

# Оглавление

<b>1. Введение</b> .....	<b>11</b>
1.1. История развития	
1.2. Экономическое значение лакокрасочных материалов и покрытий .....	11
1.3. Классификация и состав лакокрасочных материалов .....	14
1.4. Технология лакокрасочных материалов и покрытий (Coating technology) .....	16
<b>2. Исходное сырье</b> .....	<b>18</b>
2.1. Пленкообразователи .....	18
2.1.1. Основы науки о полимерах .....	18
2.1.1.1. Основные понятия .....	18
2.1.1.2. Степень полимеризации, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение .....	23
2.1.1.3. Вторичные и агрегатные структуры полимеров .....	26
2.1.1.4. Сшитые полимеры .....	28
2.1.1.5. Общие сведения о растворах полимеров .....	29
2.1.1.6. Растворимость и параметры растворимости .....	30
2.1.1.7. Несовместимость .....	35
2.1.1.8. Вязкость растворов полимеров .....	36
2.1.1.9. Водные системы .....	40
2.1.1.10. Механические свойства полимеров – вязкоэластичность .....	43
2.1.1.11. Измерение вязкоэластичности .....	48
2.1.1.12. Температурная зависимость поведения полимеров – температура стеклования .....	51
2.1.2. Природные пленкообразователи .....	54
2.1.2.1. Природные смолы .....	54
2.1.2.2. Масла, окислительное высыхание .....	55
2.1.2.3. Битумы, асфальты, пеки .....	59
2.1.3. Модифицированные природные вещества .....	60
2.1.3.1. Модифицированные природные смолы .....	60
2.1.3.2. Модифицированные масла .....	62
2.1.3.3. Производные целлюлозы .....	63
2.1.3.4. Модифицированный природный каучук .....	66
2.1.4. Синтетические пленкообразователи .....	67
2.1.4.1. Насыщенные сложные полиэфиры .....	67
2.1.4.2. Ненасыщенные полиэфиры .....	73
2.1.4.3. Радиационноотверждаемые акрилаты .....	76
2.1.4.4. Алкидные смолы .....	78
2.1.4.5. Акриловые смолы .....	82
2.1.4.6. Полимерные дисперсии .....	86
2.1.4.7. Формальдегидные конденсаты .....	89
2.1.4.8. Эпоксидные пленкообразователи .....	95
2.1.4.9. Полиуретановые пленкообразователи .....	104
2.1.4.10. Другие пленкообразователи .....	112
2.2. Растворители .....	118
2.2.1. Классификация и определения .....	118
2.2.2. Свойства растворителей .....	120
2.2.2.1. Способность к образованию мостиковых водородных связей .....	120
2.2.2.2. Растворители со слабыми водородными связями .....	121
2.2.2.3. Растворители с умеренно сильными водородными связями .....	123

2.2.2.4. Растворители с сильными водородными связями	125
2.2.3. Свойства	126
2.2.3.1. Летучесть	126
2.2.3.2. Полярность	131
2.2.3.3. Поверхностное натяжение	131
2.2.3.4. Плотность	132
2.2.3.5. Вязкость	132
2.2.3.6. Другие физические свойства	135
2.2.3.7. Физиологическое действие	136
2.2.4. Растворители в лакокрасочных материалах	137
2.2.4.1. Влияние растворителей на свойства лакокрасочных материалов и покрытий	137
2.2.4.2. Растворители в лакокрасочных материалах с низким и средним сухим остатком	138
2.2.4.3. Растворители в лакокрасочных материалах с высоким сухим остатком	138
2.2.4.4. Растворители в водоразбавляемых лакокрасочных материалах	139
2.3. Пигменты и наполнители	140
2.3.1. Определения и классификация пигментов	140
2.3.2. Физические принципы	141
2.3.2.1. Морфология пигментов	142
2.3.2.2. Внешний вид пигментов	147
2.3.2.3. Взаимодействие пигмента с окружающей средой	153
2.3.3. Белые пигменты	156
2.3.3.1. Диоксид титана	157
2.3.3.2. Другие белые пигменты	166
2.3.4. Черные пигменты	166
2.3.4.1. Классификация	166
2.3.4.2. Пигментные сажи	167
2.3.5. Неорганические цветные пигменты	173
2.3.5.1. Общие свойства	173
2.3.5.2. Пигменты на основе оксидов и оксидгидроксидов	174
2.3.5.3. Кадмиевые пигменты	174
2.3.5.4. Хроматы	180
2.3.5.5. Ванадаты висмута	182
2.3.5.6. Железная лазурь	182
2.3.5.7. Ультрамарин	182
2.3.6. Органические цветные пигменты	183
2.3.6.1. Общие свойства	183
2.3.6.2. Классификация органических пигментов	184
2.3.6.3. Оптические свойства органических пигментов	187
2.3.6.4. Области применения органических пигментов	188
2.3.7. Блестящие пигменты	189
2.3.7.1. Металлические пигменты	190
2.3.7.2. Перламутровые и радужные пигменты	194
2.3.7.3. Пигменты, придающие покрытиям специальные эффекты	195
2.3.7.4. Создание специального эффекта	197
2.3.8. Функциональные пигменты	198
2.3.8.1. Противокоррозионные пигменты	199
2.3.8.2. Электропроводящие пигменты	204
2.3.9. Наполнители	205

2.3.9.1. Определение и классификация наполнителей	205
2.3.9.2. Производство наполнителей	207
2.3.9.3. Некоторые часто используемые наполнители	208
2.3.10. Красители	211
2.4. Добавки	214
2.4.1. Классификация и определения	214
2.4.2. Добавки, активные на границе раздела фаз	215
2.4.2.1. Пеногасящие и деаэрирующие добавки	215
2.4.2.2. Поверхностно-активные добавки	215
2.4.3. Реологические добавки	227
2.4.3.1. Введение	227
2.4.3.2. Загустители	228
2.4.3.3. Тиксотропные агенты	230
2.4.4. Светостабилизаторы	232
2.4.5. Биоциды	235
2.4.6. Смачивающие и диспергирующие агенты	236
2.4.7. Катализаторы и сиккативы	240
2.4.8. Матирующие агенты	242
<b>3. Лакокрасочные материалы, состав, пленкообразование</b>	<b>244</b>
3.1. Состав лакокрасочных материалов	244
3.2. Параметры, учитываемые при составлении рецептур ЛКМ	247
3.3. Объемная концентрация пигмента и свойства пленок	250
3.4. Органорастворимые лакокрасочные материалы	256
3.4.1. Материалы с низким и средним сухим остатком	256
3.4.2. Материалы с высоким сухим остатком	258
3.5. Водные лакокрасочные материалы	261
3.5.1. Водорастворимые и водоэмульсионные системы (водоразбавляемые ЛКМ)	261
3.5.2. Водоэмульсионные лакокрасочные материалы	264
3.6. Лакокрасочные материалы, отверждаемые по радикальному механизму	266
3.7. Порошковые краски	271
3.7.1. Пленкообразователи	273
3.7.2. Добавки	275
3.7.3. Пигменты	275
3.8. Неорганические лакокрасочные материалы и покрытия	276
3.8.1. Силикатные краски	276
3.8.2. Алкилсиликатные краски	277
3.9. Приготовление составов для диспергирования	278
3.9.1. Общее введение	278
3.9.2. Системы с высоким сухим остатком	281
3.9.3. Водные системы	282
3.10. Пленкообразование	283
3.10.1. Общее введение	283
3.10.2. Лакокрасочные материалы физической сушки	284
3.10.3. Химически отверждаемые лакокрасочные материалы	285
3.10.3.1. Системы с низким и средним сухим остатком	285
3.10.3.2. Системы с высоким сухим остатком	288
3.10.4. Водные лакокрасочные материалы	288
3.10.4.1. Водорастворимые системы	288
3.10.4.2. Дисперсии	290
3.10.5. Порошковые краски	291

<b>4. Производство лакокрасочных материалов</b> .....	<b>294</b>
4.1. Предварительный комментарий .....	294
4.2. Общее введение в производство лакокрасочных материалов – схема производства .....	294
4.3. Стадии процесса производства лакокрасочных материалов .....	296
4.4. Производство «из исходного сырья» и из паст – пример составления рецептуры .....	299
4.5. Расположение оборудования для производства ЛКМ .....	302
4.6. Метод производства порошковых красок .....	303
4.7. Дополнительная информация о смешении и растворении .....	303
4.8. Пластосмещение (Kneading) .....	307
4.9. Диспергирование, диспергирующие устройства .....	307
4.9.1. Общее введение в диспергирование .....	307
4.9.2. Напряжения, возникающие при диспергировании .....	308
4.9.3. Диспергирование с использованием смесителей с мешалкой .....	308
4.9.4. Диспергирование с использованием трехвалковых мельниц .....	313
4.9.5. Диспергирование с использованием дисковых мельниц (аттрикторов) .....	314
4.9.5.1. Механизм диспергирования в присутствии мелющих тел .....	314
4.9.5.2. Конструкции и рабочие параметры дисковых мельниц .....	315
4.9.5.3. Распределение времени нахождения в дисковой мельнице .....	319
4.9.5.4. Непрерывные и циклические процессы .....	321
4.9.6. Диспергирование в экструдере при производстве порошковых красок .....	323
4.10. Фильтрация .....	325
4.11. Дополнительная информация о производстве лакокрасочных материалов на водной основе .....	327
<b>5. Субстраты и их предварительная подготовка перед окрашиванием</b> .....	<b>329</b>
5.1. Введение .....	329
5.2. Принципы адгезионного взаимодействия .....	329
5.3. Металлические субстраты .....	335
5.3.1. Металлы и их поверхность .....	335
5.3.2. Наиболее важные металлические субстраты .....	335
5.3.2.1. Сталь .....	335
5.3.2.2. Цинк, оцинкованная сталь .....	336
5.3.2.3. Алюминий .....	337
5.3.2.4. Другие металлы .....	337
5.3.3. Удаление адгезированных слоев .....	338
5.3.3.1. Механические способы, абразивоструйная очистка .....	338
5.3.3.2. Газопламенная очистка .....	340
5.3.3.3. Травление .....	340
5.3.4. Очистка, обезжиривание .....	341
5.3.5. Нанесение конверсионных покрытий .....	343
5.3.6. Ручная подготовка металлических субстратов .....	346
5.4. Пластмассы .....	346
5.4.1. Пластмассы, их поверхность и способность к окрашиванию .....	347
5.4.2. Предварительная подготовка поверхности пластмасс перед окрашиванием .....	349
5.5. Древесина и изделия из древесины как субстраты .....	352
5.5.1. Древесина .....	352

5.5.2. Материалы на основе древесины . . . . .	355
5.5.3. Предварительная подготовка древесины и материалов на ее основе перед окрашиванием . . . . .	356
5.5.3.1. Отделка и выравнивание . . . . .	356
5.5.3.2. Замечания по способам защиты от старения древесины . . . . .	359
5.6. Минеральные субстраты . . . . .	359
5.6.1. Состав и свойства . . . . .	359
5.6.2. Предварительная подготовка субстратов минеральной природы . . . . .	365
<b>6. Нанесение и сушка лакокрасочных материалов . . . . .</b>	<b>369</b>
6.1. Методы нанесения и критерии их выбора . . . . .	369
6.2. Ручные методы окрашивания кистью, валиком, шпателем, протягиванием . . . . .	369
6.3. Окрашивание наливом . . . . .	371
6.4. Окрашивание вальцами . . . . .	372
6.5. Окрашивание окунанием, струйным обливом и другими подобными способами . . . . .	373
6.6. Методы окрашивания электроосаждением . . . . .	375
6.6.1. Принципы электрохимии . . . . .	376
6.6.2. Устройство установки электроосаждения и контроль ванны . . . . .	381
6.6.3. Перспективы развития и области применения . . . . .	384
6.7. Процессы окрашивания распылением . . . . .	384
6.7.1. Методы распыления без электростатической зарядки . . . . .	385
6.7.1.1. Пневматическое распыление . . . . .	385
6.7.1.2. Гидравлическое (безвоздушное) распыление . . . . .	391
6.7.1.3. Последние разработки в области методов распыления . . . . .	393
6.7.2. Электростатическое распыление . . . . .	394
6.7.3. Центробежное распыление . . . . .	398
6.7.4. Процесс пленкообразования после нанесения материала распылением . . . . .	400
6.7.5. Агрегаты для распыления двухкомпонентных лакокрасочных материалов . . . . .	401
6.7.6. Области применения . . . . .	403
6.8. Окрашивание порошковыми ЛКМ . . . . .	404
6.8.1. Способы окрашивания спеканием порошка . . . . .	404
6.8.2. Методы электростатического нанесения . . . . .	404
6.9. Камеры распыления . . . . .	409
6.9.1. Вентиляция камер . . . . .	409
6.9.2. Очистка исходящего воздуха . . . . .	411
6.9.3. Системы подачи ЛКМ . . . . .	414
6.9.4. Способы автоматизированного окрашивания . . . . .	415
6.9.5. Конвейерные системы . . . . .	417
6.10. Сушильные установки . . . . .	418
6.10.1. Условия сушки в печи . . . . .	419
6.10.2. Обзор методов сушки . . . . .	419
6.10.3. Сушка циркулирующим воздухом (конвективная сушка) . . . . .	421
6.10.4. Инфракрасная сушка (ИК-излучением) . . . . .	423
6.10.5. Другие способы радиационного отверждения («химическая радиационная сушка») . . . . .	425
6.10.6. Способы электрической сушки . . . . .	427

<b>7. Технология окрашивания лакокрасочными материалами</b> .....	<b>429</b>
7.1. Лакокрасочные материалы и покрытия: рынок и области применения	429
7.2. Окрашивание автомобилей на сборочных линиях (первичное окрашивание автомобилей, OEM 1) .....	429
7.3. Автомобильные ремонтные лакокрасочные материалы .....	437
7.4. Промышленные лакокрасочные материалы для пластмасс .....	443
7.5. Окрашивание железнодорожных транспортных средств .....	444
7.6. Окрашивание рулонного и листового металла (Coil coating) .....	445
7.7. Электроизоляционные материалы .....	447
7.8. Лакокрасочные материалы для других металлов .....	448
7.9. Окрашивание древесины и материалов на ее основе .....	450
7.10. Защита зданий и сооружений/ окрашивание субстратов минеральной природы .....	454
7.11. Отделение, подготовка и переработка для вторичного использования лакокрасочных материалов и их остатков .....	457
7.12. Удаление старых покрытий .....	460
7.13. Управление качеством, надежностью процесса и гарантия качества .....	461
<b>8. Методы исследования и техника измерения</b> .....	<b>466</b>
8.1. Реология и реометрия .....	466
8.1.1. Принципы реологии .....	466
8.1.2. Практическое значение характеристик вязкости .....	470
8.1.3. Измерение вязкости .....	471
8.1.4. Вязкоэластичное состояние .....	474
8.2. Характеристики растворителей и жидких продуктов .....	475
8.2.1. Состав и степень чистоты жидких материалов .....	476
8.2.2. Характеристики безопасности .....	478
8.2.3. Характеристики, связанные с практическим применением .....	479
8.3. Характеристики твердых веществ .....	484
8.4. Методы контроля жидких лаков и красок .....	485
8.4.1. Оптические свойства .....	485
8.4.2. Эмиссия .....	492
8.4.3. Пленкообразование, течение и отверждение .....	493
8.4.4. Стабильность ЛКМ в замкнутой системе .....	496
8.5. Специальные методы контроля порошковых красок .....	497
8.6. Характеристики покрытий после их нанесения .....	498
8.6.1. Измерение толщины пленки .....	498
8.6.2. Оптические свойства покрытий, цвет и колориметрия .....	500
8.6.3. Физико-механические и технологические свойства покрытий .....	508
8.6.4. Светостабильность и атмосферостойкость .....	519
8.7. Повреждение покрытий и систем покрытий .....	523
<b>9. Защита окружающей среды и безопасность производства</b> .....	<b>526</b>
9.1. Контроль за загрязнением воздуха .....	526
9.2. Контроль за загрязнением воды .....	528
9.3. Законодательство по отходам и переработка отходов .....	529
9.4. Безопасность при работе с лакокрасочными материалами и получении покрытий .....	531
9.5. Транспортировка .....	533
9.6. Экологический контроль: информация и ограничения .....	533
<b>Предметный указатель</b> .....	<b>537</b>
<b>Приложение: Номенклатура</b> .....	<b>548</b>

# 1. Введение

## 1.1. История развития

Впервые краски начали использовать примерно 30 000 лет тому назад. Люди применяли смеси из окрашенной глины, сажи, жира и других природных веществ для украшения своих тел, домов и культовых мест. Одним из примеров этого являются пещерные росписи, обнаруженные в южной Франции и северной Испании.

### *В древние времена*

Во времена развитых цивилизаций Египта (с 4000 г. до н.э.), Греции и Рима использовались сложные способы окрашивания для украшения или опознавания сосудов, статуй, орудий труда и зданий. Сырьем служили растительные смолы, крахмал, мездровый клей, молоко (продукты), пчелиный воск, древесный уголь и различные минералы. Природные красители, такие, как индиго, пурпурный и красильная марена, применяли для окрашивания текстиля, волокон, древесины, бумаги и кожи.

В отличие от описанного выше декоративного использования красок, искусство лакировки для получения ровной и блестящей поверхности было разработано в Китае, начиная примерно с 2000 г. до н.э. Лаки делали на основе сока китайского дерева, и они, помимо придания декоративного эффекта, выполняли также защитную функцию. Другое сырье — бальзамы и смолы, киноварь и ультрамарин поступали преимущественно из Индии. Слово «лак» произошло от «лакша» (laksha), которым в древнем священном индийском языке санскрит называли шеллак, представляющий собой смолу, вырабатываемую особыми насекомыми («лаковые насекомые», lac insects) из сока индийского фигового дерева.

Развитие мореплавания обусловило появление новой важной области применения лакокрасочных материалов (ЛКМ). В IV в. до н.э. происходила широкая миграция из Малой Азии вплоть до Англии и Скандинавии как по суше, так и по морю. Деревянные корабли, на которых перевозили мигрантов, делали водонепроницаемыми путем обработки смесями невысыхающих (неотверждаемых) масел с древесными смолами или природным асфальтом.

Если теперь сделать скачок во времени и перейти примерно к 1100 году н.э., то мы обнаружим, что немецкий золотых дел мастер и монах Рогер фон Хельмарсхаузен, Теофилус (Roger von Helmarschausen, Theophilus) описал приготовление лака путем нагревания льняного масла с расплавленным янтарем. Этот процесс, известный как процесс варки, получил дальнейшее развитие, и к XVII в. уже было разработано много составов для приготовления лакокрасочных материалов и покрытий из различных природных смол, льняного масла и спирта.

## ***В современную эпоху***

Промышленная революция XVIII в. вызвала резкое увеличение спроса на лакокрасочные материалы. В частности, возрастающее количество товаров и сооружений, производимых из склонного к ржавлению железа, требовало их защиты от разрушения под влиянием атмосферных воздействий. Кроме того, странам, экономика которых сильно зависела от мореплавания, требовались большие количества судовых красок. Первые лакокрасочные заводы, которые появились в Англии в 1790 г., выросли из средних по размеру лакокрасочных мастерских. Затем появились заводы в Голландии, а позднее — в Германии и других странах.

Даже в XIX в. все сырье для производства лакокрасочных материалов, за исключением нескольких синтетических пигментов, уже выпускаемых в промышленном масштабе [железная лазурь (милори), синий кобальт, зеленый минеральный пигмент, желтый крон], было природным. Тогда начали различать краски с большим содержанием летучих компонентов (*volatile paints*), лаки и краски с большим содержанием масла (*long-oil paints*). Последние производили путем совместного нагревания смол с высыхающими маслами в «варочных котлах», добавляя при необходимости пигменты. Сильно возросла механизация процесса добавления пигментов — вначале использовали конические мельницы, затем, с начала XX в. — цилиндрические. Большим недостатком этих материалов было длительное время их высыхания; требовалось несколько недель, для того чтобы окрасить вагон или машину.

## ***В XX веке***

Огромные изменения в технологии ЛКМ произошли в начале XX в. Особенно важными были следующие достижения:

- развитие полимерной химии;
- изобретение в 1913 г. Генри Фордом производственной линии для массового выпуска автомобилей.

В ответ на требования по ускорению процесса окрашивания была разработана технология нанесения нитроцеллюлозных ЛКМ распылением.

В 1907 г. на рынке появился первый полностью синтетический полимер — фенолформальдегидный конденсат («Бакелит»). Вслед за ним быстро появились виниловые полимеры, мочевиноформальдегидные и, начиная с 1930 г. и далее, алкидные смолы, акриловые, полиуретановые и меламиноформальдегидные. Эпоксидные смолы начали применять в конце 1940-х годов. Диоксид титана занял место основного белого пигмента после начала его массового производства в 1919 г.

Эти достижения в химии ЛКМ сопровождалось параллельными успехами в развитии технологии покрытий. В дополнение к различным способам нанесения кистью и распылителем появились новые — электроосаждение, электростатическое распыление и порошковая окраска. Наряду с естественной сушкой на воздухе были разработаны методы инфракрасного и радиационного отверждения (УФ-, ускоренными электрона-

ми), продолжала развиваться автоматизация процессов окрашивания. Следует упомянуть о все возрастающей роли экологических технологий, не загрязняющих воздух и воду и уменьшающих отходы производства.

Методы испытаний ЛКМ и покрытий (Пк) можно рассматривать как опору, на которой держится современная лакокрасочная промышленность. Надежный количественный контроль способности к растеканию, оптических свойств, высыхания, адгезии, противокоррозионного действия и многих других свойств ЛКМ и/или Пк является необходимым условием для дальнейшего улучшения качества продукции и ее практического применения. В настоящее время многие компании продают приборы для разнообразных методов испытаний, большинство из которых регламентировано соответствующими стандартами.

*Подводя итог, можно сказать, что производство и применение ЛКМ и Пк развивалось с доисторических времен, пройдя путь от искусства отдельных кустарей, эмпирического ремесла до современных, весьма сложных технологий, основанных на достижениях многих отраслей знаний.*

## **1.2. Экономическое значение лакокрасочных материалов и покрытий**

Лакокрасочная промышленность является средней по размерам, хотя и с усиливающейся тенденцией к интернационализации. В 1966 г. около 300 лакокрасочных заводов в Германии с персоналом примерно 23 000 человек производили свыше 1,7 млн. т ЛКМ и растворителей на общую сумму приблизительно 4 млрд. евро. Это составляло около 0,7% товарного производства Германии. Произведенное количество эквивалентно 3000 полностью загруженных поездов.

Экономическая выгода этих материалов становится очевидной, если посмотреть на их применение. Подавляющее большинство Пк на основе ЛКМ, кроме придания декоративного вида, имеет целью защитные функции, а значит, и сохранение ценностей. 1,7 млн. т ЛКМ можно окрасить и поэтому защитить от коррозии, разрушения под влиянием атмосферных воздействий и/или механического разрушения площадь примерно в 2600 км<sup>2</sup> (равную почти по размеру Оксфордширу) покрытием толщиной 200 мкм.

Ассортимент производимой продукции весьма широк, %:

• вододисперсионные краски и штукатурки	≈ 45
• органоразбавляемые материалы	≈ 35
• порошковые краски	≈ 4
• материалы для электроосаждения	} ≈ 16
• водоразбавляемые материалы	
• промышленного назначения	
• другие материалы	

В приведенном выше соотношении продукции доля порошковых красок обманчиво кажется слишком низкой, поскольку 1 ч. (по массе) порошковой краски эквивалентна 2 – 3 ч. (по массе) жидкой.

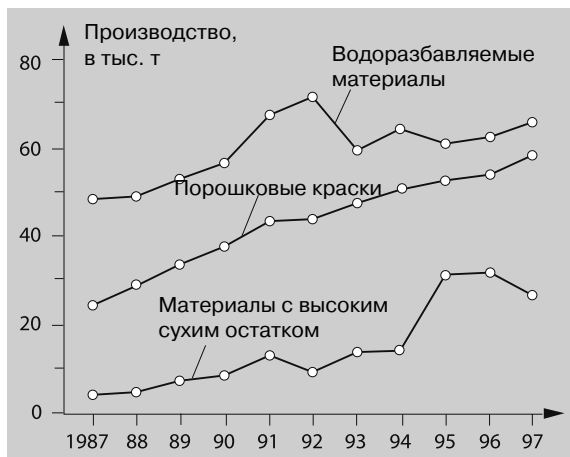


Рис. 1.1.

