораторного образца не рекомендуется вводить добавки, так как они катализируют реакции алифатических полиизоцианатов.

Первоначально рассчитываем изоцианатное число обоих отвердителей для выбранной акриловой смолы:

$$\text{Изоцианатное число (ТДИ)} = \frac{42 \cdot 2,4 \cdot 100}{17 \cdot 17,3} = 34,4$$

$$\text{Изоцианатное число (ГМДИ)} = \frac{42 \cdot 2,4 \cdot 100}{17 \cdot 22} = 27$$

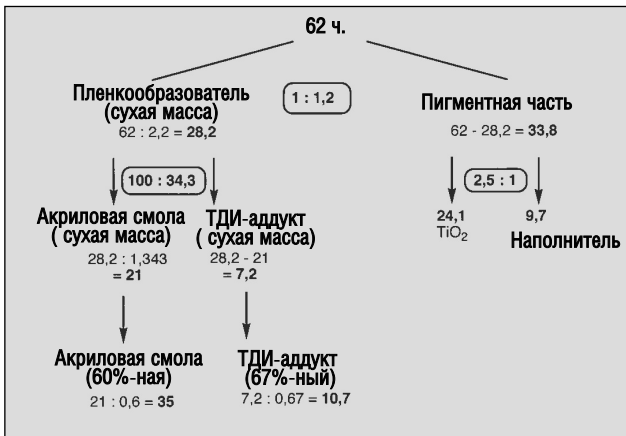


Рис. 2.14. Схема разработки рецептуры полиакрилового состава с отвердителем ТДИ-аддуктом

Далее проведем расчет рецептуры первой композиции с отвердителем аддуктом по схеме, указанной на рис. 2.14. В этой композиции доля отвердителя больше, чем во второй, т.е. при одинаковой степени пигментирования в ней содержится меньше акрилового пленкообразователя. Второй состав с использованием ГМДИ-аддукта можно рассчитать аналогично.

Рецептура лакокрасочного материала приведена в табл. 2.18.

Таблица 2.18

Расчетная рецептура полиуретанового состава с отвердителем ТДИ-аддуктом (состав 1)

Компонент	Массовое содержание, %	Массовая доля сухого вещества, %
Акриловая смола (60%-ная)	35,0	21,0
ТДИ-аддукт (67%-ный)	10,7	7,2
Диоксид титана	24,1	24,1

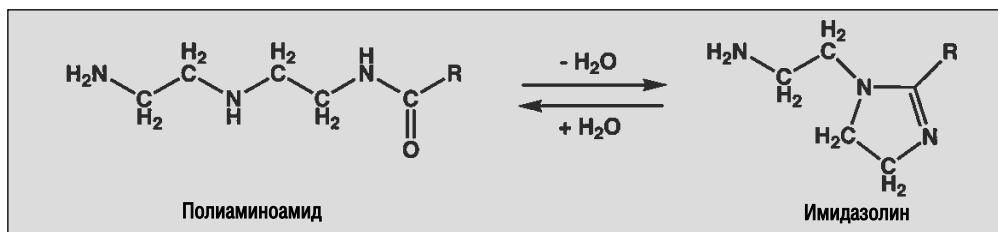


Рис. 2.24. Имидазолин

можно избежать при использовании аддуктов полиаминов с эпоксидной смолой (см. ниже). Циклоалифатические амины (рис. 2.21) из-за стерического фактора менее реакционноспособны, чем алифатические. Ароматические амины применяют в исключительных случаях, так как они канцерогенны.

Путем взаимодействия аминов с этилен- или пропиленоксидом можно получать аминспиртовые отвердители с высокой реакционной способностью, которые эффективно катализируют реакции отверждения (рис. 2.22). Аналогичным образом реакции отверждения способны катализировать такие соединения, как вода, салициловая и молочная кислоты, фенол.

Полиаминоамиды и имидазолы

Полиамино-амиды (рис. 2.23) из-за более высокой молекулярной массы реагируют медленнее, чем полиамины. Благодаря структурным элементам на основе димеров жирных кислот они образуют более гидрофобные покрытия и поэтому часто применяются для получения лако-красочных материалов антикоррозионного назначения.

В качестве примера рассчитаем NH-эквивалентную массу полиаминоамида (рис. 2.23).

Димерная жирная кислота (2 – C₁₈-жирная кислота): C₃₆H₆₄O₄, молекулярная масса 560,9.

ДЭТА – C₄H₁₃N₃ имеет молекулярную массу 103,2.

Димерная жирная кислота + 2 ДЭТА (- 2 H₂O) – C₄₄H₈₆O₂N₆, молекулярная масса 731,2.