Производство безопасных для окружающей среды материалов в Германии в 1987 – 1997 гг. [4] (Водоразбавляемые материалы: только материалы для электроосаждения, за исключением латексных красок)

Мы закончим этот раздел рассмотрением трех классов безопасных для окружающей среды материалов: водоразбавляемых, порошковых и с высоким сухим остатком. Ежегодное производство этих материалов постоянно возрастало с середины 1970-х годов (рис.1.1). В 1977 г. производство этих трех типов материалов в Германии составляло 152 000 т или около 53% общего объема выпуска ЛКМ промышленного назначения.

Для полноты картины необходимо упомянуть, что имеются другие материалы с низким содержанием растворителей или без них, например материалы радиационного отверждения, двухкомпонентные системы без растворителей и водоэмульсионные краски.

### 1.3. Классификация и состав лакокрасочных материалов

Стандарт ДИН 55 945 (выпущен в декабре 1988 г.)<sup>1)</sup> называется «Краски и лаки. Термины и определения для лакокрасочных материалов. Основные термины».

Согласно этому стандарту, **краской** называется продукт в жидком или пастообразном виде, который наносится главным образом кистью, валиком или распылителем.

Продукт на основе органических связующих (модифицированных природных веществ, синтетических полимеров), который после нанесения на подложку образует когезионную, водонепроницаемую (непоглощающую), защитную и, возможно, декоративную пленку, называется **покрывным материалом** (coating material). Само Пк правильно называть **покрывной системой** (coating system); она входит в состав **покрывной пленки** (coating film).

Этим определением не охватываются (полимерные) водоэмульсионные, силиконовые водоэмульсионные и клеевые краски, а также типографские краски.

<sup>1)</sup> Сейчас ДИН EN 971-1.

**Покрывной порошок** (coating powder) представляет собой порошковый материал (powder coating), который образует пленку после нанесения на подложку и сплавления. (Так как покрывные порошки не находятся в жидком или пастообразном состоянии, то по определению они не относятся к категории красок.) Термином краска (paint) называют пигментированный материал или пигментированный лак («блестящая краска», gloss paint). Этот стандарт включает также другие материалы, такие, как наполнители, штукатурки на основе синтетических смол и покрывные составы для пола.

Все покрывные материалы имеют состав, представленный ниже. Не обязательно все из перечисленных компонентов присутствуют в различных покрывных материалах. (Прозрачный лак не содержит никаких пигментов, а в порошковой краске отсутствуют растворители.):

<b>Покрывной материал</b>	
Нелетучая часть	Летучая часть
Пигменты	Растворители или дисперсионная среда
Наполнители	Летучие добавки (продукты, выделяющиеся при горячей сушке)
Пленкообразователи	
Нелетучие добавки	

## **Пигменты**

Тонкодисперсные придающие цвет и/или ингибирующие коррозию порошки, практически нерастворимые в применяемой среде (растворителе), например диоксид титана, сажа, перламутровые пигменты, фосфат цинка.

## **Наполнители**

Порошки, практически нерастворимые в применяемой среде, которые придают или улучшают отдельные технологические свойства и увеличивают объем покрывного материала (степень наполнения).

## **Пленкообразователи**

Полимерные или образующие полимеры вещества, ответственные за образование пленки, например хлорированный каучук, алкидная смола, полиэфир/полиизоцианатные смеси (двухкомпонентные системы), олигоэфиракрилаты (радиационноотверждаемые).

## **Добавки**

Вещества, обычно добавляемые в небольших количествах, которые влияют на отдельные химические или технологические свойства, например ускорители отверждения (катализаторы), загустители, диспергаторы, добавки, улучшающие розлив, матирующие добавки, стабилизаторы.

## **Растворители**

Жидкости или смеси жидкостей, способные растворять пленкообразователь (пленкообразователи), например бутилацетат, бутилцеллозольв, уайт-спирит, вода.

При использовании для корректировки технологических свойств (вязкости) их называют также разбавителями (thinning agent or thinners).

## **Дисперсионные среды**

Жидкости, не растворяющие пленкообразователь (пленкообразователи), а удерживающие его в виде тонкой, микрогетерогенной дисперсии (или эмульсии), например вода, а в неводных дисперсиях — углеводороды.

Следует остановиться еще на одном термине, который часто используют неправильно, — «**связующее**» (binder). Согласно стандарту ДИН 55 945, связующим является нелетучая часть покрывного (лакокрасочного) материала за исключением пигментов и наполнителей, но включающая нелетучие добавки, такие, как пластификаторы и сиккативы. Однако довольно часто термин «связующее» употребляют в смысле «пленкообразователь».

### ***1.4. Технология лакокрасочных материалов и покрытий (Coating technology)***

В широком смысле слова весь курс обучения лакокрасочным материалам и покрытиям — как в данном руководстве — можно рассматривать как «технологии покрытий» (coating technology). Однако более точно термин coating technology в противоположность химии Пк относится к технологии производства и переработки ЛКМ, причем переработку можно разделить на две стадии — процесс нанесения ЛКМ на изделие (распылением, окунанием, кистью и т.д.) и процесс сушки или отверждения (воздушная сушка, горячая сушка, радиационное отверждение).

Типичная проблема в технологии Пк, которая является показательной для многих других, это проблема соблюдения баланса между растеканием материала по поверхности подложки после нанесения и образованием потеков и капель. После нанесения материала на изделия должна образовываться равномерно распределенная пленка. Для достижения этого любые неровности, возникшие при нанесении, такие, как следы от кисти, капли при распылении или следы от валика, должны исчезнуть сами, пока пленка еще достаточно текучая, т.е. не слишком высохшая.

С другой стороны, жидкая пленка не должна стекать с вертикальных поверхностей, так как это приведет к образованию потеков (running), наплывов (sagging) и других дефектов. Таким образом, наносимый материал должен удовлетворять двум

противоречащим друг другу требованиям, и сбалансировать их можно только путем грамотного составления рецептуры материала и регулирования условий нанесения.

Решение этой проблемы зависит от следующих параметров:

- шероховатости поверхности подложки;
- формы и степени неровности исходной влажной пленки;
- характера испарения растворителя или смеси растворителей;
- изменения вязкости в процессе испарения;
- реологических свойств (ньютоновское поведение, псевдопластическое, тиксотропное);
- поверхностного натяжения (величины и постоянства);
- наклона рассматриваемой поверхности.

Этот пример иллюстрирует не только всю сложность технологии покрытий, но также показывает, что при разработке ЛКМ их свойства должны полностью соответствовать технологическим условиям при нанесении.

#### **Литература**

1. G. Benzing et al.: Pigmente und Farbstoffe fuer die Lackindustrie. 2nd edn. Expert-Verlag, Ehningen 1992
2. H. Biegel: Industrielacke (Die Bibliothek der Technik, vol.39). Verlag moderne Industrie, Landsberg/Lech 1990
3. Brockhaus Enzyklopaedie, vol.22, 19th edn., F.A. Brockhaus GmbH, Mannheim 1993
4. Deutsches Lackinstitut: Eindrücke — Die Lackindustrie in Deutschland 1997/98
5. DIN 55 945 (Dec. 1988)
6. V. Harenberg (Ed.): Harenberg Lexikon der Gegenwart — Aktuell'97. Harenberg Lexikon-Verlag, Dortmund 1996
7. H. Kittel (Ed.): Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen. Vol.1/Part 1, Verlag W. A. Colomb, Stuttgart — Berlin 1971
8. D. Ondratschek (Ed.): Taschenbuch fuer Lackierbetriebe 1997. Curt R. Vincentz Verlag, Hanover 1996 (1998 onwards «Jahrbuch fuer Lackierbetriebe»)
9. Verlag Rommerskircher (Ed.): Themen — Service fuer Presse, Hoerfunk und Fernsehen — Klebstoffe
10. D. Stoye (Ed.): Paints, Coating, and Solvents. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1993

## ***2. Исходное сырье***

### ***2.1. Пленкообразователи***

Пленкообразователями, которые часто неточно называют связующими (см.1.3), могут быть обычно органические полимеры или олигомеры (преполимеры), которые образуют полимеры в процессе отверждения покрытия. Назначение пленкообразователя – образовывать когезионную лакокрасочную пленку или Пк на конкретной подложке и, если нужно, удерживать вместе все другие нелетучие компоненты данного Пк, в особенности пигменты и наполнители. Таким образом, пленкообразователь является основой (базисом) любого ЛКМ.

В зависимости от происхождения пленкообразователи могут быть разделены на:

- природные;
- модифицированные природные (искусственные);
- синтетические.

Важность пленкообразователей возрастает в указанной выше последовательности. Немодифицированные природные вещества в настоящее время используются в очень небольшом количестве в немногих ЛКМ, их никогда не применяют в качестве единственного пленкообразователя. За исключением так называемых биопокровтий (bio-coatings) или природных Пк (natural coatings), природные пленкообразователи используют в наше время в основном в некоторых типографских красках.

Прежде чем перейти к рассмотрению химии и свойств отдельных пленкообразователей, важно ознакомиться с основами науки о полимерах, которые будут изложены в следующем разделе.

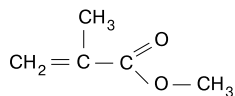
#### ***2.1.1. Основы науки о полимерах***

##### ***2.1.1.1. Основные понятия***

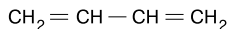
В данном разделе рассматриваются основные понятия химии полимеров, которые имеют отношение к области пленкообразователей.

**Мономером** называется вещество, состоящее из малых реакционноспособных молекул, которые могут быть превращены в полимер по реакции полимеризации или поликонденсации (см. ниже).

Примеры:



метилметакрилат  
(метильный эфир  
метакриловой кислоты)

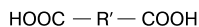


1,3-бутадиен

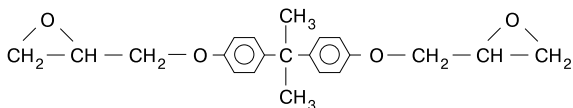


диол

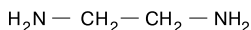
(R, R' — скелет молекулы, неуточненный)



дикарбоновая кислота



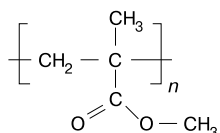
диглицидиловый эфир бисфенола А (ДГЭБА)



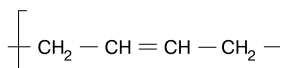
этилендиамин

**Полимер** (высокомолекулярное вещество) представляет собой вещество, состоящее из (очень) длинных молекул полимера (макромолекул) или протяженных сетчатых молекулярных структур. Макромолекулы могут иметь молекулярную массу от нескольких тысяч до нескольких миллионов г/моль.

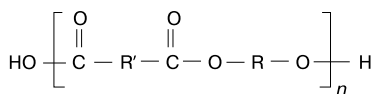
Примеры:



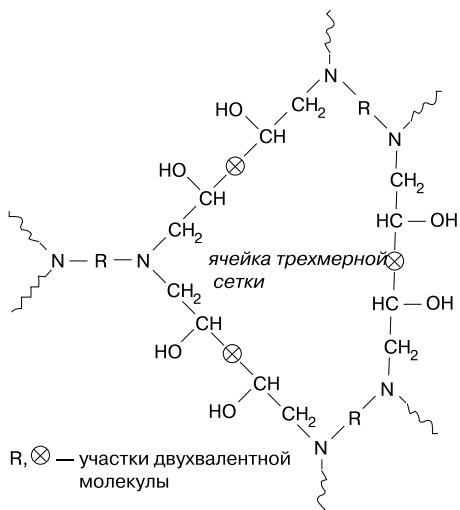
полиметилметакрилат



1,4-полибутадиен



линейный сложный полиэфир



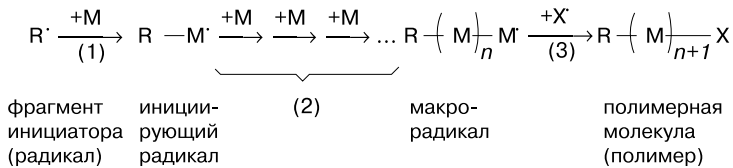
отвержденная амином эпоксидная смола  
(поперечное сечение трехмерной сетки)

Сравнительно низкомолекулярные полимеры вплоть до молекулярной массы 2000 г/моль называются **олигомерами**.

*Полимеризацией* называется химическая реакция, в которой один или более (разных) мономеров превращаются в полимер. Ниже кратко рассматриваются три основных типа реакций полимеризации.

### • Полимеризация присоединением по цепной реакции

Полимерная молекула образуется сразу после начала реакции, максимум через несколько секунд, за счет химического связывания многих молекул мономеров без выделения побочных продуктов. Этот процесс можно представить, как показано ниже для случая радикальной полимеризации:



(1) Реакция иницирования

(2) Реакция роста (очень быстрая)

(3) Обрыв цепи

M — молекула мономера

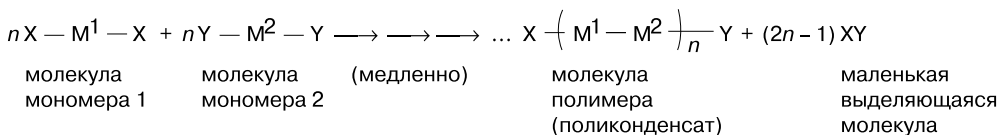
X' — радикал, обрывающий цепь

С точки зрения химической кинетики это цепная реакция в том смысле, что за одним актом стадии роста сразу же неизбежно следует очередной. Акриловые полимеры и полимерные дисперсии являются примерами продуктов полимеризации.

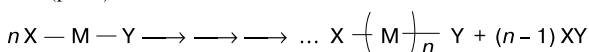
### • Конденсационная полимеризация (поликонденсация)

Молекулы мономеров реагируют относительно медленно на отдельных, независимых друг от друга стадиях роста с образованием полимера, при этом выделяются небольшие молекулы побочных продуктов (в основном воды). Макромолекулы образуются в течение достаточно большого промежутка времени, обычно за несколько часов.

Схемы уравнения реакции (для бифункциональных мономеров):



или (реже)

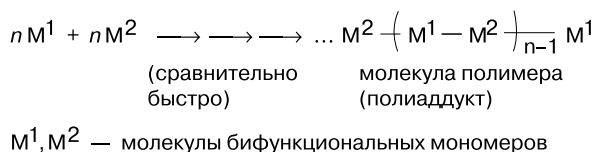


Синтез сложных полиэфиров (см. выше) или меламиноформальдегидных смол происходит по реакции конденсационной полимеризации с выделением воды.

### • Полимеризация присоединением по ступенчатой реакции

Реакция протекает примерно так же, как и конденсационная полимеризация, но без выделения каких-либо побочных продуктов.

Схема уравнения реакции (для бифункциональных мономеров):



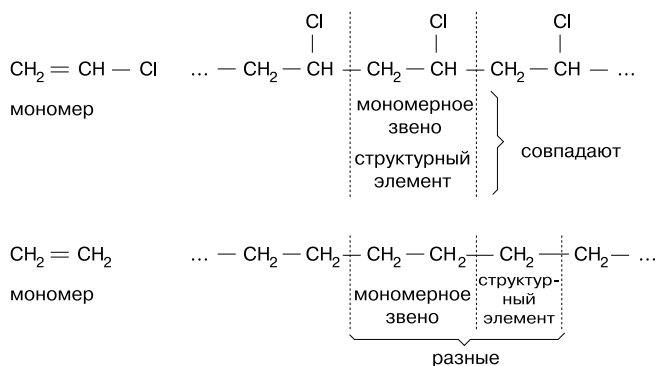
Примерами полимеризации присоединением по ступенчатой реакции являются сшивание эпоксидной смолы амином (см. выше) и образование полиуретанов из полиола и полиизоцианата.

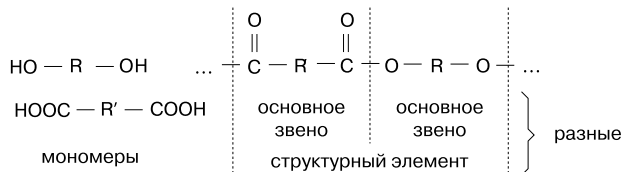
Продукты указанных реакций полимеризации обычно называют полимерами, поликонденсатами или полиаддуктами в соответствии с типом реакции.

*Мономерным звеном* или *основным звеном* называется часть полимерной молекулы, образованная из молекулы мономера (мономер изменяется при вхождении в полимерную молекулу).

Термин *структурный элемент* (*структурное звено, составное повторяющееся звено*) означает наименьшую возможную часть цепи полимерной молекулы; при построении их в ряд — вплоть до концевых групп — эти элементы (составные звенья) образуют полимерную молекулу. Только простые полимерные молекулы очень регулярного строения, такие как гомополимеры (см. ниже), содержат структурный элемент. Большинство синтетических пленкообразователей является статистическими сополимерами (см. ниже) и поэтому по определению не имеет структурных элементов.

Примеры:





## Линейные, разветвленные, сшитые полимеры

Как показано на рис. 2.1, *линейные полимеры* состоят только из цепных неразветвленных молекул. *Разветвленные полимеры* состоят из молекул, цепи которых имеют разветвления: там, где возможно, следует различать основную цепь и боковые цепи. *Сшитые полимеры* состоят из трехмерных молекулярных сеток. Среднее межузловое расстояние сетки можно также характеризовать термином *crossling density* (частота поперечных связей, плотность полимерной сетки, плотность сшивки) (см. 2.1.1.4).

В соответствии с данными структурами полимеры можно разделить на следующие три типа:

### • Термопласты

Они представляют собой линейные или разветвленные, размягчающиеся при нагревании полимеры, растворимые в подходящих растворителях <sup>1)</sup>.

### • Эластомеры

Слабосшитые<sup>2)</sup>, эластичные (или пластичные), нерастворимые в растворителях, но легко набухающие полимеры.

### • Терморектопласты (терморективные)

Это сильно сшитые, почти не размягчающиеся при нагревании, нерастворимые, но слабо набухающие в растворителях полимеры.

В случае полимеров диенов, т.е. молекул с двумя сопряженными двойными связями, следует различать *цис*- и *транс*-полимеры, а также 1,2- и 1,4-полимеры, как показано справа на примере формул бутадиена-1,3:

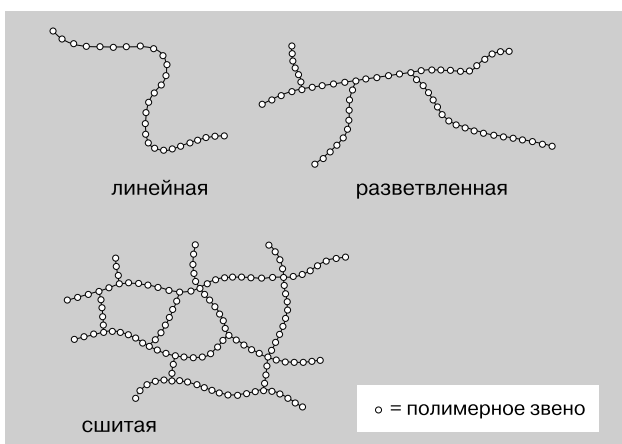
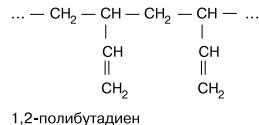
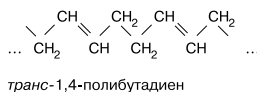
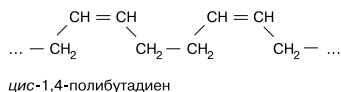


Рис. 2.1.

Линейная, разветвленная и сшитая молекулы/полимеры

<sup>1)</sup> Кроме редких исключений, таких как политетрафторэтилен.

<sup>2)</sup> Несшитые термоэластопласты являются относительно новым типом полимеров.



## Гомополимеры, сополимеры

При полимеризации одного мономера получают *гомополимер*. В случае участия двух или более мономеров образуется *сополимер*. Используется также термин *терполимер* для названия полимера, полученного из трех мономеров. В зависимости от характера распределения мономерных звеньев в сополимере различают *статистические*, *чередующиеся*, *блоксополимеры* и *привитые сополимеры*, что показано на схеме ниже.

Описанные выше структурные особенности полимерных молекул можно объединить одним термином — *первичные структуры*. Вследствие того что молекулы принимают различные формы в пространстве и затем группируются одна возле другой, появляются *вторичные* и *агрегатные* структуры.

### 2.1.1.2. Степень полимеризации, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение

Размер полимеров может быть охарактеризован только усредненными значениями, поскольку реакции полимеризации приводят к статистическому распределению молекул по размерам. Обычно используют следующие величины:

A A A B A A B B B B B A B A A A B B A      A, B — мономерные звенья

статистический сополимер

A B A B A B A B A B A B A B A B A B A

чередующийся сополимер

A A A A A B B B B B B A A A A B B B

блоксополимер

A A A A A A A A A A A A A A A A  
 B            B            B  
 B            B            B  
 B            B            B  
               B            B  
               B

привитой сополимер

- Средняя степень полимеризации ( $\bar{P}$ ):

Выражает среднее число мономерных звеньев (основных звеньев) в молекуле полимера.

- Средняя молекулярная масса ( $\bar{M}$ ):

Выражает среднюю молекулярную массу полимерной молекулы.

Эти две величины связаны между собой молекулярной массой мономерного звена (в случае гомополимеров) или средней молекулярной массой мономерного звена  $M_{\text{моно}}$  (в случае сополимеров):

$$\bar{M} = \bar{P} \cdot M_{\text{моно}} .$$

Чаще пользуются средней молекулярной массой, чем средней степенью полимеризации. Существует несколько определений средних значений молекулярной массы полимера. Два из них, наиболее часто употребляемых, приведены ниже:

*Среднечисловая молекулярная масса:*

$$\bar{M}_n = \sum \left( \frac{N_i}{\sum N_i} \right) \cdot M_i = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} ,$$

где  $N_i$  — число молекул с молекулярной массой  $M_i$ , а  $\sum N_i$  — общее число молекул в навеске данного полимера.

С математической точки зрения среднечисловое значение является средним арифметическим молекулярной массы.

*Среднемассовая молекулярная масса:*

$$\bar{M}_w = \sum \left( \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} \right) \cdot M_i = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} .$$

Поскольку среднемассовая величина учитывает не число, а массу молекул, большие молекулы оказывают большее влияние на расчетное среднее значение, чем то же число малых молекул. Поэтому величины среднемассовой молекулярной массы превышают среднечисловые. Чем больше относительное различие между среднечисловыми и среднемассовыми величинами (известное как *неоднородность*,  $U$ ), тем шире молекулярно-массовое распределение.

$$U = \frac{\bar{M}_w - \bar{M}_n}{\bar{M}_n} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1$$

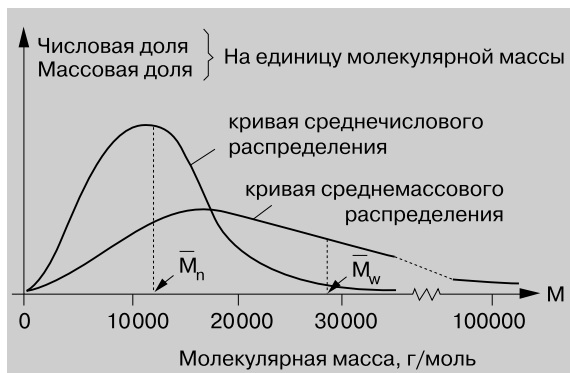


Рис. 2.2.

Кривые молекулярно-массового распределения пленкообразователей (схематическое изображение, кривые сглажены)

пределение является результатом перекрывания многих индивидуальных более узких распределений.

В промышленности обычно применяют три метода определения средних значений молекулярной массы.

### • Вискозиметрия

Вискозиметрия основана на зависимости между молекулярной массой полимера и вязкостью его раствора в соответствующем растворителе: при этом определяют величину средневязкостной молекулярной массы (или другие величины, например значения  $K$ ).

### • Парофазная осмометрия

Это термодинамический (микрокалориметрический) метод; он позволяет определить среднечисловую молекулярную массу.

### • Гель-проникающая хроматография (ГПХ)

ГПХ получила распространение в качестве стандартного метода. Образец раствора полимера пропускают через колонки, заполненные гелевыми набухающими микропористыми частицами. Чем больше молекулы, тем менее часто или менее глубоко они проникают в поры и, следовательно, более быстро выходят из колонки. Существуют методы, позволяющие по данным ГПХ рассчитать значения среднечисловой, среднемассовой молекулярной массы или молекулярно-массовое распределение.

(Вместо  $U$  часто используют отношение  $D = M_w/M_n$ , называемое *полидисперсностью*.)

На практике кривые молекулярно-массового распределения не симметричны, а искривлены, как показано на рис. 2.2. У полимеров, получаемых по реакции полимеризации, молекулярно-массовое распределение часто бывает очень несимметричным, что обусловлено отсутствием временного или пространственного постоянства условий протекания реакций полимеризации при осуществлении их в промышленном масштабе. Поэтому общее рас-

### 2.1.1.3. Вторичные и агрегатные структуры полимеров

Молекулы несшитых полимеров, как в растворе, так и в нерастворенном состоянии, обычно имеют форму вытянутых в большей или меньшей степени клубков (рис. 2.3). Это обусловлено тем, что, во-первых, многие атомы полимерной цепи, связанные друг с другом одинарными связями, могут поворачиваться относительно друг друга практически в любом направлении, а, во-вторых, наличием углов связей, т.е. связи не расположены относительно друг друга линейно. В предельном случае практически возможна вытянутая зигзагообразная цепь, однако вероятность того, что все связи будут ориентированы подобным образом, практически равна нулю. (Для сравнения молекулы газа заполняют все доступное пространство, а не выстраиваются самопроизвольно в цепь.)

Если присутствует одновременно много таких полимерных клубков, они могут разместиться либо рядом друг с другом, оставаясь в основном разделенными (ячеистая структура, см. рис. 2.4, а), либо взаимно проникнуть друг в друга, образуя подобие молекулярного войлока (сетчатая структура, см. рис. 2.4, б). Для покрытий последняя структура более предпочтительна, так как она обеспечивает более высокие показатели механических свойств.

В дополнение к этим статистическим условиям необходимо учитывать наличие внутри- и межмолекулярных сил притяжения<sup>1)</sup> (ван-дер-ваальсовы си-

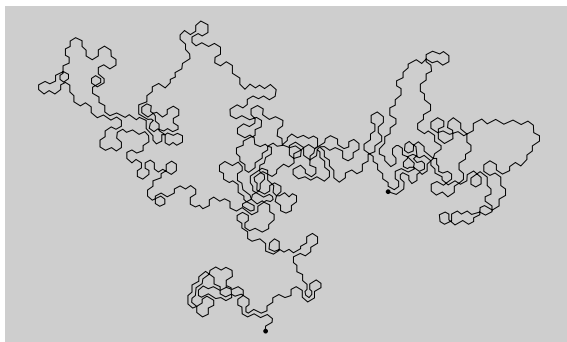


Рис. 2.3.

Статистический клубок молекулы линейного полимера (макромолекулы) [3]

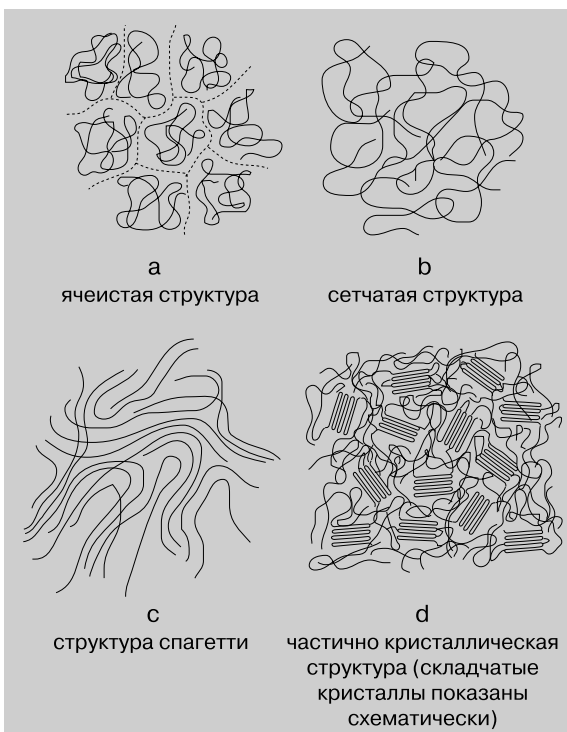


Рис. 2.4.

Агрегатные структуры полимеров

<sup>1)</sup> Внутримолекулярные: в самой молекуле, межмолекулярные: между разными молекулами.

лы и водородные связи) между полимерными сегментами. Обычно различают следующие основные виды межмолекулярных взаимодействий:

- *Дисперсионные силы:*

Слабые; существуют между всеми атомами и молекулами (причина их появления: временные асимметрии в распределениях заряда внутри атомов и молекул).

- *Полярные силы:*

Средние по величине; существуют между полярными связями (постоянные диполи) или ионами и поляризуемыми связями (наведенные диполи).

- *Водородные связи:*

Сильные; образуются главным образом между ОН- или NH- связями и свободными электронными парами атомов О или N. [Прочность обычных химических связей (валентных связей) в десятки раз больше, чем водородных связей.]

Известно следующее общее правило: чем сильнее межмолекулярные силы притяжения, тем сильнее взаимное связывание (сцепление) между разными макромолекулами за счет укладки молекулярных сегментов. Одним из механических следствий межмолекулярных взаимодействий является возрастание предела прочности полимера при растяжении.

Если молекулы или сегменты, кроме их взаимного притяжения, еще и упаковываются в регулярную структуру, тогда могут возникнуть пачки или сконцентрированные молекулярные сегменты; такая упаковка молекул будет иметь вид типа скопления спагетти (рис. 2.4, с). Иногда эти пачки положительно влияют на свойства Пк, например в полиуретановых Пк, где регулярно расположенные уретановые группы обуславливают высокую износостойкость Пк. Примером отрицательного влияния может служить плохая растворимость сложных полиэфиров, содержащих большую долю симметричных основных звеньев (например, терефталевой кислоты).

В предельном случае молекулярной организации многие молекулярные сегменты разных молекул образуют кристаллиты (маленькие кристаллы размером примерно 10 нм). В свою очередь из этих кристаллитов получают более сложные надмолекулярные структуры. На рис. 2.4, d схематично показана структура частично кристаллического полимера со «складчатыми кристаллитами» – регулярными пачками (скоплениями) из сложенных сегментов цепей. Для возникновения частичной *кристалличности* требуется очень регулярная структура макромолекул полимера (например, тактичность). Кристалличность полимеров имеет важное значение для пластмасс и играет определенную роль в технологии клеев. Однако в случае пленкообразователей частичная кристалличность нежелательна по следующим причинам:

- частично кристаллические полимеры плохо растворяются в растворителях;
- частичная кристалличность приводит к появлению помутнений пленок (показатели преломления кристаллов и аморфных областей полимера различны);
- растекание ЛКМ, приготовленных из частично кристаллических полимеров, ухудшается.

В связи с этим мы не будем их рассматривать более детально. В растворах полимерные молекулы опять находятся в изолированном состоянии или в состоянии различных взаимопроникающих клубков. Но в этом случае молекулярные цепи окружены связывающимися с ними молекулами растворителя, т.е. они сольватированы.

#### 2.1.1.4. *Сшитые полимеры*

В жидких или порошковых ЛКМ пленкообразователи находятся в виде несшитых молекул; это значит, что они растворяются и плавятся. В готовых отвержденных Пк полимеры обычно должны быть сшитыми, так как это позволяет достичь наилучших механических и химических свойств. Химически сшитые структуры можно получить различными способами, которые кратко описываются ниже:

- первый способ: исходный пленкообразователь представляет собой линейный полимер. Тогда цепи можно сшить путем реакции химического отверждения либо непосредственно, либо с помощью коротких поперечных связей. Одним из примеров может служить отверждение ненасыщенных полиэфиров стиролом как реакционным разбавителем в присутствии перекисей в качестве инициатора;
- второй способ: пленкообразователь состоит из сильно разветвленных молекул полимера. Сплошное сшивание достигается образованием сравнительно небольшого числа межмолекулярных химических связей. Пример: окислительное высыхание алкидных смол;
- третий способ: пленкообразователь состоит из двух низкомолекулярных (олигомерных) соединений, которые образуют сшитую полимерную структуру при отверждении. Пример: образование полиуретановых Пк из низкомолекулярного полиэфирполиола и полиизоцианата.

Наиболее важной общей характеристикой сшитых полимеров является *плотность сшивки*  $\nu$  (crosslink density). Она означает *число сегментов цепи сетки*, выраженное в молях на единицу объема полимера. В этом случае сегмент цепи сетки представляет собой длину цепи от одного узла сшивки до следующего (межузловой сегмент). Вместо плотности сшивки пользуются также величиной средней молекулярной массы  $\bar{M}_c$  межзубового сегмента. Обе эти величины связаны между собой посредством плотности полимера  $\rho$ :

$$\bar{M}_c = \frac{\rho}{\nu} \quad .$$

Чем больше плотность сшивки, тем выше твердость и химическая стойкость (к раство-

рителям) полимера; однако эластичность и гибкость при этом снижаются.

Плотность сшивки не следует путать со *степенью сшивания* (degree of crosslinking), которая характеризуется содержанием гель-фракции, т.е. доли сшитого полимера в его общей массе. Например, степень сшивания 90% означает, что 10% (по массе) можно экстрагировать из полимерного образца подходящим растворителем и эта доля полимера, следовательно, не связана с сеткой.

#### 2.1.1.5. Общие сведения о растворах полимеров

Если внести в растворитель некристаллический (аморфный) и несшитый полимер, например пленкообразователь, применяемый в физически высыхающих покрытиях (т.е. только за счет испарения растворителя), то молекулы растворителя начнут медленно диффундировать внутрь полимера и сольватировать полимерные молекулы. Это приведет к увеличению объема образца полимера и снижению его механической прочности, так как межмолекулярные силы притяжения, ответственные за когезию, постепенно заменяются на силы притяжения между цепями полимера и молекулами растворителя. Этот процесс называют *набуханием*.

В том случае, когда растворяющая сила растворителя достаточно велика, набухание продолжается вплоть до образования раствора. Таким образом, растворение некристаллического полимера протекает равномерно как непрерывное набухание без отчетливого фазового изменения; отсутствует четкая граница между набухшим и растворенным состояниями. При обратном процессе — испарении растворителя из полимерного раствора — полимер не выделяется в виде осадка, свободного от растворителя, как, например, в случае соли; вместо этого имеет место непрерывный переход от раствора к полимеру без растворителя.

Исключение из этого правила наблюдается в случае использования смеси растворителей, один из которых обладает высокой, а другой — низкой растворяющей способностью. Тогда при ухудшении растворяющей способности смеси либо из-за дальнейшего добавления нерастворителя (также называемого разбавителем), либо из-за более быстрого испарения первого хорошего растворителя может произойти выпадение полимера из раствора, т.е. образование прерывной или многофазной системы. Подобное нежелательное явление может случиться, например, в пленке по мере высыхания Пк в том случае, если состав растворителей был выбран неправильно.

В растворе полимерные молекулы находятся в форме диффузных «гелевых клубков» за счет взаимопроникновения с растворителем. Сольватирующая часть растворителя, прочно связанная с полимерными цепями за счет межмолекулярных сил притяжения, называется *связанным растворителем*; оставшаяся в растворе часть растворителя называется *свободным растворителем*. При больших молекулярных массах потребность в сольватирующем (связанном) растворителе может быть значительной. Так, даже 5%-ный раствор полиметилметакрилата со средней молекулярной массой ( $\bar{M}_w$ ) 500 000 г/моль в ацетоне по-прежнему не содержит свободного растворителя, и гелевые клуб-

Коэффициент пропорциональности  $E$  называется модулем упругости. Чем более жесткая пружина, тем он больше. Цилиндры моделируют пластическое или вязкое поведение материала. Величина  $\eta$  представляет собой вязкость полимера при растяжении:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\epsilon}}, \text{ где } \dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt}$$

Рис. 2.15 дает качественное представление удлинения отдельных элементов данной модели и всей конструкции во времени вначале при приложении постоянного напряжения растяжения, а затем после быстрого снятия напряжения.

Поведение различных полимерных материалов в опытах по растяжению, описанное выше, можно легко объяснить с помощью модели Бугера—Кельвина или ее частями, как показано ниже:

В случае эластика цилиндр  $\eta_v$  отсутствует; пружина  $E_e$  очень жесткая и удлиняется незначительно, поэтому ее можно не учитывать. Остается заторможенная (энтропийная) эластичность. Поведение ПВХ ленты аналогичное, за исключением того что в этом случае цилиндр  $\eta_v$ , ответственный за постоянное удлинение, присутствует; тормозной цилиндр  $\eta_r$  содержит более густое масло. Поведение резинки моделируется в том случае, если убрать цилиндр  $\eta_v$  и сделать масло в цилиндре  $\eta_r$  очень жидким; вследствие этого энтропийно-эластичное удлинение исчезнет очень быстро. Поведение зубопротезного материала в основном аналогично этому, если цилиндр  $\eta_v$  заполнен умеренно вязким маслом. Две пружины настолько жесткие, что они практически не вносят никакого вклада в удлинение.

## Молекулярные процессы

Как объяснить поведение полимеров на молекулярном уровне? Чтобы понять это, необходимо рассмотреть элементы модели Бугера—Кельвина по отдельности.

### Энтропийно-эластический элемент

Представим себе переплетение взаимопроницающих клубков молекул линейного полимера, которые соединяются друг с другом в некоторых местах за счет межмолекулярных сил притяжения, переплетений или, возможно, химических связей. При термическом возбуждении молекулярные сегменты различной длины (зависящей от молекулярной структуры и температуры) будут колебаться между точками контакта (*микроброуновское движение*).

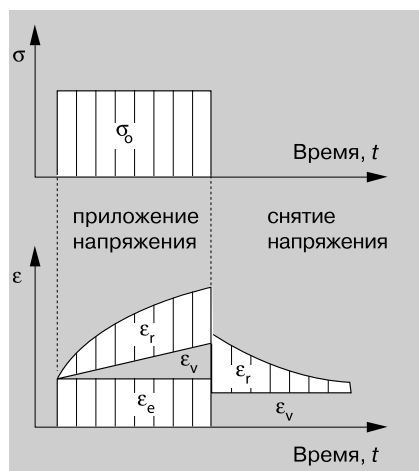


Рис. 2.15.

Зависимость удлинения ( $\epsilon$ ) от времени в модели Бугера—Кельвина (см. обозначения на рис. 2.14)

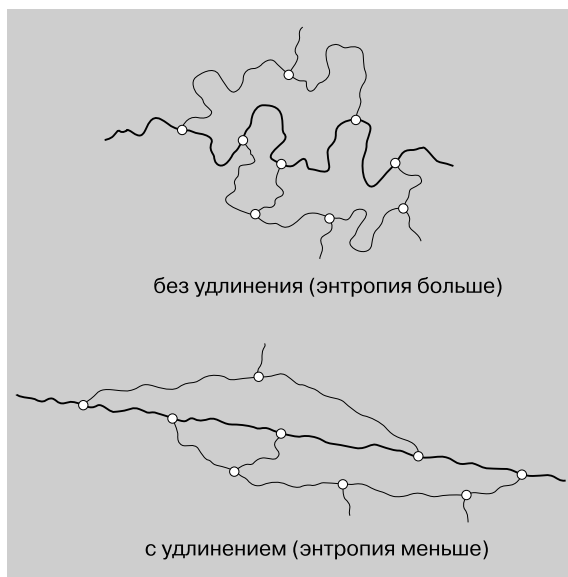


Рис. 2.16.

*Молекулярный механизм энтропийно-эластического поведения эластомера*

следующего и колебания очень сильные. Непрерывная трехмерная сетка препятствует проскальзыванию всех цепей друг относительно друга, которое привело бы к течению материала и, следовательно, к постоянному удлинению. На рис. 2.16 показано энтропийно-эластическое поведение эластомера.

### **Чисто вязкий (пластический) элемент**

Пластическое поведение в виде течения наблюдается в том случае, когда при приложении напряжения к полимерному материалу молекулы как целое проскальзывают относительно друг друга (*макроброуновское движение*). Чем выше температура (отсюда и название «термопластик») и слабее межмолекулярные силы притяжения, тем более легко происходит такое скольжение. Чем больше молекулярная масса, тем более затруднено течение и тем более устойчив к напряжению и другим механическим нагрузкам данный полимер. Сшитые полимеры (реактопласты, эластомеры) неспособны к течению и, следовательно, не могут подвергаться пластической деформации.

### **Энергетически-эластический элемент**

Вклад его в удлинение обусловлен изменением длины и углов химических связей. Это происходит во всех материалах и ограничено малыми удлинениями. В то время как же-

Если теперь к данной модели приложить умеренное напряжение растяжения, то возникнут ограничения колебанию сегментов, молекулы начнут частично укладываться параллельно, что приведет к растяжению вещества. В этом растянутом состоянии порядок организации молекул будет выше, чем в исходном, что соответствует уменьшению энтропии в данной системе<sup>1)</sup>. При снятии указанных ограничений, вызываемых действием внешнего напряжения, образец полимера возвратится в исходное состояние с высокой энтропией, сжимаясь более или менее быстро.

Слабо сшитый каучук (мягкий каучук) очень четко демонстрирует такое энтропийно-эластическое поведение: колеблющиеся отрезки простираются от одного узла сшивки до

<sup>1)</sup> Термодинамическая величина (более точно, функция состояния) энтропия  $S$  является мерой беспорядочности системы; чем более нерегулярна внутренняя структура и/или выше температура вещества, тем больше значение  $S$ .

сткие тела, такие, как сталь или керамика, при не слишком больших напряжениях растяжения эффективно проявляют только энергетическую эластичность, в мягких материалах энергетически-эластическое удлинение в большей или меньшей степени перекрывается значительно большим по величине энтропийно-эластическим или пластическим удлинением. Происхождение термина «энергетически-эластическое» обусловлено тем фактором, что работа, затрачиваемая на удлинение, сохраняется как внутренняя энергия в материале и освобождается при уменьшении напряжения. Еще одним характерным свойством энергетически-эластического удлинения является его очень быстрое исчезновение после снятия напряжения ( $10^{-6}$  с).

С точки зрения термодинамики энтропийную эластичность можно объяснить следующим образом.

По определению энтальпия равна  $H = U + p \cdot V$ , откуда следует, что полный дифференциал равен

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp$$

и при постоянном давлении

$$(dH)_p = (dU)_p + p \cdot dV.$$

Используя первый закон термодинамики  $dU = dQ + dW$ , получим

$$(dH)_p = (dQ)_p + (dW)_p + p \cdot dV.$$

Для обратимых процессов  $dQ = T \cdot dS$ ; работу  $dW$  можно разделить на работу удлинения  $K \cdot dl$  ( $K$  — сила) и работу на изменение объема  $-p \cdot dV$ , тогда:

$$(dH)_p = T \cdot (dS)_p + \underbrace{K \cdot dl - p \cdot dV}_{dW} + p \cdot dV.$$

Решая это уравнение относительно  $K$ , получим

$$K = \left( \frac{\partial H}{\partial l} \right)_p - T \cdot \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_p.$$

Если представить, что полимерные молекулы не взаимодействуют друг с другом (отсутствуют межмолекулярные силы), как в случае молекул идеального газа, тогда удлинение при постоянной температуре не приведет к изменению энтальпии, т.е.  $(\partial H / \partial L)_p = 0$ , и тогда  $K = -T(\partial S / \partial l)_p$ . Так как энтропия уменьшается при увеличении удлинения, то  $(\partial S / \partial l)_p < 0$ . Тогда сила растяжения  $K$  будет положительна и чем выше температура  $T$ , тем она будет больше. Подобная зависимость от температуры характерна для энтропийной эластичности, и она противоположна зависимости от температуры энергетической эластичности, например в случае стальной проволоки. Эту зависимость можно выразить и по-другому: чем выше температура, тем сильнее колебания сегментов, которые противодействуют принудительному удлинению данного тела в одном направлении.

### 2.1.1.11. Измерение вязкоэластичности

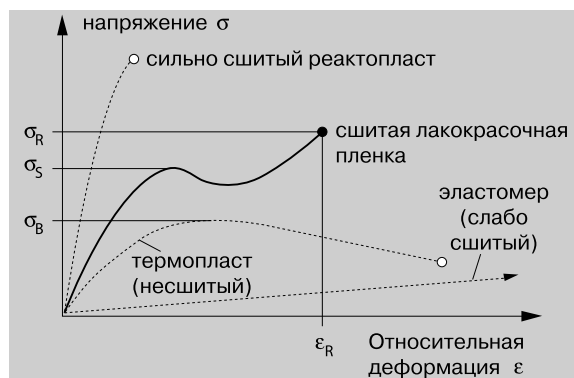


Рис. 2.17.

Зависимость напряжение — деформация для полимеров с различной плотностью сшивки и несшитого полимера:  $\epsilon_R$  — удлинение при разрыве,  $\sigma_R$  — предел прочности при разрыве (сопротивление раздиру),  $\sigma_S$  — растягивающее напряжение при текучести,  $\sigma_B$  — предел прочности при растяжении

#### Первая фаза

Вначале растягивающее напряжение возрастает практически линейно. В этой области, известной как область линейной вязкоэластичности (энтропийно-эластической), растягиваются только колеблющиеся сегменты молекул; отсутствуют проскальзывание цепей относительно друг друга или разрыв связей в полимере. При снятии напряжения образец восстановит свою исходную длину.

#### Вторая фаза

Достигается максимальное напряжение (растягивающее напряжение при текучести  $\sigma_S$ ). В этой области напряжение достигает таких значений, что некоторые из межмолекулярных связей (вторичные связи) распадаются в одних точках и вновь образуются в других; сегменты цепей все в большей степени группируются параллельно. Другими словами, система старается снять действие внешней силы путем структурных перестроек (процессов перемещений). Это явление известно как *холодная вытяжка*. При снятии напряжения на этой стадии уже останется некоторое удлинение.

#### Третья фаза

Наконец, удлинение достигает такого значения, выше которого уже невозможно даль-

### Испытания на растяжение

Продолжая рассмотрение вязкоэластичности, давайте понаблюдаем за поведением полимера при испытании на растяжение. Этот метод заключается в том, что, например, пленку полимера (свободную лакокрасочную пленку) подвергают растяжению при постоянной скорости обычно до тех пор, пока она не разорвется. На рис. 2.17 представлены зависимости напряжение — деформация для свободной термопластичной и сшитой пленок, сильно сшитого термореактивного материала и слабо сшитого полимера (эластомера). Ниже будет рассмотрен только случай поведения умеренно сшитой лакокрасочной пленки.

нейшее растяжение; если еще больше увеличивать растягивающее напряжение, сегменты цепей начинают разрываться при *достижении удлинения при разрыве*  $\epsilon_R$ , приводя к разрыву (tear, break) образца. (Если бы полимер был несшитый, то наблюдалось бы его течение.)

Наивысшее значение напряжения, достигаемое в процессе эксперимента по растяжению образца, называется *пределом прочности при растяжении*  $\sigma_B$ . Как видно из примера для термопласта,  $\sigma_B$  не всегда соответствует удлинению при разрыве.

Работа, затраченная на элементарное количество объема образца до его разрыва, которую также называют энергией разрушения или энергией при разрыве, определяется площадью под кривой зависимости напряжение — деформация и, следовательно, интегралом:

$$W_R = \int_0^{\epsilon_R} \sigma \cdot d\epsilon \quad .$$

Величина  $W$  является мерой прочности (toughness) материала; это важное для Пк свойство можно также определить путем измерения.

### **Ползучесть (крип), релаксация**

Нужно кратко упомянуть еще о двух терминах из механики полимеров. «Крип» (ползучесть) характеризует развитие необратимой (остаточной) деформации образца полимера при действии постоянного растягивающего напряжения в течение определенного времени. В сшитых полимерах ползучесть ограничена (или отсутствует совсем), в термопластах она может развиваться беспрепятственно, так как молекулярные цепи целиком проскальзывают относительно друг друга (течение).

*Релаксация напряжения* представляет собой явление, когда напряжение растяжения  $\sigma(t)$ , вызванное быстрым принудительным удлинением  $\epsilon_0$ , уменьшается со временем от своего исходного значения. Общее уравнение релаксации, соответствующее уменьшающейся экспоненциальной зависимости, выглядит так:

$$\sigma(t) = E(t) \cdot \epsilon_0 \quad .$$

$E(t)$  представляет собой «модуль релаксации напряжения».

Временем релаксации  $\tau$  называют время, в течение которого исходное напряжение  $\delta(0)$  уменьшится в « $e$ » раз, т.е. до значения  $0,368 \cdot \delta(0)$ . Молекулярный механизм релаксации тот же, что и ползучести: проскальзывание сегментов цепей (процессы перестановки) или целиком цепей (течение).

## Динамический механический анализ — модули упругости, накопления и потерь

*Динамический механический анализ* (ДМА), называемый также «механической спектроскопией», часто используется для точных физических исследований или для описания вязкоэластического поведения образцов, таких как лакокрасочные пленки. Этот метод основан на применении периодического синусоидального удлинения образца и анализа изменений вызванного напряжения. Этот эксперимент позволяет получить две величины: *модуль напряжения*  $E'$  и *модуль потерь*  $E''$ . На их основе рассчитывают динамический (сложный) модуль упругости  $E^*$  и коэффициент потерь  $\text{tg } \delta$ . Они связаны следующими соотношениями:

$$E^* = E' + i E'', \text{ где } i = \sqrt{-1} \text{ (мнимая единица)}$$

$$|E^*| = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2}$$

$$\text{tg } \delta = \frac{E''}{E'}$$

( $\delta$  представляет собой смещение фаз между заданным колебанием удлинения и получающимся колебанием напряжения).