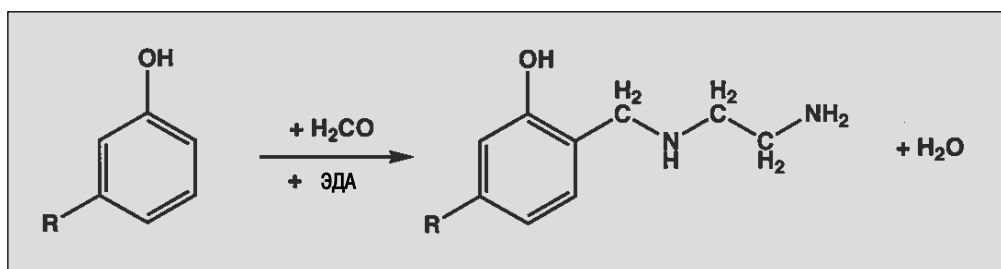
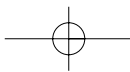


Рис. 2.25. Взаимодействие фенола с формальдегидом и этилендиамином (ЭДА) (реакция Манниха)



$$\text{ОКП} = \frac{8,82 / 4,1 + 0,98 / 1,9}{8,82 / 4,1 + 0,98 / 1,9 + (75 + 8,82 + 4,4) / 1,2} \cdot 100\% = 3,5\%$$

Пленкообразователь смешивают с активными растворителями, используя часть смеси для получения пигментной пасты. Пигменты диспергируют обычным способом, после чего к пигментной пасте добавляют остаток пленкообразующей композиции.

Эмаль наносят на конвейере при скорости 3 – 10 м/мин и отверждают под ртутной лампой среднего давления мощностью 80 Вт/см.

2.1.6. Свойства и применение покрытий

Описанные лакокрасочные материалы УФ-отверждения образуют покрытия за счет реакции сополимеризации ненасыщенных компонентов. Их строение схематично изображено на рис. 4.21.

Методом дифференциального термического анализа установлено, что при УФ-отверждении образуются покрытия с очень высокой плотностью сшивки и стойкостью к действию различных агрессивных сред (кислоты, основания), что объясняется структурой полимерной сетки на основе С–С связей.

Покрытия УФ-отверждения отличаются очень хорошими механическими свойствами, что проявляется прежде всего в высокой стойкости к царапанию. В зависимости от назначения путем сочетания пленкообразователей и активных растворителей можно получать покрытия с требуемой эластичностью. Их широко используют для окрашивания изделий из пластмасс.

Главная область применения лакокрасочных материалов УФ-отверждения – защита изделий из древесины: мебели, паркета и др. Особый интерес они представляют для окрашивания плоских изделий способами налива или валковым. Материалы УФ-отверждения также пользуются большим спросом при окрашивании бумаги и фольги. Разработаны УФ-отверждаемые печатные краски, покрывные лаки и материалы для каширования. Еще одна область их применения – окраска жести для изготовления банок, бочек и других изделий.

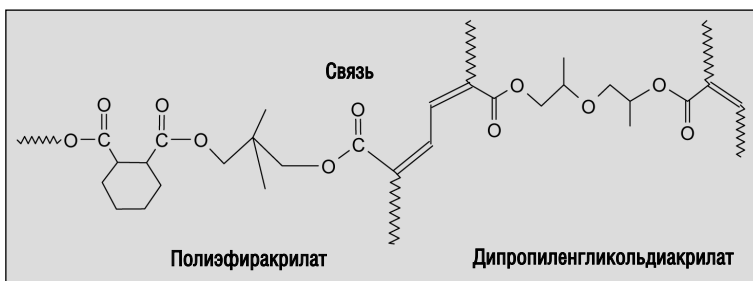


Рис. 4.21. Строение покрытий, отвержденных фотохимическим способом

Более сложным представляется нанесение и отверждение покрытий на трехмерных подложках. С одной стороны, вязкость таких лаков и красок не настолько мала, чтобы нано-

бочных реакций при синтезе и не совсем подходящего молекулярно-массового распределения акриловые смолы требуемого качества получить не удалось.

Полиакриловые порошковые краски по области применения конкурируют с полиэфирными. Так как они более дороги, их выпускают в меньших количествах и используют в тех случаях, когда от покрытий требуется особенно хороший внешний вид и высокая атмосферо- и химическая стойкость.

Более других распространены полиакриловые краски на основе эпоксидно-акриловых смол (или глицидилсодержащих полиакрилатов), представляющих собой сополимеры с мономерами, содержащими эпоксидные группы. Практически во всех случаях при сополимеризации в качестве сомономера используется глицидилметакрилат (рис. 4.30).

Эпоксидно-акриловые смолы получают сополимеризацией в растворе. После вакуумной дистилляции (отгонки растворителя) твердую смолу измельчают. Для изготовления порошковой краски полученный порошок смешивают с отвердителем, пигментами и необходимыми добавками, смесь экструдируют, измельчают и просеивают.