Как и в случае металлической пружины, накопленная работа удлинения (которая может быть возвращена при релаксации) пропорциональна  $E'$ ; это значит, что  $E'$  является мерой чисто эластических свойств образца. Работа, затраченная на вязкую или пластическую деформацию образца, пропорциональна  $E''$ . Она теряется за счет превращения в теплоту. Поэтому  $E''$  является мерой вязкого поведения тела.

В примере модели полимера из пружин и цилиндров (рис. 2.14) взаимодействие между всеми пружинами характеризуется модулем накопления, а взаимодействие между всеми цилиндрами модулем потерь.

В другой разновидности метода ДМА образец не растягивается вдоль, а скручивается вокруг продольной оси, что позволяет определить *модули сдвига*  $G^*$ ,  $G'$  и  $G''$  вместо модуля эластичности. Оба они одинаково пригодны для описания материала. При реологических исследованиях жидких систем, в которых применяют колеблющийся сдвиг, модули сдвига аналогично используют как характеристические величины для вязкоэластического поведения.

В заключение нашего обсуждения вязкоэластичности необходимо еще раз подчеркнуть, что механическое поведение полимера сильно зависит от скорости деформации, так же как и от температуры. Одним из практических примеров этого является различное поведение Пк при испытании его эластичности по Эриксену (медленное продавливание пластины с нанесенным Пк), с одной стороны, и при определении прочности при ударе (очень быстрое продавливание) — с другой. В первом случае имеется достаточно времени, для того чтобы в Пк несколько уменьшились возникающие напряжения в процессе растяжения за счет процессов молекулярных перемещений или течения. Во втором случае это невозможно. Поэтому величины вдавливания при испытаниях по Эриксену обычно значительно больше, чем при ударных испытаниях.

### 2.1.1.12. Температурная зависимость поведения полимеров – температура стеклования

Если нагревать аморфный стеклопластик от очень низкой температуры, он пройдет через несколько различных состояний или областей свойств (рис. 2.18). Причиной такого поведения является возрастающая интенсивность молекулярных движений при повышении температуры.

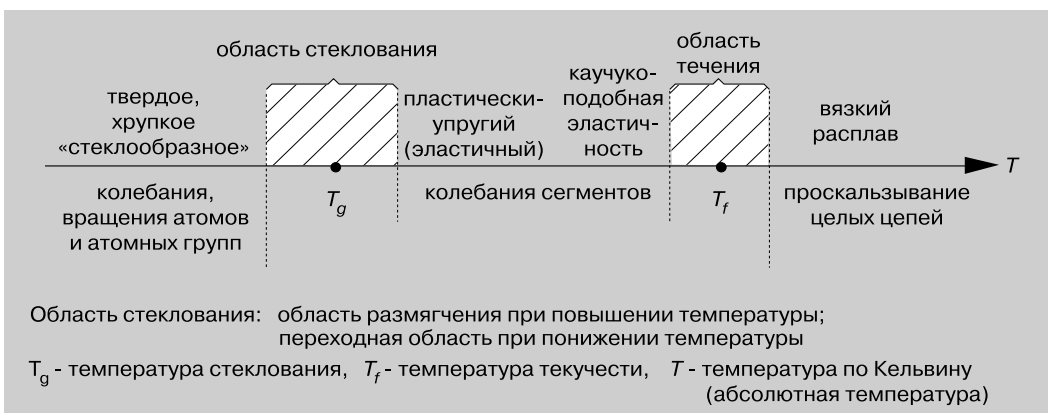


Рис. 2.18.

Термические состояния и переходы аморфного термопластика

### Процессы молекулярных движений, температура стеклования

При достаточно низкой исходной температуре единственными видами движений в полимерных молекулах являются вращения и колебания атомов и небольших групп атомов. Сами полимерные цепи почти неподвижны в переплетениях молекул; они «заморожены». Полимер находится в стеклообразном состоянии и является твердым и хрупким, подобно стеклу. Модуль упругости высокий, какая-либо пластическая деформация отсутствует.

При нагревании полимера выше специфической температуры можно заметить некоторое его размягчение. Теперь начинают колебаться сегменты, обуславливая появление энтропийной эластичности и пластичности, т.е. способности к постоянной деформируемости и термоформованию. Поведение полимера вязкоэластическое. При дальнейшем повышении температуры длина колеблющихся участков цепей (сегментов) увеличивается, а число контактных точек между цепями уменьшается. Полимер начинает проявлять свойства каучукоподобной эластичности. Наконец, сцепление между цепями становится настолько слабым, что молекулы целиком начинают проскальзывать относительно друг друга, образуя вязкий, более или менее эластичный расплав. Дальнейшее нагревание до примерно 250°C или выше приведет к температуре разложения, при которой начнут протекать реакции фрагментации молекул (дробления) за счет деполи-

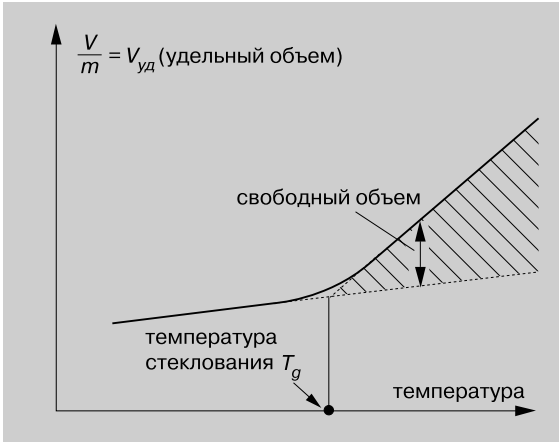


Рис. 2.19.

Зависимость удельного объема, температуры стеклования и свободного объема от температуры

переходом второго рода, так как последний состоит из двух различных структур вещества и одной четкой температуры перехода. Стеклование же представляет собой непрерывный процесс, который не сопровождается молекулярной переориентацией. Несмотря на это, температуру стеклования можно определить различными методами, например по увеличению удельного объема  $V_{sp}$  (рис. 2.19).

Переход в вязкий расплав происходит в области текучести; соответствующая ей температура называется *температурой текучести* (flow temperature, flow point)  $T_f$ . На рис. 2.18 в общем виде показаны различные состояния аморфного термопластика.

Из рис. 2.19 видно, что выше области стеклования удельный объем полимера возрастает более быстро при повышении температуры по сравнению с областью ниже стеклования. С математической точки зрения это означает, что отношение  $dV_{sp}/dT$  возрастает при  $T_g$ . Это более быстрое увеличение удельного объема обусловлено интенсификацией сегментных колебаний, что приводит к появлению в полимере так называемых молекулярных полостей. Общий объем этих полостей называется *свободным объемом*, который добавляется к собственному объему молекул.

Кроме свободного объема, для определения  $T_g$  можно использовать и другие свойства полимера. В промышленности применяют метод, основанный на изменении твердости на вдавливание (термомеханический анализ, ТМА), изменениях модулей эластичности или сдвига при динамических механических измерениях (см. 2.1.1.11) или на измерении удельной теплоемкости в методе дифференциальной калориметрии (ДСК). К сожалению, объем книги не позволяет рассмотреть эти методы более подробно. Это можно найти в соответствующей литературе (например, в ссылке [24] списка литературы).

меризации и/или многочисленных других реакций разложения (деструкции). Полимеры не могут кипеть или испаряться.

Температурный интервал (область) перехода от твердохрупкого состояния в вязкоэластическое, мягкое или наоборот называется *областью размягчения* или *перехода* или наиболее часто *областью стеклования*. *Температура стеклования* (glass transition temperature, glass temperature, glass point)  $T_g$  находится в этой области, хотя с физико-химической точки зрения ей нельзя дать точное определение или, следовательно, установить. Температура стеклования не является фазовым



*ПВХ-пластизоли* представляют собой пастообразную смесь порошкообразного ПВХ с пластификатором, которая при температуре приблизительно 200°С способна образовывать прочную и эластичную гомогенную пленку. В органозолях дополнительно содержится органический растворитель.

Сополимеры винилхлорида со сложными и простыми виниловыми эфирами и/или другими соединениями обладают намного большей растворимостью, чем ПВХ. Они используются как гибкие, термопластичные пленкообразователи в виде растворов в органических растворителях или дисперсий, которые способны к образованию Пк за счет физического высыхания.

### **Поливинилиденфторид**

Органозоли на основе поливинилиденфторида (ПВДФ, формула мономера  $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ ) образуют чрезвычайно атмосферостойкие Пк на металлах. В отличие от ПВХ, ПВДФ не подвержен деструкции при воздействии естественного УФ-излучения.

### **Хлорированные полимеры**

Если раньше хлорированию подвергали природный каучук для получения «хлорированного каучука», то в настоящее время хлорируют в основном только синтетические полимеры с целью улучшения их химстойкости и растворимости, такие, как полиизопрен (синтетический каучук), полиэтилен, полипропилен и сополимеры этилена с винилацетатом. При хлорировании происходят реакции замещения атомов водорода на атомы хлора, присоединение хлора по двойным связям при их присутствии и циклизация в большей или меньшей степени (образование циклов в молекулярной цепи). *Хлорированный полиизопрен* содержит 65—67% (по массе) хлора; хлорированные полиолефины содержат примерно то же количество хлора; сополимеры этилена с винилацетатом присоединяют значительно меньшее количество хлора.

Хлорированные полимеры отличаются очень высокими водостойкостью, химической и атмосферостойкостью, они совмещаются со многими другими пленкообразователями и растворяются в обычных растворителях, таких, как ароматические углеводороды и сложные эфиры.

Их используют преимущественно в ЛКМ физической сушки для улучшения атмосферостойкости и противокоррозионной защиты как альтернативу сополимерам винилхлорида.

В присутствии основных пигментов, таких, как оксид цинка или литопон (смесь сульфата бария с сульфидом цинка), и/или при повышенных температурах хлорированный каучук проявляет склонность к разложению с выделением хлористого водорода. Поэтому температура при длительной эксплуатации Пк на основе хлорированного каучука не должна превышать 60°С.

## **Поливинилацетат и сополимеры винилацетата**

Поливинилацетат (ПВА) и сополимеры винилацетата применяют в основном в виде дисперсий, а также как твердые полимеры (ПВА-смолы) в ЛКМ, Пк и клеях.

При 28°C температура стеклования гомополимера винилацетата излишне высока и исключает его применение во многих случаях; кроме того, он сравнительно легко омыляется. Эти недостатки могут быть устранены сополимеризацией с соответствующими мономерами, что также значительно повышает совместимость сополимеров. Введение кислых групп, обычно сополимеризацией с кротоновой кислотой, повышает адгезию к металлам.

ПВА и сополимеры винилацетата используются в физически высыхающих ЛКМ и Пк в качестве основного пленкообразователя или в качестве добавок, повышающих адгезию, светостойкость, блеск и сухой остаток.

## **Полиамиды и полиамидоамины**

Высокомолекулярные частично кристаллические полиамиды (ПА), имеющие чрезвычайно важное значение как пластики, в лакокрасочной промышленности имеют ограниченное применение (покрытия проводов Пк, наносимые во взвешенном слое газопламенное напыление) из-за плохой растворимости.

ПА являются продуктами поликонденсации дикарбоновых кислот с диаминами; мономерные остатки в полимерной молекуле соединены друг с другом амидными группами [-C(O)NH-].

Низкомолекулярные ПА, полученные поликонденсацией димеризованных жирных кислот<sup>1)</sup> с диаминами, обладают гораздо лучшей растворимостью. При нагревании их с алкидами при повышенных температурах образуются весьма тиксотропные материалы. Эти гибкие ПА, обладающие высокой адгезией к неабсорбирующим субстратам, используют также в печатных красках, красках для глубокой печати и в теплоизолирующих Пк.

Полиамидоамины представляют собой низкомолекулярные ПА, содержащие избыточные (т.е. свободные) аминогруппы. Их применяют главным образом в качестве отвердителей эпоксидных смол для получения гибких Пк (см. 2.1.4.8).

## **Поливиниловые эфиры**

Поливинилметилловые, этиловые и изобутиловые простые эфиры используют в качестве неомыляемых пластификаторов нитратов целлюлозы или жестких смол («мягкие смолы»); их применяют также в качестве исходного сырья для производства клеев, эф-

<sup>1)</sup> Димеризованные жирные кислоты получают димеризацией ненасыщенных жирных кислот масел. Они являются дикарбоновыми кислотами неоднородного состава.

фективных при кратковременном прижатии. Отличительной особенностью поливинилметилового эфира является его растворимость в воде.

## **Полибутадиены, модифицированные полибутадиены**

Из многих гомополимеров бутадиена для производства ЛКМ представляют интерес только относительно низкомолекулярные *полибутадиеновые масла*. Их важными характеристиками являются молекулярная масса, соотношение 1,2- и 1,4- звеньев, а также *цис/транс*-звеньев. Поскольку полибутадиеновые масла высыхают вследствие окислительной полимеризации, их используют в качестве более стойких к омылению заменителей высыхающих масел, например в противокоррозионных грунтовках.

Аналогично высыхающим маслам полибутадиеновые масла также химически модифицируют путем малеинизации, эпоксидирования, гидратации (с целью введения гидроксильных групп), стирилизации и акрилирования. При малеинизации образуются карбоксилсодержащие смолы, которые после нейтрализации амином становятся водораствляемыми и используются в качестве пленкообразователей, например в грунтовках анодного электроосаждения.

## **2.2. Растворители**

### **2.2.1. Классификация и определения**

Очень большое количество ЛКМ содержит растворители, т.е. летучие соединения, которые служат в основном для придания ЛКМ оптимальной вязкости, требуемой для данного способа нанесения, обычно в пределах от 0,05 до 1 Па·с, поддержания вязкости на необходимом уровне в процессе нанесения и пленкообразования. Природа и количество применяемого растворителя зависят в основном от пленкообразующей композиции и способа нанесения. В табл. 2.7 приведены обобщенные данные по содержанию растворителей в различных ЛКМ.

Состав смеси растворителей оказывает намного большее влияние на свойства готовых Пк, чем можно было бы предположить. Помимо довольно очевидного влияния на возможное появление дефектов Пк, таких как потеки или плохой розлив, растворители влияют также на адгезию к субстрату и противокоррозионные свойства. Поэтому при выборе растворителя необходимо учитывать целый ряд факторов, таких, как летучесть, реологические свойства, поверхностное натяжение, горючесть, токсичность, запах, экологическая совместимость, а также стоимость.

Согласно стандарту ДИН 55 945, *растворителем* называется жидкость, состоящая из одного или более компонентов, которая способна растворять связующее при отсутствии химической реакции.

Растворители должны быть летучими в конкретных условиях пленкообразования.

Таблица 2.7  
Типичное содержание растворителя в ЛКМ

Лакокрасочный материал	Содержание растворителя, %
Порошковые краски, силикатные краски и штукатурки	0
Эмульсионные краски для внутреннего применения	0 - 2
Эмульсионные краски для наружного применения, штукатурки на основе синтетических смол, грунтовки	3 - 5
ЛКМ для электроосаждения	1 - 4
Вододисперсионные (латексные) ЛКМ (безопасные для окружающей среды)	7 - 9
Водоразбавляемые ЛКМ (промышленные)	3 - 18
ЛКМ с высоким сухим остатком	20 - 30
Алкидные, полиэфирные, эпоксидные, полиуретановые, полистирольные, фенол-, мочевино-, меламино-формальдегидные	40 - 50 (иногда > 55)
Разбавители для обычных ЛКМ	100
водоразбавляемых	0 - 50

Хотя этот стандарт проводит разграничение между растворителями, разбавителями, удешевляющими добавками к растворителям, реакционноспособными растворителями и разбавителями, на практике все жидкости, которые позволяют привести пленкообразователь в состояние, удобное для применения (переработки), называют растворителями.

В соответствии со стандартом ДИН 55 945 *разбавителем* называют жидкость, состоящую из одного или более компонентов, которую добавляют в ЛКМ при производстве или перед нанесением с целью корректировки его свойств для лучшей переработки. Разбавители должны полностью совмещаться с ЛКМ и быть летучими при данных условиях пленкообразования.

По этому стандарту *удешевляющей добавкой* к растворителям (extender for solvents) называется жидкость, состоящая из одного или более компонентов, которая сама не способна растворять связующее и применяется только совместно с растворителем, но которая при грамотном использовании не препятствует растворению, не высаждает компоненты из раствора или не инициирует химические реакции. Эти добавки должны быть летучими при заданных условиях пленкообразования.

Общим для всех трех определений является то, что все эти вещества являются жидкими и летучими при заданных условиях. Этому определению растворителя по стандарту ДИН 55 945 примерно соответствуют используемые в промышленности выражения «активный растворитель», «смесь растворителей» и «скрытый (латентный) растворитель». Однако мы уточним понятие «латентный растворитель». *Латентным* мы будем называть растворитель, который не способен самостоятельно растворять

связующее, но растворяет его только после смешения со вторым активным или латентным растворителем.

В соответствии с ДИН 55 945 *реакционноспособным растворителем* называется растворитель, который участвует в химической реакции в процессе пленкообразования, становясь частью связующего, и таким образом утрачивает свои свойства как растворителя.

*Реакционноспособный разбавитель* ведет себя с реакционноспособным растворителем точно так же, как обычный разбавитель с растворителем.

В самом общем случае можно сказать, что растворы образуются при смешении жидких, твердых или газообразных веществ с жидкостями. В этих случаях данные жидкости всегда называют растворителями. Если раствор состоит из двух или более жидкостей, жидкость, присутствующую в избытке, обычно называют растворителем. Обычно к растворителю предъявляются следующие требования: низкая вязкость и бесцветность, способность к улетучиванию без остатка, нейтральность, нереакционноспособность или незначительная реакционная способность, слабый или по крайней мере не неприятный запах; он должен быть безводным, малотоксичным, биоразлагаемым и недорогим.

В литературе описан целый ряд моделей для нахождения параметров, которые определяют количественно и/или качественно растворимость или процесс растворения одного вещества в другом. Наиболее распространенной является модель, использующая параметры растворимости, которая была рассмотрена в разделе 2.1.1.6.

## **2.2.2. Свойства растворителей**

### **2.2.2.1. Способность к образованию мостиковых водородных связей**

В качестве растворителей в ЛКМ применяют различные органические соединения в виде индивидуальных жидкостей или их смесей с другими жидкостями. Эти соединения часто разделяют на три группы в зависимости от того, каким образом они участвуют в образовании водородных связей:

- растворители со слабыми водородными связями;
- растворители, которые при образовании водородных связей выступают в качестве акцепторов водорода (растворители с умеренно сильными водородными связями);
- растворители, которые при образовании водородных связей выступают и как акцепторы водорода, и как доноры водорода (растворители с сильными водородными связями).

Такая классификация позволяет нам охарактеризовать растворители в соответствии с их способностью растворять полимеры, используя параметры растворимости, и в то же время учитывать силу их водородных связей. Для этого определим пределы растворимости полимера в растворителях, принадлежащих к каждой из указанных выше трех

групп в зависимости от прочности водородных связей. Таким образом мы получим три ряда параметров растворимости для данного полимера, которые изменяются в зависимости от того, к какому классу принадлежит растворитель.

*Параметр водородной связи  $\gamma$*  может служить альтернативным способом классификации растворителей, участвующих в образовании водородных связей. Он определяется из ИК-спектральных измерений и характеризует прочность водородных связей в каждом растворителе. Его не следует путать с параметром растворимости  $\delta_H$ .

### 2.2.2.2. Растворители со слабыми водородными связями

Данная группа растворителей со слабыми водородными связями состоит из

- углеводов;
- хлорированных углеводов;
- нитросоединений;
- нитрилов.

**Углеводороды** в свою очередь можно разделить на две большие группы: алифатические и ароматические.

Алифатические или парафиновые углеводороды являются очень химстойкими и обладают хорошей растворяющей способностью по отношению к сравнительно неполярным пленкообразователям, таким как вазелиновые масла, многим жидким жирам, воскам и парафинам. Они также растворяют такие полярные полимеры, как полиакриловая кислота, полибутилметакрилат или поливиниловый эфир. Но большинство других пленкообразователей не растворяются в них. Их характерные свойства приведены в табл. 2.8.

Таблица 2.8

*Физические свойства некоторых углеводов*

Растворитель	Температура кипения, °С	Плотность $d_n^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	Температура вспышки, °С	Показатель испарения
Гексан (техн.)	65 - 70	0,644	-22	1,4
Специальный бензин марки 1	60 - 95	0,680-0,700	-30	2,0
Специальный бензин марки 3	100 - 140	0,740-0,750	-5	8
Уайт-спирит марки 1	130 - 180	0,766	-5	25 - 30
Уайт-спирит марки 3	150 - 190	0,785	85 - 90	
Живичный скипидар	150 - 180	0,861	32	38
Толуол	110 - 111	0,873	6	6,1
Ксилол (смесь изомеров)	137 - 142	0,874	25	17
Сольвент-нафта (II)	150 - 195	0,870	40 - 45	40 - 45

- **Специальные бензины**, согласно ДИН 51 691, являются очищенными бензиновыми фракциями с температурой вспышки (в соответствии со стандартом ДИН 51 755) ниже 21°C и определенным интервалом кипения. Различают марки 1, 2 и 3.

Специальные бензины используются в быстровысыхающих ЛКМ из-за их быстрого испарения. Из-за низкой температуры вспышки (ниже 21°C) с ними необходимо работать только во взрывобезопасных помещениях.

- **Уайт-спириты**, согласно ДИН 51 632, тоже представляют собой подвергнутые специальной очистке бензиновые нефтяные фракции с фиксированным интервалом кипения. В соответствии с данным стандартом различают марки уайт-спиритов от 1 до 5, хотя это не полностью соответствует классификации, обычно используемой в лакокрасочной промышленности, где выделяют марки 21, 30, 40 и 60.

Уайт-спириты используют главным образом как растворители или удешевляющие добавки в ЛКМ на основе растительных масел, алкидов и хлорированных каучуков. Они могут содержать несколько процентов ароматических углеводородов. Нефтяной скипидар также является смесью углеводородов, но он не производится из терпеноидных углеводородов, как можно было предположить исходя из его названия (*turpentine*). Поэтому его также называют *заменителем скипидара*. Используют также состоящую из очень летучих алифатических соединений с интервалом кипения 100 – 150°C так называемую WMP-нафту. Уайт-спириты и WMP-нафта применяются в качестве удешевляющих добавок к растворителям.

- **Циклоалифатические углеводороды** по растворяющей способности занимают промежуточное положение между алифатическими и ароматическими углеводородами. Они смешиваются с большинством органических растворителей, но нерастворимы в воде. Они растворяют те же смолы, что и алифатические углеводороды, и, кроме того, битумы и другие.

- **Древесный скипидар** и терпеноиды являются терпеновыми углеводородами, получаемыми перегонкой из деревьев хвойных пород. Они обладают большей растворяющей способностью, чем уайт-спириты, и используются в маслах и алкидных ЛКМ в качестве высококипящих растворителей.

- **Ароматические углеводороды** обычно более дорогие по сравнению с алифатическими, но обладают более высокой растворяющей способностью. Они растворяют алкиды, насыщенные полиэфирные смолы, полиакрилаты, ряд виниловых сополимеров и многие менее полярные смолы. Из-за токсичности бензол не применяют в качестве растворителя в ЛКМ. Наиболее широко используют толуол и особенно ксилол, являющиеся одними из наиболее важных растворителей ЛКМ. Ксилол как растворитель ЛКМ представляет собой смесь разных изомеров диметилбензола с небольшой примесью толуола и несколько большим количеством этилбензола. Толуол и ксилол применяют в алкидных ЛКМ и термоотверждаемых материалах на основе различных фенол- или аминокформальдегидных смол. При смешении их со сложными эфирами они способны растворять также хлорированные полимеры, такие как хлорированный ПВХ (перхлорвинил). Сольвент-нафта представляет собой смесь алкил-

и диалкилбензолов с числом атомов углерода от трех до пяти в алкильных заместителях.

• **Хлорированные углеводороды**, хотя и обладают вследствие их полярности очень хорошей растворяющей способностью по отношению к большинству смол, больше не применяются как растворители в лакокрасочной промышленности. Метиленхлорид по-прежнему используют в пастообразных смывках или в ваннах для удаления Пк, но и здесь его все больше заменяют на водные системы.

### 2.2.2.3. Растворители с умеренно сильными водородными связями

Сложные эфиры и кетоны широко применяют в качестве растворителей ЛКМ. Они являются акцепторами водородной связи за счет своей карбонильной группы и обычно обладают очень хорошей растворяющей способностью. При приблизительно одинаковом давлении паров кетоны более дешевые, чем сложные эфиры. В отличие от простых эфиров гликолей обычные простые эфиры почти не используются в технологии Пк из-за их высокой летучести. В табл. 2.9 приведены характерные свойства растворителей этого класса.

Таблица 2.9  
Физические свойства некоторых кетонов и сложных эфиров

Растворитель	Температура кипения, °С	Плотность $d_n^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	Температура вспышки, °С	Показатель испарения
Ацетон	56,2	0,792	-19	2
Метилэтилкетон	79,6	0,805	-14	2,6
Метилизобутилкетон	115,9	0,800	14	7
Изофорон	215 - 220	0,922	96	230
Этилацетат	76 - 78	0,900	-4	2,9
Бутилацетат	123 - 127	0,88	25	11
1-метоксипропилацетат	143 - 150	0,953	60	34
Бутилглицоляцетат (2-бутоксипропилацетат)	190 - 198	0,945	75	250
Этилдиглицоляцетат	210 - 220	1,011	107	*1200
N-метилпирролидон	202	1,027	95	

**Кетоны**, используемые как растворители, представляют собой прозрачные подвижные жидкости с характерным запахом. Низкомолекулярные кетоны, такие как ацетон или метилэтилкетон (МЭК), растворяют полярные и целый ряд менее полярных смол. В более высокомолекулярных кетонах в большей степени проявляется углеводородный характер, и они являются хорошими растворителями неполярных смол и (со)полимеров. В ЛКМ часто используют низкокипящий МЭК вместо этилацетата, среднекипящий метилизобутилкетон во многих случаях и высококипящий метиламилкетон с очень высокой растворяющей способностью. Изофорон применяется как высококипящий растворитель в ЛКМ физической и горячей сушки. Он улучшает смачивание субстрата и пигментов, растекаемость, блеск и адгезию.

Подобно кетонам, **сложные эфиры** также являются нейтральными и довольно стойкими прозрачными жидкостями. Они обладают хорошей растворяющей способностью по отношению к полярным веществам, которая снижается при увеличении длины углеводородных цепей. Однако при этом возрастает растворяющая способность менее полярных смол. Некоторые низкомолекулярные сложные эфиры растворимы в воде. Наиболее широко в качестве растворителей в ЛКМ применяют ацетаты. Часто предпочитают применять сложные эфиры вместо кетонов, если они имеют примерно одинаковую растворяющую способность и характеристики летучести, из-за их более приятного, часто фруктового, запаха. Наиболее важным растворителем в быстровысыхающих ЛКМ, например основанных на нитратах целлюлозы, является этилацетат. Его применяют также в ПУ-ЛКМ.

Также важен среднекипящий бутилацетат. Он достаточно летуч и быстро испаряется из пленки, не приводя к образованию кратеров, помутнения пленок (см. стр. 129) или возникновению проблем с растеканием, обычных при слишком высокой летучести. Важное значение имеют смеси растворителей — бутилацетата с ароматическими углеводородами и бутанолом, что значительно увеличивает растворяющую способность. Низкая вязкость бутилацетата делает его очень подходящим для применения как вспомогательного растворителя в ЛКМ с высоким сухим остатком.

1-Метоксипропилацетат является растворителем с приятным запахом для многих природных и синтетических смол, он смешивается с органическими растворителями и в ограниченной степени с водой. По сравнению с метил- или этилгликоляцетатами менее токсичен. Бутилгликоляцетат смешивается с органическими растворителями, но не с водой. Являясь высококипящим, он улучшает растекание в ЛКМ горячей сушки. Этилгликоляцетат используется в промышленных, автомобильных ЛКМ и материалах для окрашивания рулонного металла для улучшения растекания и предохранения от образования пузырей.

Сложные эфиры не следует применять в качестве растворителей смол, содержащих первичные или вторичные аминогруппы, из-за возможности образования амидов вследствие аминолиза. В водоразбавляемых ЛКМ существует дополнительная опасность их омыления или аминолиза из-за присутствия аминов, используемых как нейтрализующие агенты.

**Нитропарафины**, например 2-нитропропан, увеличивают электропроводность ЛКМ из-за их высокой полярности. Их применяют в основном как соразтворители для улучшения смачивания пигментов, реологических характеристик, растекаемости и способности ЛКМ к электростатическому нанесению. Однако 2-нитропропан является канцерогенным.

**N-метилпирролидон** используется главным образом в качестве добавки в полиуретановых дисперсиях и как растворитель в высокомолекулярных ПУ-ЛКМ, а также в смывках.

#### 2.2.2.4. Растворители с сильными водородными связями

В тех случаях, когда требуются растворители, выступающие одновременно в качестве доноров и акцепторов водорода при образовании водородных связей, используют **спирты**. Их растворяющая способность зависит от длины неполярной углеводородной цепи и расположения гидроксильной группы (групп). В табл. 2.10 приведены обобщенные сведения о характерных свойствах этих растворителей.

Таблица 2.10

Физические свойства некоторых спиртов и гликолевых простых эфиров

Растворитель	Температура кипения, °С	Плотность $d_{4}^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	Температура вспышки, °С	Показатель испарения
Метанол	64,7	0,791	6,5	6,3
Этанол	78,3	0,789	16	8,3
Пропанол-2 (изопропанол)	82,3	0,786	15	11
Н-бутанол	117,7	0,811	34	33
2-метилпропанол-1 (изобутанол)	107,7	0,802	28	25
Этилгликоль (2-этоксиэтанол)	132-137	0,930	42	43
Пропилгликоль (2-пропоксиэтанол)	150,5	0,911	51	75
Бутилгликоль (2-бутоксиэтанол)	167-173	0,901	67	163
Этилдигликоль [2-(2-этоксиэтокси)- этанол]	194,2	1,021	90	1200
Бутилдигликоль [2-(2-бутоксиэтокси)- этанол]	196-205	0,990	98	> 1200

Низкомолекулярные спирты, такие как метанол или этанол, обладают высокой растворяющей способностью по отношению к сильно полярным пленкообразователям, например фенол- и аминоформальдегидным смолам, производным целлюлозы или поливинилацетату. Неполярные или слабополярные вещества в них не растворяются.

В случае высших спиртов их растворяющая способность по отношению к полярным смолам уменьшается при увеличении длины углеводородной цепи. Поэтому они используются как удешевляющие добавки с соответствующими ацетатами. Эти спирты применяют также в ЛКМ, наносимых на грунтовочные Пк; в этом случае их умеренная растворяющая способность препятствует размягчению или вспучиванию грунтовочного слоя. При окрашивании пластмасс они также вызывают только слабое набухание их поверхности, вследствие чего обеспечивается хорошая адгезия нанесенного Пк без размягчения пластика.

В лакокрасочной промышленности применяют главным образом относительно летучие спирты, вплоть до бутанолов. Хотя *n*-бутанол и не является хорошим растворителем алкидных смол, добавка его в небольшом количестве в алкидные или масляные ЛКМ заметно уменьшает вязкость, а также улучшает розлив и способность к нанесению. Он также способствует снижению вязкости при использовании в качестве вспомогательного растворителя в водоразбавляемых ЛКМ.

**Этилен- и пропиленгликолевые простые эфиры** являются очень хорошими растворителями ряда полярных смол, так как они содержат как простую эфирную, так и спиртовую группы («эфирспирты»). Они смешиваются со многими неполярными и полярными растворителями и поэтому являются очень ценными добавками в смеси плохо совместимых смол или растворителей. Благодаря присутствию спиртовых групп они смешиваются и с водой, поэтому их широко применяют в качестве соразтворителей и коалесцирующих добавок в водоразбавляемых и водных ЛКМ. Их недостаток — сравнительно низкая летучесть, что несколько ограничивает их использование. Они улучшают смачивание, растекание ЛКМ и качество поверхности Пк. Из-за токсичности моноэфиры этиленгликоля были заменены в технологии ЛКМ и Пк на соответствующие моноэфиры пропиленгликоля, а также на бутилгликоль.

При использовании спиртов и простых эфиров гликолей в качестве растворителей необходимо иметь в виду, что они могут реагировать с изоцианатами. МЛ-смолы также способны реагировать со спиртами, используемыми в качестве растворителей, что может привести к изменению скорости отверждения. Однако указанные проблемы можно свести к минимуму, используя менее реакционноспособные вторичные или третичные спирты. Впрочем, присутствие монофункциональных спиртов стабилизирует МЛ-ЛКМ вследствие уменьшения вероятности взаимодействия МЛ-смол с гидроксильными группами сложных полиэфиров.

## 2.2.3. Свойства

### 2.2.3.1. Летучесть

При нанесении ЛКМ и в процессе пленкообразования летучие компоненты испаряются. Скорость их испарения влияет не только на время сушки, но также и на внешний вид и физические характеристики Пк.

Растворители обычно классифицируют в соответствии с их интервалом кипения на:

- низкокипящие с интервалом кипения ниже 100°С;
- среднекипящие с интервалом кипения 100 — 150°С;
- высококипящие с интервалом кипения выше 150°С.

Однако в технологии ЛКМ и Пк наряду с интервалом кипения также очень важно знать летучесть растворителей при температурах ниже температуры кипения.

В соответствии с уравнением Клаузиуса—Клайперона давление паров жидкости зависит в основном от молярной энтальпии испарения:

$$\ln p_L = A - \frac{\Delta_v H_m}{R \cdot T} .$$

где  $\Delta_v H_m$  — молярная энтальпия испарения,  $p_L$  — давление паров жидкости и  $A$  — постоянная.

В соответствии с этим уравнением давление паров возрастает при повышении температуры  $T$ . Согласно правилу Пиктета—Троутона, температура кипения растворителя  $T_v$  пропорциональна энтальпии испарения

$$\frac{\Delta H_v}{T_v} \approx const.$$

Хотя и давление пара, и температура кипения растворителя зависят от энтальпии испарения, между ними отсутствует прямая корреляция. Например, растворители, образующие водородные связи, такие, как вода, спирты или амины, являются менее летучими, чем другие растворители с той же температурой кипения. Однако в ряду одного и того же класса химически аналогичных растворителей скорость испарения обычно снижается при увеличении температуры кипения. Скорость испарения растворителей зависит также от

- давления пара,
- удельной теплоты,
- энтальпии испарения,
- поверхностного натяжения,
- молекулярной массы,
- влажности.

Так как скорость испарения зависит от указанных факторов, а большинство из них в свою очередь зависит друг от друга, то практически невозможно теоретически предсказать точную степень удаления растворителя из пленки.

### **Характеристика летучести (испарения)**

На практике скорость испарения растворителя оценивают, сравнивая ее со скоростью испарения этилового эфира.

В соответствии с ДИН 153 170 **индексом испарения (ИИ)** называется отношение времени испарения испытуемой жидкости ко времени испарения диэтилового эфира ( $C_2H_5OC_2H_5$ ):

$$ИИ = \frac{t_{sv}}{t_{ether}} .$$

где  $t_{sv}$  — время испарения растворителя, а  $t_{ether}$  — время испарения диэтилового эфира. Индексы испарения ряда растворителей представлены в табл. 2.11.

Таблица 2.11

Примеры индексов испарения растворителей (для диэтилового эфира индекс растворения = 1)

Растворитель	Температура кипения, °С	Индекс испарения
Уайт-спирит К 30	145 - 200	35
Ксилол (смесь изомеров)	106,2	17
Бутанол-1	82,3	33
Бутилгликоль	167 - 173	63
Бутилдигликоль	224 - 234	>1200
Метоксипропанол	122,8	38
Бутилацетат	123 - 127	11
2-Бутоксиэтилацетат	190 - 198	250
Метилизобутилкетон	115,9	7
N-метилпирролидон	202	95

При сравнении индексов испарения важно учитывать жидкость, выбранную в качестве стандарта. В США такой жидкостью является бутилацетат и классификацию растворителей производят в соответствии со следующим уравнением:

$$E \text{ (скорость испарения)} = \frac{t_{90} \text{ (испытуемый растворитель)}}{t_{90} \text{ (н-бутилацетат)}}$$

где  $t_{90}$  – время, необходимое для испарения 90% жидкости.

В соответствии с их индексом испарения растворители классифицируют так, как показано в табл. 2.12.

Таблица 2.12

Классификация растворителей в соответствии с их летучестью

В Германии		В США	
Классификация	Индекс испарения (ИИ)	Классификация	Скорость испарения
Высоколетучие	< 10	Быстроиспаряющиеся	< 0,8
Умеренно летучие	10 - 35	Умеренно испаряющиеся	0,8 - 3,0
Трудно летучие	35 - 50	Медленно испаряющиеся	> 3,0
Почти нелетучие	> 50		

Индексы испарения применяются для чистых растворителей. Однако в случае растворов более высокомолекулярных веществ в данном растворителе скорость испарения растворителя снижается и зависит также от природы растворенного вещества. В этом случае необходимо учитывать модель параметров растворимости (см. 2.1.1.6).

При нахождении в зоне параметра растворимости, если триплет параметра растворимости растворителя близок к центру объема растворимости полимера, то тогда это очень хороший растворитель молекул данного полимера. Поэтому растворитель будет

покидать высыхающую пленку полимера довольно медленно и в предельном случае будет наблюдаться удержание растворителя пленкой. Чем больше триплет параметра растворимости растворителя будет смещаться в сторону края объема растворимости полимера или чем больше он будет выходить за пределы этого края, тем будут слабее эти взаимодействия.

### ***Испарение смеси растворителей***

Для достижения оптимальных условий высыхания пленки обычно необходимо применять смесь разных растворителей. В этом случае для приблизительного описания давления паров каждого из компонентов применим *закон Рауля*:

$$p_i = x_i \cdot p_i^0$$

где  $p_i$  — парциальное давление компонента  $i$ ,  $x_i$  — мольная доля компонента  $i$  и  $p_i^0$  — давление пара чистого компонента.

Этот закон справедлив только для идеальных смесей (т.е. смесей, в которых межмолекулярные силы, действующие между всеми компонентами, одинаковые). В реальных условиях наблюдаются отклонения от поведения идеальных смесей; они обусловлены взаимодействиями между молекулами компонентов смесей, различными для каждой смеси растворителей.

В частности, в случае смесей, в которых одним из компонентов является вода, сильные взаимодействия с водой часто вызывают заметные отклонения от закона Рауля. В то же время на скорость испарения воды сильно влияет относительная влажность. При относительной влажности ниже 5% и температуре 25°C вода испаряется приблизительно с той же скоростью, что и метоксипропилацетат с индексом испарения, равным 34, а при 100%-ной относительной влажности индекс испарения воды равен 0. Например, в случае испарения смеси, состоящей из бутилгликоля и воды, при низкой относительной влажности смесь будет со временем обогащаться бутилгликолем, в то время как при высокой относительной влажности — водой. При определенной относительной влажности (для приведенного примера равной приблизительно 80%) оба компонента будут испаряться с одинаковой скоростью и состав смесевого растворителя не будет изменяться. Соответствующее последнему случаю значение влажности называется *критической относительной влажностью*.

Многие водорастворимые растворители образуют *азеотропные смеси* с водой. В этом случае скорость испарения смеси вода—растворитель может сильно увеличиваться по сравнению со скоростью испарения индивидуальных компонентов. Конечно, и в этом случае на состав испаряющейся смеси будет влиять относительная влажность.

Вследствие высокого значения теплоты испарения воды скорость нагревания пленки из ЛКМ, содержащего воду, будет меньше по сравнению с пленкой из ЛКМ, содержащего безводный растворитель. Это может привести к замедлению начала реакции сшивания при термоотверждении.

## *Эффекты охлаждения*

Испарение растворителя из лакокрасочной пленки обуславливает ее охлаждение. Если температура пленки становится меньше точки росы окружающего воздуха, то будет происходить конденсация воды из воздуха на поверхности пленки. Естественно, чем больше относительная влажность, тем выше вероятность подобного явления. Если в состав ЛКМ входят компоненты, способные поглощать воду (по крайней мере в небольших количествах), тогда сконденсировавшаяся вода будет поглощаться лакокрасочной пленкой и распределяться в ней более или менее равномерно. В этом случае она не будет заметна в пленке. Если же, с другой стороны, конденсат будет оставаться в поверхностном слое, он вызовет видимое появление белесоватости, называемое «*помутнением*». Помутнения можно избежать путем использования растворителей, образующих азеотропные смеси с водой, таких как многие ароматические углеводороды или бутанол.

В общем, скорость испарения растворителя зависит не только от давления паров, но и от температуры, отношения поверхности к объему и скорости движения воздуха над поверхностью.

Температурой, определяющей скорость испарения растворителя, является температура у поверхности данной среды, например свеженанесенного Пк. Она вначале равна температуре окружающей среды, но снижается при испарении растворителя. Образующийся температурный градиент между газовой фазой над Пк (температура окружающего воздуха), поверхностью Пк и нижележащими слоями выравнивается за счет теплообмена. Если это происходит быстро, поверхностный слой будет иметь температуру, более или менее близкую к температуре окружающей среды; в противном случае у поверхности пленки будет наблюдаться резкий скачок температуры. Подобное охлаждение наиболее заметно в случае быстроиспаряющихся растворителей или растворителей с большой энтальпией испарения.

Влияние отношения поверхности к объему обусловлено тем, что все испаряющиеся молекулы должны пройти через межфазную границу лакокрасочная пленка — газовая фаза. Поэтому данное количество жидкости испаряется из узкого сосуда намного медленнее, чем в случае, когда то же количество будет распределено по большой площади поверхности. Если распространить этот принцип на процесс нанесения ЛКМ, то станет очевидным, что еще при распылении его, когда происходит тончайшее измельчение ЛКМ на мельчайшие капли и вследствие этого создание очень большой площади поверхности относительно объема, большая часть растворителя испарится в течение короткого времени полета капель от распылителя до окрашиваемой поверхности еще до того, как произойдет осаждение ЛКМ на поверхности.

При одинаковой поверхности субстрата пленка толщиной 100 мкм будет высыхать вначале с той же скоростью, что и пленка с вдвое меньшей толщиной. Однако, поскольку в ней содержится вдвое большее количество растворителя, спустя некоторое

время в ней будет оставаться больше растворителя, чем в более тонкой пленке. Соответственно вязкость в более толстой пленке будет возрастать более медленно, что определяет различия в растекаемости и способности к образованию потеков.

Скорость движения воздуха над поверхностью пленки влияет на скорость высыхания, поскольку скорость испарения зависит от парциального давления растворителя над поверхностью пленки. При неподвижном воздухе растворитель накапливается в газовой фазе, его парциальное давление будет возрастать, а скорость испарения, соответственно, уменьшаться. При движении воздуха испарившийся растворитель будет переноситься от поверхности пленки, препятствуя его накоплению и, соответственно, повышению парциального давления. Распыление с помощью сжатого воздуха вызывает значительно большие движения воздушной среды по сравнению с безвоздушным распылением. Это обуславливает значительно большие потери растворителя при нанесении ЛКМ в первом случае при одинаковом составе растворителя. В связи с этим состав растворителя для безвоздушного распыления необходимо выбирать иным, чем в случае распыления с помощью сжатого воздуха.

### 2.2.3.2. Полярность

Хотя отсутствует точное (недвусмысленное) физическое определение полярности и для ее характеристики используют различные параметры, такие, как дипольный момент, поляризуемость или способность к образованию водородных связей, на практике растворители часто классифицируют в соответствии с их полярностью на *полярные* и *неполярные* с целью характеристики их растворяющей силы. У высокосимметричных молекул, таких как четыреххлористый углерод, отсутствует дипольный момент; другие, такие как алифатические или ароматические углеводороды, по этой же причине обладают очень малыми дипольными моментами<sup>1)</sup>. Вместе с тем даже хорошие растворители, такие как диоксан, растворяющая способность которого сравнима с растворяющей способностью очень полярного диметилсульфоксида, часто характеризуются небольшими постоянными дипольными моментами.

Поэтому невозможно предсказать растворяющую способность растворителя на основании только величины дипольного момента. Для этого более подходит *модель параметра растворимости*, которую можно использовать также для оценки взаимодействия между диполями. Вместе с другими двумя величинами в трехмерном параметре растворимости параметр  $\delta_p$  полезен при оценке растворяющей способности растворителя, обусловленной его *полярностью* (см. более подробное объяснение в разделе 2.1.1.6).

### 2.2.3.3. Поверхностное натяжение

Влияние поверхностного натяжения растворителя или ЛКМ на смачивание субстрата (а также пигментов и наполнителей), а затем на образование поверхности Пк рассмат-

<sup>1)</sup> Молекула обладает дипольным моментом в том случае, если центр тяжести отрицательного заряда не совпадает с центром тяжести положительного заряда. Подобно тому как у магнита имеется северный и южный полюса, такие молекулы обладают отрицательным и положительным полюсами.

ривается при обсуждении поверхностно-активных веществ. Эти очень эффективные добавки применяют в незначительных количествах в ЛКМ. Напротив, содержание растворителя в ЛКМ обычно довольно значительно. Поэтому естественно, что поверхностное натяжение растворителя также влияет на поведение ЛКМ.

Как поверхностное натяжение, так и скорость испарения в конечном итоге зависят от сил когезии. Поэтому должна существовать связь между поверхностным натяжением растворителя и его простым параметром растворимости, который определяется как корень квадратный из плотности энергии когезии. Для полярных и неполярных растворителей была установлена следующая эмпирическая зависимость, которая очень четко демонстрирует эту связь:

$$\delta = 2.1 \cdot K \cdot \left( \frac{\gamma_0}{V^{1/3}} \right)^a,$$

где  $V$  — молярный объем растворителя, см<sup>3</sup>/моль;  $K$  — константа, зависящая от природы вещества (равная приблизительно 3,6);  $a$  — константа, зависящая от природы вещества (равная приблизительно 0,56);  $\delta$  — параметр растворимости, (Дж/см<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> и  $\gamma_0$  — поверхностное натяжение, мН/м.

#### 2.2.3.4. Плотность

Обычно плотность растворителя определяют при 20°С. Поскольку на ее величину влияют примеси, ее можно использовать так же, как и температуру кипения или показатель преломления для контроля степени чистоты растворителя. За исключением хлорированных растворителей, плотность органических растворителей обычно меньше плотности воды. Различие в плотности двух растворителей может представлять экономический интерес, если растворители покупаются по массе, а затраты на производство ЛКМ рассчитываются, исходя из *объема* или если готовый ЛКМ продается в *единицах объема*.

Большинство инструкций по защите окружающей среды, безопасности и санитарных инструкций регламентируют предельное массовое содержание растворителей в единице объема, например мг/м<sup>3</sup>. Поэтому они поощряют применение растворителей с меньшей плотностью, так как в химии и технологии ЛКМ и Пк эффекты растворителей зависят от их объемного содержания в ЛКМ.

#### 2.2.3.5. Вязкость

Обычно вязкость растворителей  $\eta$  повышается в гомологическом ряду при увеличении молекулярной массы, например в ряду метанол (0,61 мПа·с), этанол (1,19 мПа·с), *n*-пропанол (2,26 мПа·с), *n*-бутанол (3,0 мПа·с) и гексанол (4,3 мПа·с). Она уменьшается при повышении температуры.

При приготовлении ЛКМ его вязкость можно регулировать выбором пленкообразователя, применением реологических добавок и, главным образом, типом и количеством используемых растворителей. Влияние растворителей на вязкость ЛКМ зависит в ос-

новном от двух факторов:

- вязкости самого растворителя и
- взаимодействий между пленкообразователем и растворителем, а также между разными компонентами смесового растворителя.

Если сравнить вязкость растворов полимеров с вязкостью чистых растворителей, то, на первый взгляд, относительно небольшие различия в вязкости разных растворителей незначительно влияют на вязкость растворов. В интервале значений вязкости 0,1–10 Па·с зависимость вязкости раствора от вязкости чистого растворителя описывается следующим уравнением:

$$\eta_{\text{sol}} = K' \cdot \eta_{\text{sv}}$$

где  $K'$  – константа, зависящая от природы и количества растворенного полимера,  $\eta_{\text{sol}}$  – вязкость раствора и  $\eta_{\text{sv}}$  – вязкость растворителя.

Однако в случае 50%-ных растворов полимеров в двух растворителях даже незначительные различия вязкостей растворителей (примерно на 0,1 мПа·с) могут вызвать различие в вязкостях растворов на 3–4 порядка больше.

Вязкость растворов полимеров в целом зависит от объемного содержания компонентов. Поэтому при сравнении вязкости растворов, содержащих разные растворители, необходимо, чтобы их объемное содержание было одинаковым. Однако, поскольку нам известны объемы только чистых компонентов, а растворы полимеров в большинстве случаев неидеальные, то полученные при таком подходе данные будут не совсем точные. Так, если в случае сложных эфиров прослеживается связь между вязкостью раствора полимера и вязкостью чистого растворителя (табл. 2.13), то на примере ксиллола отчетливо видно, что эта зависимость не применима для всех растворителей, особенно тех, которые способны взаимодействовать с полимером.