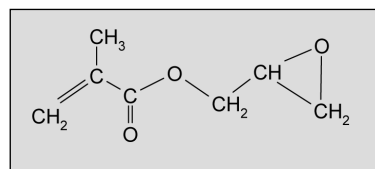


Рис. 4.30. Глицидилметакрилат

Отвердителями для эпоксиакрилатов являются высшие поликарбоновые кислоты (например, додекандикарбоновая кислота, азелаиновая кислота) и ангидриды поликарбоновых кислот. При получении покрытий ангидриды сначала взаимодействуют с гидроксильными

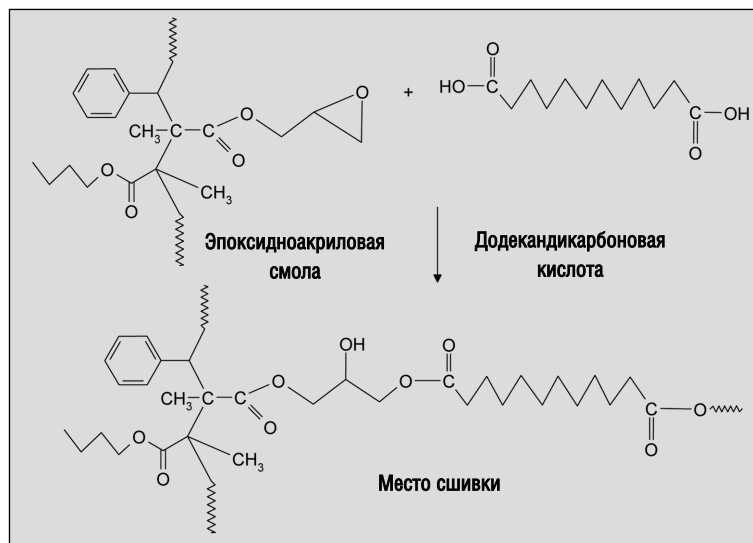


Рис. 4.31. Реакция отверждения эпоксидно-акриловых смол поликарбоновыми кислотами

гидроксильными группами; образующиеся при этом карбоксильные группы реагируют с эпоксидными группами. При этом в смоле образуются β-гидроксиэфиры, способные в свою очередь снова взаимодействовать с ангидридами. Реакция отверждения схематично представлена на рис. 4.31.

Возможно отверждение не только по эпоксидным группам, но и за счет гидроксильных групп, образующихся при присоединении карбоновой кислоты к эпоксидно-акриловой смоле (например, блокированными полиизоцианатами).

Примечание. 1 – компонент А, пример 1 из патента DE 42 27 580, продукт на основе метилметакрилата, глицидилметакрилата, стирола и *n*-бутилакрилата; 2 – компонент Б, продукт в соответствии с примером 2 патента DE 42 27 580; 5 – Perenol F 40 (Henkel Cognis); 6 – Tinuvin 900 (Ciba); 7 – Tinuvin 144 (Ciba).

Отверждение покрытия происходит за счет присоединения ангидрида к гидроксильным группам триметилпропана и к образующимся гидроксильным группам эпоксино-акриловой смолы, а также реакции присоединения кислотных групп, полученных из полиангидрида, к эпоксидным группам смолы.

1,6 ч. (по массе) триметилпропана (ОН-экв. = 44,7) и 73,3 ч. (по массе) эпоксиакриловой смолы (эп. экв. = 660, ОН-экв. = 660) образуют в общей сложности 0,258 экв. ОН-групп, включая потенциальные 0,192 экв. на основе 20,3 ч. (по массе) полиангидрида додецилдикарбоновой кислоты (COOH-экв. = 106). Таким образом, отношение эпоксидной смолы к отвердителю (по реакции) составляет 0,74 : 1.

Полиакриловые порошковые краски можно получать не только на основе эпоксино-акриловых смол, но и на других полиакриловых пленкообразователях с разными функциональными группами. Определенный интерес представляют карбоксил- и гидроксилсодержащие полиакрилаты.

Акриловые смолы, содержащие карбоксильные группы, получают полимеризацией в массе. Они имеют относительно высокую молекулярную массу, кислотное число 50 – 80 мг КОН/г и температуру размягчения 100 – 130°C.

Отвердителями для них, как и для карбоксилсодержащих полиэфиров, служат триглицидилизоцианурат, глицидиловые эфиры поликарбоновых кислот, гидроксилалкиламиды, эпоксидные смолы [17]. При отверждении этих пленкообразователей эфирами поликарбоновых кислот или гидроксилалкиламидами образуются свето- и атмосферостойкие покрытия.

Акриловые смолы, содержащие карбоксильные группы, хорошо зарекомендовали себя в красках по металлу для наружного применения. Температуры их отверждения выше, чем эпоксино-акриловых порошковых красок, и составляют 170 – 200°C.

Другими пленкообразователями для порошковых красок являются полиакрилаты, содержащие гидроксильные группы. Для их отверждения, как и для ОН-полиэфиров, пригодны блокированные полиизоцианаты (тримеры изофорондиизоцианата, блокированные ϵ -капролактамом) или полиуретдионы. Порошковые краски на их основе образуют покрытия, которые по атмосферостойкости значительно превосходят аналогичные полиэфирные покрытия. Главный недостаток этих красок – высокая стоимость.

Несмотря на значительный прогресс в развитии химии и технологии порошковых красок, особенно в последнюю четверть XX в., все еще остается немало проблем как в отношении разработки новых более качественных материалов, так и совершенствования технологии получения покрытий. В перспективе предполагается разработка красок для покрытий со специальными свойствами, особенно материалов для наружного окрашивания автомобилей, которые не уступали бы по декоративным и эксплуатационным свойствам покрытиям на основе жидких органорастворимых красок. В настоящее