Таблица 2.13

Вязкости растворов акриловых полимеров с высоким сухим остатком в различных сложных эфирах при 25°C

Растворитель	$\eta_{\text{sv}}^1$ , мПа·с	$\rho_{\text{sv}}^2$ , г/см <sup>3</sup>	$\eta_{\text{sv}}^3$ , мПа·с
Этилацетат	0,46	0,894	121
Н-бутилацетат	0,71	0,883	202
Изобутилизобутират	0,83	0,851	367
Ксилол	0,66	0,877	367

1 – вязкость растворителя; 2 – плотность растворителя; 3 – вязкость раствора.

### Взаимодействие между компонентами

Взаимодействия между молекулами разных растворителей обычно невелики, за исключением смесей, содержащих воду или спирты. Последние характеризуются относи-

тельно высокой вязкостью по сравнению с другими растворителями приблизительно одинаковой молекулярной массы. Образование межмолекулярных водородных связей обуславливает появление высокомолекулярных комплексов.

При добавлении таких растворителей в другие растворители в сравнительно небольших количествах (ниже 40%) указанные выше водородные связи будут разрыхляться. Поэтому вязкость смеси не будет возрастать на величину, соответствующую количеству добавленного сравнительно высоковязкого спирта. Этот эффект особенно заметен в смесевых растворителях, содержащих воду.

В отличие от взаимодействий между молекулами разных растворителей, *взаимодействия между молекулами растворителя и полимера* обычно оказывают основное влияние на вязкость. Хотя это влияние еще не до конца изучено, оно объясняется двумя факторами, которые мы рассмотрим ниже.

### ***Водородные связи***

Многие пленкообразователи содержат полярные заместители, некоторые из которых способны к участию в образовании водородных связей. Типичными представителями являются карбоксильные, гидроксильные или сложноэфирные группы. Молекулы смол образуют межмолекулярные комплексы за счет этих групп, что приводит к значительному увеличению вязкости их растворов. Для уменьшения ее необходимо ослабить взаимодействие между этими группами. Полярные растворители, которые могут выступать только в роли акцепторов водорода при образовании водородных связей, такие как кетоны или сложные эфиры, наиболее подходят для этой цели. Присутствуя в значительном избытке, молекулы растворителя окружают все полярные группы в смолах, за счет которых образуются межмолекулярные комплексы. Так как молекулы растворителей сами участвуют в образовании только одной водородной связи, комплексы между молекулами смолы более не могут образовываться, что приводит к соответствующему уменьшению вязкости.

На рис. 2.25 для подтверждения этого приведены вязкости растворов гидроксилсодержащего эпоксидного олигомера в трех различных растворителях с разными параметрами растворимости  $\delta_n$ . Как метилэтилкетон (МЭК), так и метанол вызывают значительно более сильное снижение вязкости, чем ксилол, у которого значение  $\delta_n$  наиболее низкое. Метанол, величина  $\delta_n$  которого значительно больше, чем у МЭК, вызывает снижение вязкости раствора не намного больше, чем МЭК.

### ***Объемные эффекты***

Вязкость растворов полимеров сильно зависит от *гидродинамического*<sup>1)</sup> объема растворенных молекул полимера. Чем больше гидродинамический объем, тем выше вязкость

<sup>1)</sup> Он представляет собой объем молекулы, оказывающей сопротивление перемещениям при течении раствора. Например, он большой, когда молекулярный клубок увеличен в размерах, и наименьший для случая максимального сжатия клубка.

раствора при одинаковой концентрации. Растворители, способные к сильным взаимодействиям с растворенным полимером, вызывают разбухание и увеличение размеров макромолекулярных клубков, в то время как слабо взаимодействующие растворители приводят к их сжатию. Поэтому растворители, способные вызывать последний эффект, уменьшают вязкость раствора гораздо сильнее, чем хорошие растворители. Этим объясняется, например, значительное снижение вязкости при использовании бензинов в качестве удешевляющих добавок. Однако, если взаимодействия между молекулами растворителя и полимера очень слабые, тогда растворитель не может нейтрализовать взаимодействия молекул полимера друг с другом; в результате будут образовываться полимерные комплексы и вязкость возрастет снова.

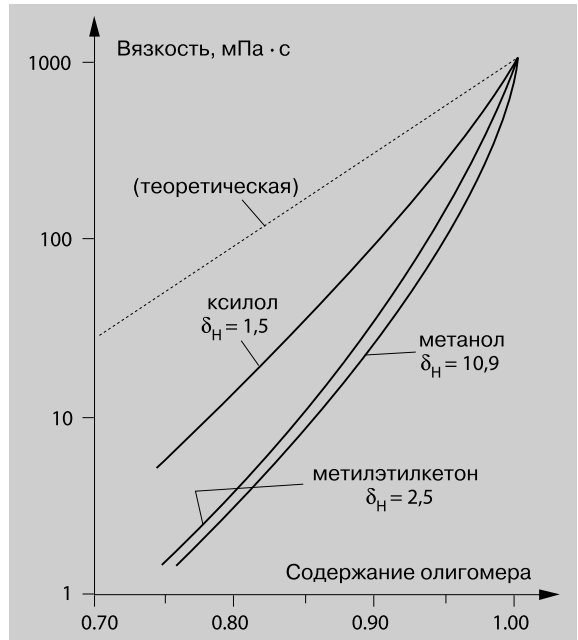


Рис. 2.25.

Сравнение эффектов снижения вязкости при разбавлении растворов гидроксилсодержащего олигомера для УФ-отверждаемых ЛКМ ксилолом, МЭК и метанолом [38]

Большинство ЛКМ содержат смеси растворителей, что еще больше усложняет картину. В этом случае на вязкость более сильно влияет тот растворитель, который способен к наиболее сильным взаимодействиям с пленкообразователем. Зависимость вязкости растворов полимеров от молекулярной массы полимера, его концентрации и температуры была рассмотрена в разделе 2.1.1.8.

### 2.2.3.6. Другие физические свойства

- В ЛКМ, предназначенных для электростатического нанесения, важную роль при выборе растворителя может иметь **электропроводность**. Углеводороды обладают очень низкой электропроводностью, в то время как присутствие спиртов, нитропарафинов и даже небольших количеств аминов повышает электропроводность ЛКМ.

- Большинство применяемых в ЛКМ растворителей являются горючими. Однако, хотя при пожарах наносятся значительные повреждения и всегда необходимо соблюдать большую осторожность при работе с горючими ЛКМ, **горючесть** растворителя играет незначительную роль при его выборе. Все же необходимо учитывать следующие основные показатели: температуру вспышки, температуру воспламенения и пределы взрываемости.

- **Температура вспышки** растворителя — это температура, при которой смесь паров растворителя с воздухом может быть зажжена открытым пламенем. Она повышается при снижении давления паров растворителя, т.е. при увеличении молекулярной массы и температуры кипения. По температуре вспышки растворители классифицируют (в соответствии с их горючестью), выделяя разные *классы опасности*. Здесь важно отметить, что в случае смесей растворителей нельзя предполагать, что температура вспышки будет определяться наиболее горючим компонентом. В случае смесей растворителей с сильно отличающимися параметрами растворимости  $\delta_n$  температура вспышки может быть значительно ниже; с другой стороны, она часто выше в случае смесей, включающих хлорсодержащие растворители.

- При повышении определенного значения температуры смеси паров растворителей с воздухом могут воспламеняться даже и при отсутствии открытого пламени. Такая температура называется **температурой воспламенения** (или точкой воспламенения) и используется, согласно немецкой инструкции VDE 0171, для разделения растворителей на различные *группы по их воспламеняемости* (ignition group или temperature classes). Смеси паров растворителя с воздухом могут взрываться только в определенных концентрационных интервалах, характеризующихся нижним или верхним **пределами взрываемости**. Ниже этого интервала концентрация паров растворителя слишком низкая, для того чтобы произошел взрыв; выше же данного интервала концентрация кислорода слишком низка для взрыва. Пределы взрываемости выражают в объемных процентах или в г/м<sup>3</sup> при 1013 гПа.

### 2.2.3.7. Физиологическое действие

Хотя растворители являются инертными по отношению к растворенным веществам, они могут проникать в тело человека в виде паров через легкие и в жидком виде через кожу или рот, а также, конечно, могут попадать внутрь животных и растений. Сила их воздействия зависит от количества проникшего растворителя и времени воздействия. Во всех случаях при работе с растворителями необходимо принимать меры во избежание их вредного физиологического действия, особенно в следующих случаях:

- возможной опасности их хронического действия, а привычка к ним часто может помешать распознать это вовремя;
- острых отравлений растворителем, проявляющихся в виде замешательства, головной боли и головокружения, доходящих до потери сознания.

Хроническое отравление данным растворителем может вызвать повреждение отдельных органов через длительный промежуток времени. Неоднократные контакты с растворителем обезжиривают кожу, что способствует ее высыханию и появлению трещин, через которые могут легко проникать микроорганизмы и грязь. Некоторые растворители могут сами вызывать раздражение кожи, проявляющееся в виде покраснения и набухания. Ряд растворителей, причем некоторые из них довольно токсичные, очень легко проникает через кожу внутрь тела.

Ряд растворителей обладает *канцерогенным* (вызывают рак), *тератогенным* (повреждение эмбриона) или *мутагенным* (изменение генов) действием; они также могут вызвать аллергические реакции в случае достаточной сенсибилизации. Поэтому при работе с растворителями необходимо всегда соблюдать соответствующие инструкции по технике безопасности и пользоваться техническими руководствами.

Почти все растворители обладают более или менее сильным запахом. Его следует рассматривать как заблаговременное предупреждение об опасности. Порог обнаружения запаха зависит от природы самого растворителя и отдельного индивидуума и изменяется в широких пределах. Многие запахи, которые в небольших концентрациях кажутся довольно приятными, являются вредными при больших дозах или при длительном действии. К другим, которые сначала кажутся неприятными, привыкают после продолжительного воздействия. Тот факт, что большинство растворителей с неприятным запахом вредны для здоровья, еще не значит, что растворители с приятным или слабым запахом безопасны.

## **2.2.4. Растворители в лакокрасочных материалах**

### **2.2.4.1. Влияние растворителей на свойства лакокрасочных материалов и покрытий**

Основной целью применения растворителей в ЛКМ является достижение требуемой для нанесения вязкости и ее регулирование в процессе высыхания. Однако наряду с этим растворители влияют на целый ряд других характеристик и процессов, происходящих при производстве, нанесении и сушке ЛКМ и Пк, как будет продемонстрировано ниже.

- Влияние растворителей на смачивание пигментов часто недооценивается. А они воздействуют на величину межфазного натяжения между раствором пленкообразователя и поверхностью пигмента и на вязкость раствора, от которых зависит скорость смачивания пигмента. Они также конкурируют с пленкообразователем и диспергирующими добавками при адсорбции на поверхности пигмента.

Природа и сила взаимодействий между связующим или растворителем, с одной стороны, и поверхностью пигмента — с другой зависят от природы пигмента, растворимости и способности к образованию водородных связей связующего или растворителя.

- Если истинный растворитель является наименее летучим компонентом в смесевом растворителе, то это приводит обычно к увеличению блеска Пк, так как он сильно зависит от характера поверхности Пк. Такие высококипящие истинные растворители обеспечивают хорошее слияние отдельных частиц ЛКМ друг с другом при высыхании, а также препятствуют возникновению турбулентных потоков в еще жидкой пленке из-за испарения растворителя, что приводит к формированию гладкой, ровной поверхности Пк.

- Наконец, растворители могут также существенно влиять на механические свойства Пк. Это обусловлено рядом причин. В зависимости от растворяющей силы раствори-

тель может способствовать ориентационному упорядочению молекул пленкообразователя (рис. 2.4) или мешать этому. При получении пространственно-сшитых Пк некоторые растворители могут частично реагировать с пленкообразователем и уменьшать плотность сшивки, что будет приводить к внутренней пластификации. Кроме того, если в Пк будет находиться остаточный растворитель (удерживаемый), он будет оказывать действие, аналогичное внешнему пластификатору.

#### **2.2.4.2. Растворители в лакокрасочных материалах с низким и средним сухим остатком**

Определяющими состав растворителя исходными требованиями являются достижение необходимых для данного способа нанесения реологических свойств ЛКМ, температура и время сушки Пк. Низкокипящие растворители могут быть удалены из пленки после нанесения достаточно быстро, в то время как средне- и высококипящие остаются в Пк гораздо дольше. Высококипящие растворители, в частности, должны обеспечивать образование высококачественной поверхности лакокрасочной пленки. Ниже приведен типичный состав растворителя для физически высыхающего при комнатной температуре ЛКМ:

- ≈ 45% низкокипящих растворителей;
- ≈ 45% среднекипящих растворителей;
- ≈ 10% высококипящих растворителей.

Было установлено, что на процессе пленкообразования благоприятно сказывается такой характер изменения состава смеси растворителей (состоящей из истинных растворителей и разбавителей) при испарении, когда место положения триплета параметра растворимости смещается от края (границы) растворимости по направлению к центру растворимости. Это обуславливает быстрое поверхностное высыхание лакокрасочной пленки, с одной стороны, а с другой — предохраняет связующее от «высаждения» в процессе высыхания, т.е. высыхание не будет сопровождаться помутнением пленки (появлением белесоватости).

ЛКМ горячей сушки содержат небольшое количество низкокипящих растворителей (или они отсутствуют вообще) и, соответственно, больше высококипящих, для того чтобы избежать образования пузырьков в лакокрасочной пленке при повышенных температурах.

#### **2.2.4.3. Растворители в лакокрасочных материалах с высоким сухим остатком**

В ЛКМ с высоким сухим остатком содержится приблизительно половина от того количества растворителя, которое имеется в обычных ЛКМ. Поэтому применяемые в них растворители должны обладать способностью сильно уменьшать вязкость раствора смолы при введении даже в небольших количествах. Низкая молекулярная масса и относительно высокое содержание полярных функциональных групп в пленкообразователях для ЛКМ с высоким сухим остатком обеспечивает их растворимость почти во

всех растворителях за исключением бензинов. Поэтому невозможно точно определить пределы области растворимости пленкообразователя в зоне параметра растворимости. По этой же причине также почти нельзя оценить влияние состава растворителя на взаимодействие пленкообразователя с растворителем.

Обычно растворители с более низкой характеристической вязкостью способны сильно снижать вязкость раствора. Для того чтобы достичь хорошей способности к растеканию, важно включить в состав смеси высококипящие растворители с хорошей растворяющей способностью. Поэтому в ЛКМ с высоким сухим остатком применяют в основном бутадиенат и бутанол обычно вместе с простыми эфирами гликолей и их ацетатами.

#### **2.2.4.4. Растворители в водоразбавляемых лакокрасочных материалах**

Современные водоразбавляемые ЛКМ содержат 0,1 — 15% вспомогательных растворителей (называемых соразтворителями), которые выполняют роль веществ, повышающих растворимость. В присутствии пленкообразователя они должны по меньшей мере неограниченно смешиваться с водой. Аномалия вязкости водоразбавляемых ЛКМ, известная под названием «водная горка» (рассмотрена в разделе 2.1.1.9), уменьшается или полностью устраняется при введении вспомогательных растворителей, розлив улучшается. Во многих случаях они также положительно влияют на процесс высыхания пленки — уменьшают пенообразование при нанесении и значительно снижают опасность образования пузырьков при горячей сушке.

Для сохранения наилучшей растворяющей способности в течение всего времени пленкообразования необходимо, чтобы вспомогательные растворители улетучивались из лакокрасочной пленки в то же время, что и вода. В некоторых композициях соразтворители образуют азеотропные смеси с водой (имеющие постоянную температуру кипения), и поэтому состав смеси растворителей не изменяется при испарении. Однако обычно состав таких азеотропных смесей не соответствует составу смеси вода — растворитель в ЛКМ, поэтому указанные выше случаи редко встречаются на практике.

Наиболее важными растворителями этого типа, применяемыми в водоразбавляемых ЛКМ, являются простые эфиры гликолей, такие как бутилгликоль или метоксипропанол, спирты, например разные бутанола или пропанола, а также находящий все большее применение N-метилпирролидон. Сложные эфиры нельзя применять в водоразбавляемых ЛКМ, так как они омыляются в присутствии нейтрализующего агента. Вместе с тем нужно отметить, что в некоторых случаях бывает полезно применять растворители, не образующие азеотропных смесей с водой. Например, *трет*-бутанол или изопропанол улетучиваются из пленки раньше воды, что приводит к повышению вязкости и предотвращению появления потеков. Более высококипящие растворители, такие как простые эфиры диалкиленгликолей, остаются в пленке дольше, чем вода, сохраняя ее жидкой и таким образом улучшая розлив. Кроме того, они сохраняют пленку в жидком состоянии более длительное время, снижая опасность образования пузырьков.

Следующая простая иллюстрация очень полезна для понимания процессов, происходящих при диспергировании с мелющими телами. Для того чтобы агломераты можно было разрушить, они должны:

- во-первых, пройти между сдвигающимися или ударяющимися поверхностями (мелющее тело/мелющее тело/стенка и т.д.) и
- во-вторых, должны быть подвергнуты достаточно большим напряжениям.

Поэтому успешное диспергирование зависит как от пространственных, так и от энергетических условий. Оба эти условия подчиняются статистическим закономерностям из-за хаотического движения мелющих тел, но мы не будем более подробно рассматривать их здесь.

#### 4.9.5.2. Конструкции и рабочие параметры дисковых мельниц

Тогда как традиционные шаровые мельницы представляют собой горизонтально вращающийся закрытый цилиндр, частично заполненный большими шарами и диспергируемым материалом, в дисковой мельнице емкость неподвижна, а смесь, состоящая из относительно небольших шариков и диспергируемого материала, перемещается под воздействием быстро вращающегося перемешивающего элемента.

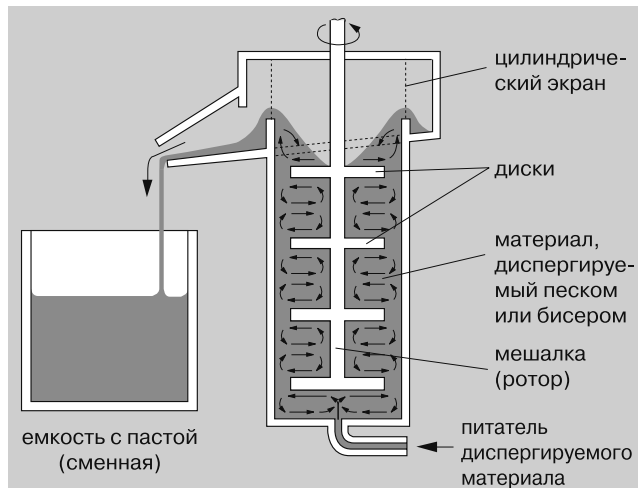


Рис. 4.17.

*Вертикальная дисковая мельница с открытым верхом («песочная мельница») (из литературы, опубликованной компанией Huttene Albertus GmbH, 1987)*

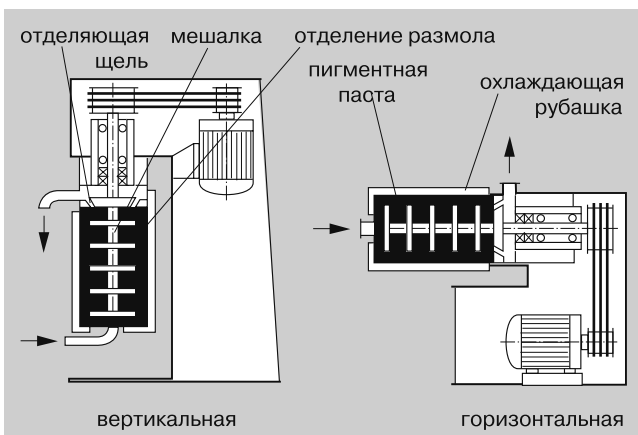


Рис. 4.18.

*Устройство закрытых дисковых мельниц [2]*

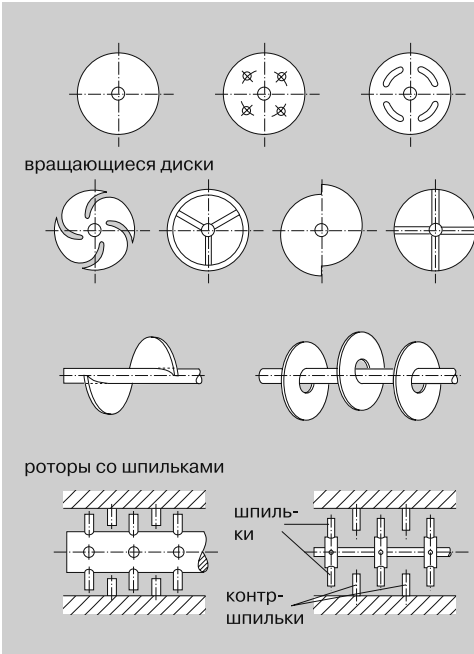


Рис. 4.19.

Конструкции дисков и роторов для дисковых мельниц [2]

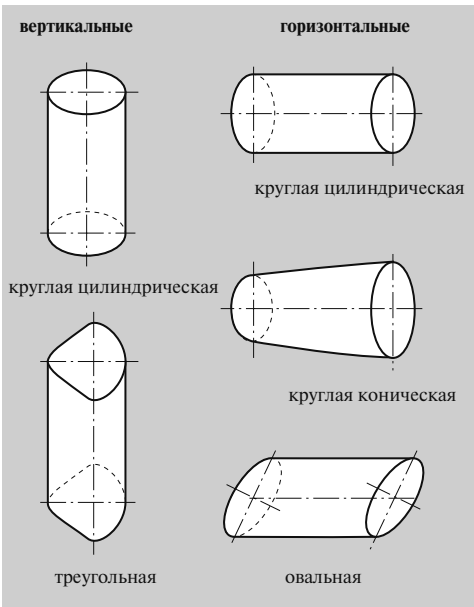


Рис. 4.20.

Конструкции емкостей для диспергирования в дисковых мельницах [2]

### Принцип устройства

Первые дисковые мельницы, как правило, состояли из вертикального охлаждаемого «отделения для размола», открытого сверху, в котором *песок Оттава* (кварцевый песок с размером зерен от 0,8 до 1,0 мм) быстро перемещался с помощью многодискового перемешивающего элемента. Диспергируемый материал закачивался снизу и свободно вытекал из мельницы (без давления) через цилиндрическую сетку (рис. 4.17). Этот тип мельницы известен как «песочная мельница», даже если вместо песка использован бисер в качестве мелющего тела.

Характерные недостатки песчаных мельниц — узкий диапазон вязкостей пигментной пасты, низкая производительность, риск перелива, появление песчаных струй из-за всасывания воздуха, испарение растворителя — были преодолены переходом к закрытым мельницам. Песок Оттава был заменен бисером, что дало название «бисерная мельница».

Дисковые мельницы (бисерные мельницы) могут иметь общую емкость до 1000 л и мощность двигателя 300 кВт. Однако машины, применяемые в производстве ЛКМ, всегда меньше, с максимальной емкостью порядка 250 л. На рис. 4.18 схематически показано устройство вертикальной и горизонтальной закрытых дисковых мельниц.

### Мелющие тела

Бисер, используемый в дисковых мельницах, изготавливается из таких материалов, как сталь, оксид циркония, оксид алюминия, смешанный оксид Si/Al/Zr (бисер КАЦ), стетит (модификация талька), стекло, пластмассы; их диаметр лежит в пределах от 0,1 до 3 мм. Чем тверже бисер, тем выше интенсивность диспергирования, но в то же время усиливается износ мельницы. Плотность бисера мало влияет на результат диспергирования.

Стальной бисер нельзя использовать для диспергирования светлоокрашенных паст из-за образующейся темной пыли.

Бисер разгоняется до скорости порядка 10 м/с и поддерживается во вращении *ротором* (перемешивающим элементом) либо дисками или шпильками, прикрепленными к нему. Так как вероятность прохождения агломерата между двумя бисеринами возрастает при увеличении числа бисерин в мельнице, эффективность устройства повышается при уменьшении диаметра ( $d$ ) бисерины. Число бисерин пропорционально  $1/d^3$ , т.е. уменьшение в половину диаметра бисерин вызывает увеличение числа бисерин в 8 раз. Поэтому необходимо использовать как можно более мелкий бисер.

На рис. 4.19 и 4.20 показаны примеры ряда различных конструктивных вариантов традиционных дисковых мельниц. В настоящее время промышленностью производится также статор-роторная мельница («турбомельница»), которая заполнена бисером, но может действовать как мешалка, т.е. погружением ее в диспергируемый материал.

### Краткое описание процесса

К сожалению, мы не имеем здесь достаточно места для подробного обсуждения достоинств, недостатков и характерных особенностей различных конструкций мельниц. Однако мы можем сделать некоторые общие замечания.

Существует определенная тенденция к переходу от вертикальных к горизонтальным мельницам. Это происходит благодаря следующим преимуществам горизонтального расположения перед вертикальной конструкцией:

- можно использовать более мелкий бисер (до 0,1 мм);
- отделение для размола может быть заполнено до 85% емкости;
- агрегат легче запускать после остановки;
- диспергирование по длине мельницы более однородное.

Считается, что лучшее диспергирование достигается в некруглых сосудах (емкостях размола) за счет образования сжатий в слое мелющих тел.

Мельницы, оснащенные шпильками и контршпильками, подходят для диспергирования высоковязких и тиксотропных паст, например типографских красок, и являются альтернативой трехвалковым краскотеркам.

Диспергирование с помощью дисковой мельницы является непрерывным процессом в производстве ЛКМ. Диспергируемый материал пропускается через мельницу при различном избыточном давлении (до 6 бар) в зависимости от вязкости, требуемой производительности и конструкции мельницы. Конструкция *разделительной системы* (сетки или щели для разделения бисера и пасты) имеет громадное значение для эффективности работы мельницы и в основном определяет минимальный допустимый размер бисера. В общем, чем меньше бисер

- тем более эффективно диспергирование;

- тем больше сила, с которой бисер переносится к выходу или разделительной системе мельницы;
- тем меньшими должны быть отверстия в сетке или щели в разделительной системе.

### Оптимизация процесса диспергирования

Весьма важно, чтобы бисер не скапливался в сепараторе, забивая его и подвергая недопустимо высоким механическим нагрузкам; это явление известно как (гидравлическая) *бисерная пробка*. Чем мельче бисер, тем выше риск этого. Эмпирическое правило гласит, что бисерная пробка возникает, когда увеличение производительности вызывает рост температуры выходящей пасты. При признаках пробки следует:

- снизить количество перерабатываемой пасты,
- и/или уменьшить вязкость пасты (добавляя растворитель),
- и/или увеличить скорость ротора.

Основной целью конструкций современных мельниц является минимизация или, в идеале, полное исключение возможности образования пробки в разделительной системе. В качестве примеров различных технических решений предотвращения пробок на рис. 4.21 и 4.22 представлены два общепринятых типа мельниц: *мельница с зазором и циркулирующим бисером (Nip-ball mill)* и *центробежная мельница с псевдооживленным слоем (centrifugal fluidised bed mill)*. В первом случае образование пробок предотвращается принудительной циркуляцией бисера в узком зазоре размола. Во втором — центробежная сила бисера, вращающегося вокруг вала мельницы, предотвращает образование пробок у центрально вращающейся фильтрующей системы.

Другим важным аспектом конструкции мельниц являются способы охлаждения пигментной пасты. Значительная плотность диссипации энергии (энергия на единицу

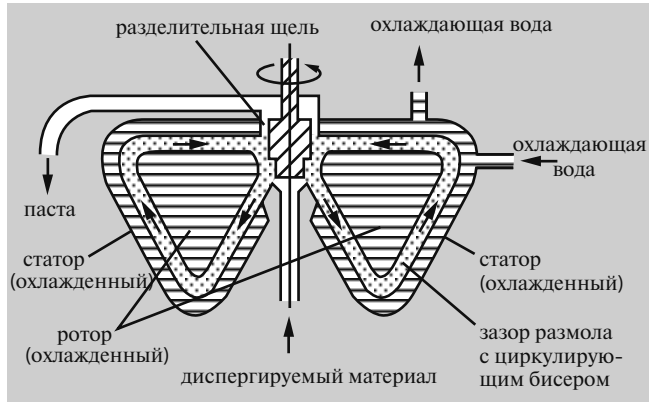


Рис. 4.21.

*Мельница с зазором и циркулирующим бисером (Nip-ball mill) (схема)*

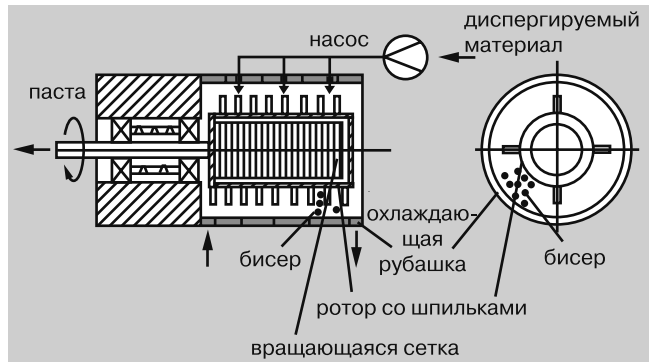


Рис. 4.22.

*Центробежная мельница с псевдооживленным слоем [8]*

объема), внесенной в дисковую мельницу, означает, что охлаждение обязательно. В больших современных мельницах охлаждаются не только стенки емкости для размола, но также и ротор.

Пигментные пасты для бисерных мельниц должны быть предварительно тщательно диспергированы в смесителе с мешалкой, иначе стадия менее сложного предварительного диспергирования будет происходить в бисерной мельнице, что неизбежно ведет к более высокой стоимости.

### Контроль диспергирования

На практике зачастую необходимо контролировать процесс и/или качество диспергирования в самом диспергирующем оборудовании быстро и как можно проще. Для грубых измерений часто используется прибор для определения степени перетира (согласно *Хегману*); он дает примерную оценку верхнего предела распределения частиц по размеру. Непрямым, более сложным, но в то же время значительно более точным и с точки зрения свойств ЛКМ более значимым методом является определение интенсивности цвета пасты (более подробную информацию об этих методах измерений см. в разделе 8.4.1).

В табл. 4.3 показана зависимость качества диспергирования от основных технологических параметров дисковой мельницы.

#### 4.9.5.3. Распределение времени нахождения в дисковой мельнице

Агломераты, поступающие в мельницу, могут быть вынесены случайно относительно быстро к выходному отверстию за счет турбулентности в емкости размола или они могут оставаться в мельнице длительное время. Поэтому нет единого *времени нахождения* агломератов в мельнице, а только *распределение времени нахождения*. Так как короткое время нахождения приводит к плохому диспергированию, а длительное время нахождения — к хорошему, широкое распределение времени нахождения также приводит к широкому *распределению частиц по размеру*, что обычно нежелательно. Например, на рис. 4.23 показано распределение времени нахождения суспензии талька при диспергировании в горизонтальной лабораторной бисерной мельнице. Видно, что короткое время нахождения приводит к большим размерам частиц (значения по Хегману), т.е. к неполному диспергированию<sup>1)</sup>.

### Среднее время нахождения

Тогда как распределение времени нахождения может быть определено только экспериментально, *среднее* (среднеарифметическое) *время нахождения*  $t$  может быть вычислено из объема проходящей пасты (объемная скорость потока)  $V_p$  и свободного объема емкости размола  $V_f$ :

$$\bar{t} = \frac{V_f}{V_p} .$$

<sup>1)</sup> Распределение времени нахождения определяется путем введения исследуемого вещества в питатель прямо у входа в мельницу за короткое время и последующим определением концентрации вещества на выходе из мельницы в зависимости от времени.

ка (на основе поливинилбутиральной или эпоксидной смолы, пигментированной в случае необходимости цинковой пылью). Последующие Пк могут быть основаны на полиуретановых, эпоксидных и виниловых смолах, а также жидких полимерах. Для предотвращения обрастания морскими водорослями, накопления моллюсков и т.д. дополнительно наносятся *противообрастающие* Пк, содержащие в основном металлорганические (оловоорганические) соединения, которые при погружении в воду постепенно выделяются с поверхности Пк. В последние годы предпринимаются усилия по поиску альтернативы оловосодержащим соединениям, вредным для микроорганизмов. Из-за больших площадей поверхности и низких оптических требований эти Пк в основном наносятся безвоздушным распылением.

**К авиационным Пк** предъявляется целый ряд специальных требований. В этом случае придается особое внимание стойкости Пк к противообледенительным средствам, авиационному керосину и маслам, к резким изменениям температуры, а также к воздействию УФ-излучения. ЛКМ и методы их нанесения схожи с теми, что используются при ремонтной окраске автомобилей с применением двухкомпонентных полиуретановых материалов (грунтовка, шпатлевка и поверхностное Пк). Однако перед выполнением ремонтного окрашивания всю систему лакокрасочного Пк необходимо удалить. При этом необходимо убедиться, что металлический субстрат не был поврежден (например, не произошло водородного охрупчивания металла из-за воздействия устройств для удаления старого Пк).

## **7.9. Окрашивание древесины и материалов на ее основе**

Древесина и материалы на ее основе уже были рассмотрены в разделе 5.5. Ниже несколько более подробно остановимся на некоторых ключевых факторах, влияющих на взаимосвязь между окрашиванием и природой древесины.

Из всех субстратов, которые могут быть окрашены, древесина является наименее однородным материалом. Свойства древесины и способность к окрашиванию в сильной степени зависят от ее природы, возраста и условий хранения. Ниже перечислены основные типы древесных субстратов и связанные с ними области окрашивания:

- твердая массивная древесина для мебели, оконных рам и т.д.;
- фанера из сердцевины дерева (композит из склеенной твердой древесной стружки) для мебели ручной сборки;
- стружечные плиты (ДСП) для мебели и панелей;
- древесные волокнистые плиты (ДВП) для дверей, панелей для тыловых сторон мебели и нижних частей выдвижных ящиков;
- фанера для легких объектов.

### **Характеристика древесины как субстрата для окрашивания**

Наиболее важной особенностью древесины, которую нужно принимать во внимание, является *наличие* в ней *воды*, которое не должно быть слишком высоким. Древесина является гигроскопичным материалом, т.е. соблюдается равновесие между

Таблица 7.2

Плотность различных пород древесины и изменение ее объема при максимальном поглощении воды [9]

Порода древесины	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Максимальное сжатие/набухание, %		
		радиальное	тангенциальное	продольное
Ель	300—860	4	8	0,4
Бук	490—880	6	12	0,3
Дуб	390—930	4,6	10	0,4
Древесноволокнистая плита	400—1000	5—20		

содержанием влаги в древесине и в окружающей среде. Таким образом, древесина способна значительно изменяться в объеме (сжатие и набухание). При наружной эксплуатации древесные материалы удерживают около 12 — 25% влаги; при эксплуатации внутри помещений содержание влаги составляет около 6 — 18%. Свежая (новая) древесина содержит еще больше влаги и поэтому должна быть высушена (в настоящее время это обычно осуществляется в специальных сушильных печах). В процессе производства постоянное содержание влаги в древесине обеспечивается посредством климатического контроля во всех производственных цехах, участках и складах.

В табл. 7.2 приведены значения плотности разных пород древесины, а также возможная степень ее расширения при изменении содержания влаги.

На рис. 5.7 были продемонстрированы три различные *направления роста* древесины, известные как радиальное, тангенциальное и продольное. Разная *кажущаяся плотность* древесины коррелирует с очень сильно различающимися значениями *объема пор* (табл. 7.3). При нанесении ЛКМ они оказывают огромное влияние на его впитывание, а также на сопротивление, которое необходимо преодолеть при распределении капель ЛКМ по поверхности.

Следствием набухания и сжатия древесины, чему способствует ее пористость, является хорошо известное явление «коробления». Этот дефект проявляется еще сильнее при термических нагрузках и при воздействии внешних механических усилий: напряжение и растрескивание могут происходить в продольном направлении, перпендикулярном к продольному или в любом другом, в зависимости от условий. Это приведет не только к потере Пк защитных функций, но и к ухудшению адгезии и пропусканию воды через полированную поверхность. Другое повреждение Пк может быть связано с выделением смол из пор древесины смолянистых пород (таких, как ель).

Благодаря своей пористой структуре древесина поглощает не только воду; другие растворители также проникают в поры и вызывают кратковременное набухание. Это, например, проявляется при окрашивании или при удалении краски, хотя в данном случае набухание менее ярко выражено, чем в случае воздействия воды.

По степени набухания ясеневого фанерного шпона в тангенциальном направлении при кратковременном воздействии растворители располагаются в следующий ряд. При этом степень набухания после выдерживания 30 мин в растворителе составляет 0—2 %:

Вода > этанол > метиленхлорид > раствор нитроцеллюлозы, скипидар

За счет поглощения жидкости при набухании (вплоть до «предельного насыщения волокон») волокна на поверхности субстрата поднимаются подобно щетине. Этот эффект более ярко выражен в случае воды или ЛКМ на водной основе, чем в случае органорастворимых композиций. Поэтому древесные материалы обычно заранее должны быть тщательно отшлифованы и часто несколько раз в процессе создания многослойного Пк.

### ***Лакокрасочные материалы/обработка материалов на основе древесины***

#### ***Морение, нанесение глазурей, отбеливание***

*Морение* используется для затемнения и выравнивания цветового различия твердой массивной древесины и фанеры. Морение с целью выравнивания цвета известно еще как «патинирование». Его можно также использовать для того, чтобы подчеркнуть (волокнистую) структуру древесины и придать ей индивидуальный характер в соответствии с дизайном мебели. Применяют как органо-, так и водорастворимые морилки. В их состав входят красители или лессирующие пигменты. Водорастворимые морилки отличаются легкостью в использовании, но нуждаются в гораздо более длительном времени сушки (циркулирующим воздухом), а в некоторых случаях и в ИК-сушке. Как упомянуто выше, при применении водных морилок за счет набухания или поднятия волокон получается более шероховатая поверхность.

Эффективность и характер оттенения структуры древесины (оптическое усиление контрастности волокнистой структуры) часто могут сильно различаться для водо- и органорастворимых морилок. Применение материалов с низким содержанием летучих органических соединений при окрашивании древесины иногда может привести к серьезным проблемам.

*Глазури* кроме связующих содержат лессирующие пигменты. Глазури, образующие тонкие пленки (пропиточные глазури), обладают пропитывающим действием, в то время как глазури с высоким содержанием сухого остатка образуют защитные пленки на поверхности. Поверхность древесины в некоторых случаях также отбеливают, т.е. осветляют, применяя перекись водорода.

#### ***Имитация структуры***

Таблица 7.3

*Зависимость кажущейся плотности древесины от объема пор [9]*

<b>Кажущаяся плотность, кг/м<sup>3</sup></b>	<b>Полный объем пор (включая субмикроскопические поры), %</b>	<b>Соотношение объема макро- и микроскопических пор, %</b>
200	86,8	71,2
400	73,5	44,2
600	60,3	19,5
800	47,3	7,1
1000	33,8	2,3

Для создания визуального эффекта высококачественной фанеры на простую или неровную фанеру сначала наносят основу для печатания. После ее высыхания с помощью ротационной печати создают необходимый рисунок (другими словами, текстуру шпона). Иногда этот процесс представляет собой сложное многоцветное печатание с использованием нескольких установок для печати. Ни одно из двух Пк не перекрывает полностью поверхность исходной фанеры, поэтому характер древесины сохраняется. Путем такого отпечатывания волокнистой структуры можно также облагородить стружечные и волокнистые плиты. В этом случае их необходимо предварительно тщательно выровнять.

### ***Грунтование***

Перед окрашиванием ДСП и ДВП их поверхность необходимо загерметизировать, т.е. изолировать. Этого можно достигнуть ламинированием или *выравниванием*, что сопровождается одновременным выравниванием поверхности. Применяемые замазки обычно наносят с помощью вальцов, после чего поверхность шлифуется. В настоящее время все большее применение находят быстровысыхающие замазки на водной основе, отверждаемые УФ-излучением или потоком ускоренных электронов.

Для наружного применения древесину необходимо защитить от разрушающей ее плесени с помощью грунтовок на основе водорастворимых или синтетических смол, наносимых окунанием («защита от синих пятен»). С целью получения высококачественных укрывистых Пк для перекрывания и полного разглаживания поверхности древесины часто дополнительно используется шпатлевка на акриловой основе, наносимая *распылением*.

### ***Способы нанесения верхних покрытий***

Два основных типа изделий из древесины — плоские и корпусные изделия — определяют в основном способ нанесения ЛКМ для верхнего Пк, а следовательно, и тип установки окрашивания. Плоские детали, например доски, мебельные панели, двери и т.д., окрашиваются *валиками* или *наливом*. При этом изделия перемещаются горизонтально на конвейерной ленте или на конвейерных платформах. Иногда также используются аппараты для окрашивания распылением, например для автоматизированного окрашивания кромок. Изделия умеренно сложной формы, такие, как мебельные корпуса или стулья, а также и небольшие партии плоских объектов, обычно окрашивают распылением и транспортируют на подвесных или ленточных конвейерах.

В зависимости от требований к качеству Пк при выборе метода нанесения (пневматического или безвоздушного распыления, иногда в электрополе, а также центробежного распыления) пользуются критериями, упомянутыми в главе 6.

*Окрашивание струйным обливом* и *окунанием* — два способа, пригодные для окрашивания оконных рам. При этом для деревянных деталей, способных всплывать, окрашивание обливом представляется наиболее предпочтительным. Для деревянных профилей и бруса лучше использовать *вакуумное окрашивание*.

Многообразие субстратов и технических условий привело к появлению широкого ряда пленкообразующих композиций, предназначенных для ЛКМ для отделки древесины. В табл. 7.4 перечислены эти системы с их основными преимуществами и недостатками.

### **Способы сушки**

Выбор подходящего способа сушки или отверждения в значительной степени зависит от применяемого связующего, но при этом температура не должна превышать 60–80°C при продолжительной сушке. Воздействие высоких температур (120–140°C) не должно превышать 1–2 мин, для того чтобы избежать нагрева всего субстрата. Кроме сушки циркулирующим воздухом и принудительной конвективной сушки, все большее применение находят ИК-излучатели, особенно пригодные для сушки водоразбавляемых материалов. Часто изделия из древесины перед окрашиванием предварительно выдерживают при температуре 40–80°C, чтобы избежать дефектов Пк за счет воздуха, удерживаемого в порах.

## **7.10. Защита зданий и сооружений/ окрашивание субстратов минеральной природы**

По стоимости и затратам на производство краски для наружного применения, конечно, не находятся на одном уровне с другими красками. Тем не менее тому факту, что около половины или двух третей лакокрасочной продукции (по объему) составляют именно краски для наружного применения (см. рис. 7.1), зачастую не придают должного значения.

### **Субстраты**

Основные минеральные и силикатные субстраты и их особенности были подробно рассмотрены в разделе 5.6. Здесь мы рассмотрим их кратко только для того, чтобы прояснить взаимодействия субстратов с ЛКМ.

*Бетон, бетон с обнаженным заполнителем, газобетон, древоцемент и асбестоцемент* являются сильнощелочными. Поэтому следует избегать применения связующих, чувствительных к омылению, или тех, которые по разным причинам не являются щелочестойкими.

*Кирпич, клинкерный кирпич, натуральный камень* отличаются по поглощающей способности, но в химическом отношении являются инертными.

*Песчаный известковый кирпич* аналогично имеет щелочную природу и является высокопоглощающим материалом.

*Строительные растворы и штукатурки* (известковые и гипсовые штукатурки, цементные штукатурки) перед окрашиванием необходимо проверить, для того чтобы убедиться в целостности и прочности поверхности. Не слишком хрупкие штукатурки можно обрабатывать специальными закрепителями штукатурки, которые представляют собой

Таблица 7.4  
Лакокрасочные материалы для древесины и их свойства

Тип ЛКМ	Область применения	Преимущества	Недостатки	Рыночная тенденция
Нитроцеллюлозные физической сушки	Комнатная мебель	Пк глянцевые, быстровысыхающие, стойкие к царапанью, к воздействию спирта, возможность получения тонких пленок	Низкая стойкость к свету и растворителям, низкое содержание нелетучих веществ, высокое содержание растворителей	Снижение
Двухкомпонентные полиуретановые	(Кухонная) мебель, для наружного применения, судовые краски	Высокая химическая и механическая стойкость Пк, эластичность	Относительно высокая стоимость, ограниченное время жизнеспособности	Возрастание
Кислотно-отверждаемые, мочевиноформальдегидные смолы + алкидные смолы	Подобно двухкомпонентным полиуретановым		Выделение формальдегида	Снижение
На основе масел (алкидные смолы)	Для наружного применения	Хороший глянец и розлив, атмосферная и химическая стойкость	Медленное отверждение, зачастую растрескивание	Снижение
На основе ненасыщенных полиэфиров	Высококачественные глянцевые Пк, например, для пианино, шпательки	Пк, стойкие к царапанью, высокогляцевые, низкое содержание растворителей, возможность получения толстых пленок	Плохая цветостойкость, короткое время жизнеспособности (у двухкомпонентных), плохая стойкость при хранении	До сих пор используется в некоторых случаях
Водные: акрилатные и полиуретановые дисперсии	Мебель для дома и офиса	Низкое содержание растворителей, высокие светостойкость и стойкость к другим воздействиям	Медленное отверждение, весьма шероховатая поверхность	Возрастание
УФ-отверждаемые, а также отверждаемые потоком ускоренных электронов	Мебель, особенно школьная, паркетные полы	Чрезвычайно быстрое отверждение, Пк способны противостоять большим нагрузкам, очень низкое содержание растворителей	В случае УФ-отверждения: проблемы с пигментированными ЛКМ	Быстрый рост
Порошковые краски (например, ИК-расплавление + УФ-отверждение)	(Ожидается, что будет очень широкая)	Без растворителей, быстрое отверждение	Нагрев детали	Хорошие перспективы (в будущем)

пропитывающие низковязкие растворы связующих. Для профессионального маляра существенно важным является понимание химических свойств различных видов штукатурки и строительных растворов. Известковые растворы и штукатурки являются чрезвычайно щелочными.

*Гипсовые поверхности* не являются водостойкими (частично растворяются водой) и часто, особенно по отношению к водным средам, являются сильно, но неравномерно поглощающими субстратами.

*Новые облицовочные штукатурки на минеральной основе и на основе синтетических смол* обычно не окрашивают, а окрашивают только при проведении текущего ремонта.

### **Факторы, влияющие на окрашивание**

Обычно при выборе ЛКМ и способов окрашивания необходимо уделять особое внимание следующим свойствам минеральных субстратов:

- высокая степень шероховатости;
- повышенная пористость и сильная поглощающая способность, особенно в случае высоконаполненных (минеральными добавками) субстратов;
- набухание и сжатие с последующим растрескиванием в зависимости от поглощения влаги и температуры, особенно при наружном применении. Пк должно противостоять образующимся трещинам в максимально возможной степени (т.е. оно должно быть гибким);
- проницаемость субстрата для паров воды; в зависимости от требований проницаемость Пк должна соответствовать проницаемости субстрата, чтобы можно было регулировать общий баланс влаги в объекте, например в стене дома;
- иногда из субстрата могут выкристаллизовываться водорастворимые неорганические соли («выцветание»). Их всегда необходимо удалять с помощью каких-либо сухих способов.

Перед окрашиванием все субстраты минеральной природы должны быть тщательно очищены и высушены.

### **Лакокрасочные материалы**

Для окрашивания стен как наружного, так и внутреннего в настоящее время используют главным образом ЛКМ на основе водных полимерных дисперсий, начиная с поливинилацетатных и стойких к омылению сополимеров и заканчивая акрилатными, которые находят наибольшее применение. Используют также чисто органосиликатные краски.

Современные ЛКМ для окрашивания каменной кладки состоят из смеси силиконовых смол и полимерных дисперсий. При наружном окрашивании они обычно наносятся в несколько слоев. Эмульсии силиконовых смол (более дорогие) образуют Пк с повышенными проницаемостью для паров воды и атмосферостойкостью.

Когда необходима повышенная стойкость к воздействию химикатов или моющих средств, используются двухкомпонентные эпоксидные или алкидные эмульсии или материалы на основе хлорированного каучука.

В настоящее время низковязкие грунтовки, которые абсолютно необходимы при наружном окрашивании пористых субстратов, все в большей степени заменяют на силиконовые микроэмульсии.

Способ окрашивания полностью определяется конкретным объектом: в зависимости от площади поверхности и имеющегося оборудования Пк можно наносить кистью или валиком, а в случае крупных объектов — безвоздушным распылением.

## 7.11. Отделение, подготовка и переработка для вторичного использования лакокрасочных материалов и их остатков

Само окрашивание объекта является только частью всего процесса. Как и при производстве ЛКМ, в процессе самого окрашивания, особенно в случае нанесения распылением, неминуемо образуются остатки и отходы этих материалов:

- за счет неполного оседания на изделия (красочный туман);
- невозвратимые остатки материала (в случае двухкомпонентных материалов);
- остатки партий ЛКМ с истекшим сроком хранения, бракованные партии;
- разбавленные остатки ЛКМ после операций мойки и прополаскивания.

### Системы отделения и промывки

Кроме удаления летучих растворителей из воздуха (см. раздел 6.9.2), при промышленном окрашивании распылением важным вопросом является также сбор и утилизация остатков красочного тумана. Широкое распространение получили два способа решения этой проблемы: сухое отделение (при ручном окрашивании) и, особенно, способ «мокрой промывки» водой.

#### Сухое и мокрое отделение

Хотя капитальные затраты на организацию сухого отделения ниже, затраты на очистку при этом выше, а пожароопасность — больше. Поэтому способ сухого отделения обычно применяется только в тех случаях, когда количество не осевшего на изделия материала невелико или там, где окрасочные работы выполняются редко или при малой производительности.

Мокрое отделение составляет приблизительно 80% всех способов очистки при окрашивании металлов и почти 100% при окрашивании пластмасс. Процесс основан на очень интенсивном начальном перемешивании воздуха, воды и ЛКМ с последующей стадией их разделения (рис. 7.8).

Процесс смешения воздуха, обогащенного частицами ЛКМ и воды, поступающей из камеры, представляется технически достаточно сложным аспектом мокрой промывки. Имеется

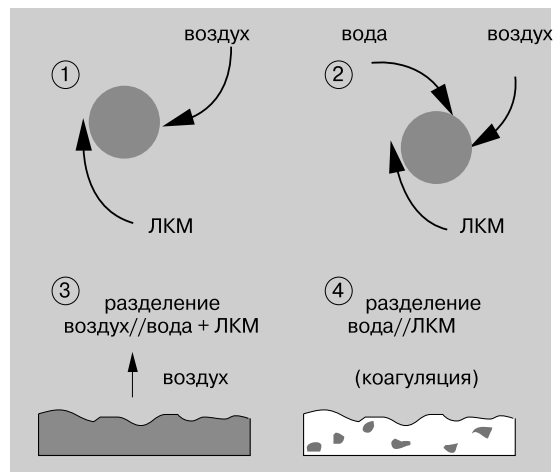


Рис. 7.8.

Принцип отделения влажного ЛКМ путем коагуляции:

- 1 — удаление красочного тумана направленным потоком воздуха;
- 2 — смачивание и связывание капель ЛКМ при интенсивном контакте с водой;
- 3 — сбор воды;
- 4 — коагуляция и разделение с последующим удалением красочного тумана

ряд различных систем, некоторые из них с использованием распыскивания воды. Наиболее эффективная система основана на *принципе вентури*, когда в специальных головках с сужением возникает множество быстрых завихрений, после чего в зоне выхода происходит разделение компонентов.

### *Коагуляция*

Цель последующей стадии коагуляции — «выделить шлам ЛКМ и отделить его от жидкой фазы. Для этого используются коагулянты и пеногасители, которые должны точно подходить для того или иного ЛКМ. В основном существует три метода коагуляции, первый из которых (физический метод) по технологическим и экономическим причинам находит все большее распространение:

- физическая коагуляция адсорбентами и наполнителями, например филлосиликатами; сточные воды нейтральные и содержат мало ионов;
- химическая коагуляция добавлением кислот и оснований (в частности, денатурирование связующего) или солей многовалентных металлов, например солей железа (III) или алюминия (происходит «разрушение» дисперсии, особенно эмульсии);
- электрокоагуляция в коагуляционной трубе посредством электростатических воздействий без применения химикатов. Эффективность этого способа, однако, вызывает сомнения.

### *Отходы воды*

Перед повторным использованием очищенных отходов воды или ее возвращением в систему подачи необходимо проверить, чтобы уровень рН, потребление кислорода, содержание растворителей и тяжелых металлов и т.д. соответствовали местным *руководящим актам по промышленным отходам*.

### *Переработка для вторичного использования шлама лакокрасочного материала*

При коагуляции в зависимости от природы ЛКМ коагулят может всплывать на поверхность или образовывать различные осадки. Во всех случаях желательно, чтобы коагулят был быстро (и автоматически) удален из осадительной емкости с помощью:

- центрифуг / отстойников;
- поверхностных / донных скребков или
- флотационных емкостей с переливом через край.

Наконец, полученный шлам ЛКМ с помощью центрифуг и пресс-фильтров максимально обезвоживается, чтобы можно было его выбросить или переработать для вторичного использования в компактном виде и как можно дешевле. Ниже отмечены те сложности, с которыми можно столкнуться.

### *Количество*

При производстве ЛКМ отходы составляют от 1 до 2 %. Количество же лакокрасочного шлама (или коагулята), образующегося на промышленной линии поточного окра-



Рис. 7.9.

*Пирамида приоритетов по удалению отходов*

ет около 0,5 евро/кг, а в некоторых случаях еще и выше) уже сейчас важно и в будущем приобретет еще большее значение необходимость снижения количества остатков ЛКМ и шлама, используя пути, показанные на рис. 7.9.

**Пирамида приоритетов**

Высшим приоритетом при разработке и применении всегда было стремление избежать или по крайней мере снизить количество отходов, например используя методы нанесения, при которых образуется меньшее количество отходов, путем оптимизации процессов окрашивания (повышения эффективности нанесения) или применяя более благоприятные для окружающей среды ЛКМ. И только в том случае, когда эти меры не достигают поставленной цели (или являются успешными лишь частично), следует идти по пути переработки для вторичного использования (предпочтительно в качестве ЛКМ). См. также сведения по обработке и применению отходов в разделе 9.3.

**Методы переработки для вторичного использования**

При промышленном использовании однокомпонентных материалов иногда возможна их *рециркуляция*, особенно в случаях, когда применяемые материалы разделены по типу и цвету. Это может быть осуществлено путем направления не осевшего на изделия ЛКМ обратно на склад ЛКМ, путем извлечения материала, собранного в отстойниках, и обезвоживания его, иногда также путем ультрафильтрации. Следует отметить, что чаще всего лишь несколько попыток вторичного использования отходов, утилизированных вне окрасочного участка, оказались успешными, например вторичное применение шпатлевочного коагулята на линиях поточного окрашивания автомобилей. В принципе лакокрасочный шлам еще можно использовать и в других областях, например в качестве герметиков, изолирующих материалов и т.д. Однако по техническим причинам это направление не нашло значительного применения. Способы химической переработки отходов (гидрирование или окисли-

шивания, может составлять около 20% (сухого остатка коагулята) от всего использованного количества ЛКМ<sup>1)</sup>. В 1993 г. только в одной Германии общее количество отходов шлама ЛКМ (твердой части), полученного во всех сферах окрашивания, составило около 85 000 т.

Для

- сбережения ресурсов и уменьшения воздействия на окружающую среду и
- экономии затрат при производстве и утилизации (в настоящее время стоимость утилизации отходов коагулята в Германии составля-

<sup>1)</sup> Источник информации: Deutsches Lackinstitut, «Sinnvolle Verwertung von Lackruckstanden», 1993.

тельный крекинг с образованием продуктов типа минеральных масел) до сих пор находятся на стадии разработки.

### ***Сжигание***

Метод утилизации сжиганием (наименее дорогой) следует выбирать лишь как последнее средство. Более того, лакокрасочный шлам нельзя закапывать в землю из-за высокого содержания в нем органических веществ. (Исключение составляют небольшие количества материала, полученные при ручном или каком-либо другом способе нанесения, загрязненные фильтровальные сетки и т.д.). Для получения более подробной информации по проблемам отходов см. также раздел 9. По крайней мере при сжигании лакокрасочного шлама можно «регенерировать» энергию: например, при использовании шлама как добавки к топливу или вообще как заменителя топлива. Его теплотворная способность равна, а иногда и выше, чем у бурого угля. Более 30 лет в Германии исследуются различные методы утилизации лакокрасочного шлама, его предлагают даже использовать как добавку к цементам.

## ***7.12. Удаление старых покрытий***

На окрасочных линиях имеются два вида объектов, с которых нужно удалять Пк:

- защитные шторы, конвейеры для транспортировки изделий, решетки и другие вспомогательные аксессуары, которые во время процесса окрашиваются совершенно случайно;
- объекты, которые были окрашены неправильно или нуждаются в перекрашивании, (следует учитывать необходимость проведения большого количества испытаний, чтобы убедиться в возможности их повторного использования).

Поскольку при разработке ЛКМ и особенно при получении Пк стремятся достичь высокой адгезии и стойкости Пк, то часто становится трудно обновить поверхность субстрата без серьезных механических и химических повреждений.

Способы удаления Пк можно строго подразделить на:

- химические и
- физические (механические и термические).

Оборудование для химического удаления Пк весьма разнообразно: от небольших стационарных агрегатов до полностью автоматизированных установок с ваннами подготовки, промывки, а также обработки сточных вод, например при использовании растворов для удаления Пк.

### ***Химические способы***

В табл. 7.5. приведены три основных вида средств для удаления старых Пк, из чего следует, что на выбор конкретной смывки влияет природа субстрата со своей индивидуальной чувствительностью. Необходимо, чтобы смывки были способны к биораспа-

ду и не содержали галогенов. Поэтому смывки низкотемпературного действия, подобные метиленхлориду, который благодаря своей великолепной растворяющей способности одно время использовался очень широко, в настоящее время применяются достаточно редко.

Химические смывки могут действовать в двух направлениях:

- набухание Пк с последующим отслаиванием, обычно с применением дополнительного механического усилия. Пк отслаивается чешуйками или полосами;
- растворение (окислительное или омылением), особенно для Пк без химической сшивки. При полном растворении Пк на субстрате остается очень тонкодисперсный (пигментный) осадок.

Время для удаления Пк можно сократить, работая при повышенных температурах или с дополнительной ультразвуковой обработкой.

### ***Физические способы удаления покрытий***

Способы физического удаления Пк можно подразделить на механические и термические. При механическом способе Пк удаляется с помощью абразивов или путем шлифования; при термических способах Пк или разлагается под действием тепла, или переводится в хрупкое состояние под воздействием очень низкой температуры, а затем отслаивается от субстрата механическим путем. В табл. 7.6 кратко изложены различные способы удаления Пк.

## ***7.13. Управление качеством, надежностью процесса и гарантия качества***

В течение нескольких последних десятилетий цель промышленной деятельности — это не просто «качество продукции» (= оптимальное соответствие поставленной цели), а прежде всего контроль и гарантия качества с помощью специальных систем обеспечения гарантии качества.

### ***Цели***

С помощью такой системы, введенной, сертифицированной и проверенной специализированными службами, можно

- уменьшить опасность предоставления некачественных материалов или услуг, не соответствующих требованиям;
- более эффективно разбираться с жалобами и просьбами клиентов;
- увеличить эффективность и производительность, а все внутренние процессы сделать более ясными;
- обеспечить конкурентоспособность;

Таблица 7.5  
Химические способы удаления покрытий [8]

Виды покрытий	Щелочные, водные горячие смывочные среды	Органические растворители Пк (безводные)	Кислотные, щелочные смывочные среды (окисляющие, концентрированные кислоты)
Из порошковых красок (например, полиэфирных, полиуретановых, акриловых) на стали на легких сплавах на оцинкованной стали	+++ - -	+ +++ ++	++ + -
Эпоксидные Пк на стали на легких сплавах	+ -	+ +	++ +
Из отвержденных жидких ЛКМ на стали на легких сплавах на оцинкованной стали на пластмассах	+++ - - +	++ +++ ++ +	++ + - +
Температура ванны, °С	40—90°С	20—80°С	20—50°С, в некоторых случаях выше 100°С
Замечания	Очень экономичный способ, длительный срок годности, низкие выделения	Очень эффективный способ, относительно дорогой	Низкие текущие затраты, но высокая стоимость установки, длительный срок годности
+++ — очень подходит                      ++ — подходит + — подходит с ограничениями        - — не подходит			

- в некоторых случаях — избежать или снизить необходимость инспекции качества предоставляемой продукции и услуг со стороны потребителя;
- потребители могут правильно оценить поставщика;
- контакт между потребителем и поставщиком можно сосредоточить на товарах и услугах.

Непрерывным условием достижения качества является четкое согласование условий поставки, т.е. между потребителем и поставщиком должны быть согласованы требуемые качество продукции и предоставляемых услуг, в том числе и допустимые отклонения.

### Задачи управления

При введении системы управления качеством необходимо провести следующие мероприятия: администрации компании назначить директора по качеству,

Таблица 7.6  
Физические способы удаления покрытий [8]

Способы	Субстрат	Области применения	Замечания
<b>Механические</b>			
Шлифование	Все материалы	Небольшие поверхности Ремонт	Зависит от формы изделия. Относительно дорогой способ
Песко/дробеструйная очистка	Все материалы, но с некоторыми ограничениями для пластиков	Для тонких пленок Пк необходима последующая очистка!	Зависит от формы изделия Высокий износ / дорогой способ
Струей воды под высоким давлением	См. выше	Для тяжелых деталей	Зависит от формы изделия Высокие экономические затраты на установку
<b>Термические</b>			
Дистилляционная камера Пиролиз *	Все материалы, кроме пластмасс	Универсальное применение	Детали должны быть термостойкими до 450оС. Образование малого количества отходов
Удаление в псевдооживленном слое *	См. выше	Для систематически повторяющихся небольших и средних партий	См. выше Не годится для деталей с углублениями (сложность удаления из них песка!)
Низкотемпературное удаление: охрупчивание жидким азотом при -196°С и последующая механическая обработка	См. выше	Особенно подходит для толстослойных Пк на плоских деталях	Высокая стоимость потребляемых компонентов Опасность охрупчивания объекта
«Углекислотное»; струйная обработка сухим льдом (СО <sub>2</sub> )	См. выше	Большие поверхности: наружное применение Для тонкопленочных Пк	Для специальных областей применения (например, для самолетов)
СО <sub>2</sub> -лазерное (кратковременный нагрев пленки Пк)	Все материалы	Для чувствительных материалов Слои можно удалять по одному	См. выше
* Компоненты органического Пк обугливаются до горючих газов. Остается лишь небольшое количество инертного пепла (который можно утилизировать закапыванием в землю).			

имеющего соответствующие навыки и квалификацию. Его или ее основными задачами являются:

- создание руководства по управлению качеством, которое четко распределяет все обязанности и необходимые мероприятия. При осуществлении производственного процесса, начиная с работы с заказами, производства и выпуска готовой продукции и заканчивая рассмотрением поступающих замечаний и жалоб;
- мотивация и обучение работников и, наконец,
- сохранение программы «управления качеством» не только в системе ИТ (информационных технологий), но и внедрение ее в сознание руководства компании и всех ее сотрудников.

### *Сертификация*

Разработка сертифицированной системы гарантии качества включает в себя организационные мероприятия и постоянный контроль, осуществляемый самой компанией и третьей независимой стороной, всех сфер деятельности компании. Процедура введения этих организационных мероприятий и их утверждение определены в национальных и международных стандартах, например в **ISO 9000 – 9004**. Стандарт ISO 9000 содержит основную информацию по использованию серии стандартов. Это так называемая «инструкция по их применению». В зависимости от сферы бизнеса компании и типа рассматриваемых процессов (= элементов качества) система затем может быть сертифицирована одним из стандартов ISO 9001, 9002 и 9003.

После внутренней проверки (проверки всех процессов на соответствие системе управления качеством) следует внешняя проверка, которая приводит к сертификации, при условии, что соблюдены все условия по управлению качеством. Управление производственной и экологической безопасностью, а также планирование человеческих ресурсов можно включить в систему управления качеством, поскольку своевременное и соответствующее (дальнейшее) обучение рабочего персонала может оказать такое же большое влияние на гарантирование качества, как, например, постоянство исходного сырья или схема производства.

В публикациях [8, 10] более подробно освещены вопросы гарантии качества.

### **Литература**

1. A. Brasholz: Handbuch der Anstrich- und Beschichtungstechnik, Bauverlag 1989
2. K. Doren, W. Freitag, D. Stoye, Wasserlacke: Umweltfreundliche Alternative für Beschichtungen, TUV Rheinland 1992
3. G. Fettis, Automotive Paints and Coatings, VCH Weinheim 1995
4. A. Goldschmidt, B. Hanschke, E. Knappe and G.-F. Vock: Glasurit Handbuch Lacke und Farben, 11<sup>th</sup> edition, Curt R. Vincentz Verlag Hanover 1984
5. Company brochure published by Herberts / Standox: «Entsorgungsleitfaden für Lackierbetrieb», Wuppertal 1992
6. H. Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Verlag W.A.Colomb, Berlin-Oberschwandorf 1975-1979
7. Lexicon der Anstrichtechnik, Vols. 1 and 2, Callwey Verlag Munich 1994 and 1995
8. D. Ondratschek (Ed.): Jahrbuch fuer Lackierbetriebe 1998, 55<sup>th</sup> edition, Vincentz Verlag Hanover 1997 and earlier editions (up to 1997: Taschenbuch für Lackierbetriebe)

9. H. Pecina and O. Paprzycki: Lack auf Holz, Curt R. Vincentz Verlag Hannover 1995
10. V dL-Leitlinien «Umwelt, Gesundheitsschutz und Sicherheit», Frankfurt, 1995
11. U Zorll (Ed.): Rompp-Lexikon «Lacke und Druckfarben», Thieme Verlag, Stuttgart 1998
12. Further recommendations: see [13] and [14] in Chapter 6

## ***8. Методы исследования и техника измерения***

Свойства ЛКМ и Пк обычно определяются их назначением и требованиями конкретных заказчиков. Для обеспечения высокого качества материалов при промышленном изготовлении необходима воспроизводимость их свойств от партии к партии и стабильность показателей при хранении ЛКМ.

Требование воспроизводимости показателей при изготовлении преобладает над необходимостью идентичного состава материала, который может быть достаточно сложным. Даже при том же самом составе композиции одна партия материала все равно может отличаться от другой по некоторым показателям.

Поэтому когда речь идет о гарантии качества или пригодности методов исследования ЛКМ и Пк, традиционные физические и химические методы являются не особенно информативными. Намного более важно исследовать ЛКМ или Пк при тех условиях нанесения и сушки, воздействии окружающей среды, механических воздействиях и т.д., которые соответствуют условиям эксплуатации. Конечно, необходимо стараться ускорить проведение испытаний или моделировать их в тех случаях, если точное воспроизведение реальной ситуации предполагает слишком длительное ожидание результатов или при невозможности в лабораторном масштабе точно воспроизвести отдельные факторы воздействия.

### ***8.1. Реология и реометрия***

#### ***8.1.1. Принципы реологии***

Из многих характеристик ЛКМ, влияющих на свойства Пк, одним из наиболее значимых (даже для порошковых красок) является, конечно, способность материала к растеканию, а также выбор необходимых способов его нанесения. К сожалению, растекаемость, как правило, нельзя описать одним свойством, например вязкостью, так как для пигментированных композиций, а в некоторых случаях и лаковых она обычно изменяется в зависимости от величины и/или продолжительности механического воздействия.

*Характеризуя жидкий ЛКМ, вязкость выражает способ течения или сопротивление ему при воздействии внешней силы.*

#### ***Кривые вязкости***

В случае преобладания идеального (ньютоновского) поведения жидкости течение можно определить одной *динамической вязкостью*, которую можно рассчитать по урав-

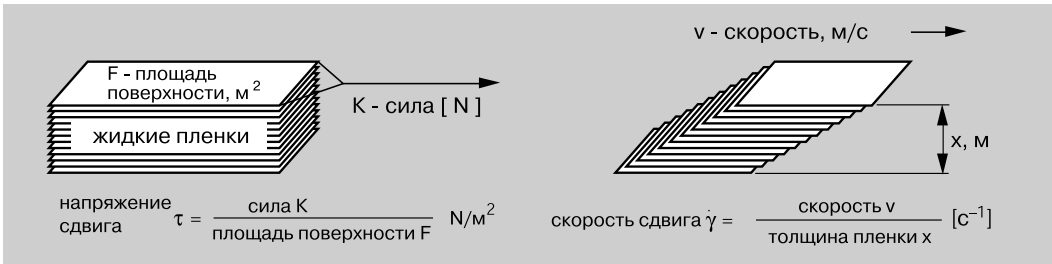


Рис. 8.1.

Иллюстрация термина «вязкость»

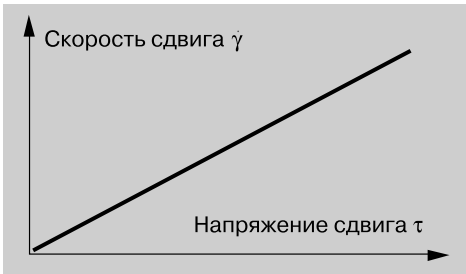


Рис. 8.2.

Кривая течения ньютоновской жидкости

величиной и на графике зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига она равна углу наклона прямой линии.

нению:  $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ , Па · с, где  $\tau$  — напряжение сдвига,  $\dot{\gamma}$  — скорость сдвига. Термин «вязкость» и определяющие ее количественные характеристики  $\tau$  и  $\dot{\gamma}$  проиллюстрированы на рис. 8.1.<sup>1)</sup>

При графическом изображении зависимости (также обозначается  $D$ ) от  $\tau$ , необходимого для осуществления течения, или наоборот (что применяется чаще) для идеальных (ньютоновских) жидкостей кривая вязкости, как показано на рис. 8.2, представляет прямую линию, проходящую через начало координат. Т.е. в этом случае вязкость является постоянной ве-

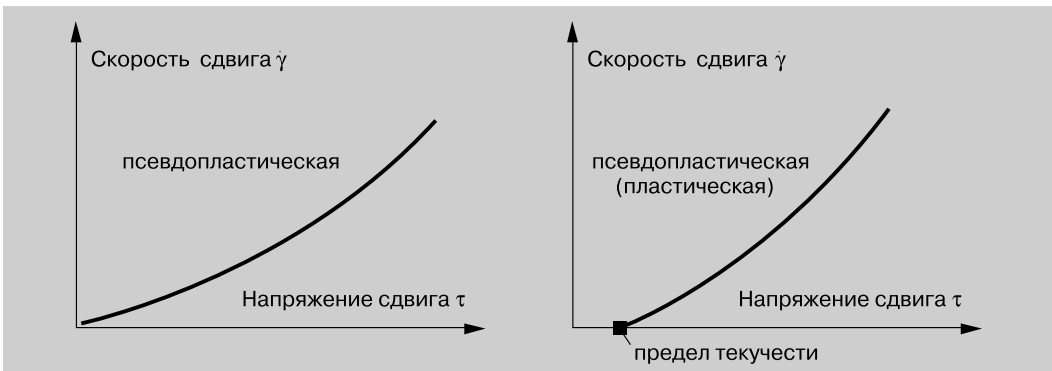


Рис. 8.3.

Кривые течения псевдопластичных композиций без предела текучести и с ним (пластическое поведение характеризуется пределом текучести)

<sup>1)</sup>Производная деформации сдвига  $\dot{\gamma}$  по времени.

Нелинейные кривые течения, как правило, характерны для пигментированных композиций или ненаполненных материалов, особенно на основе водных дисперсий полимеров и могут не проходить через начало координат. В этих случаях скорость сдвига не пропорциональна напряжению сдвига, а вязкость изменяется по мере увеличения напряжения или скорости сдвига. Кривые течения для *псевдопластичных* (или *разжижающихся при сдвиге*) композиций показаны на рис. 8.3.

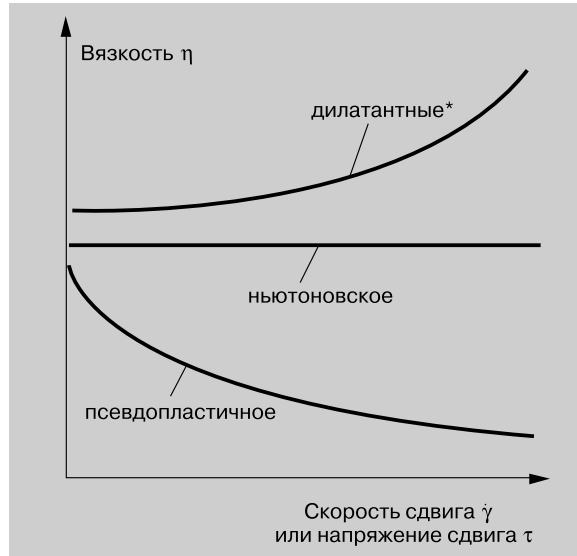
Чтобы лучше понять и описать поведение ЛКМ при растекании, необходимо ввести в качестве дополнительной количественной характеристики понятие предела текучести.

На рис. 8.4 показан другой способ отображения характера течения — кривая вязкости, представляющая изменение вязкости в зависимости от изменения скорости или напряжения сдвига (например, увеличение скорости перемешивания или напряжения сдвига при распылении и др.).

Для псевдопластичных ЛКМ снижение вязкости под действием сдвиговых усилий может объясняться несколькими причинами:

- с одной стороны, частицы материала при определенном напряжении сдвига ориентированы, дефлокулированы и/или деформированы, что вызывает их разделение и, таким образом, снижает устойчивость к растеканию;
- с другой стороны, образовавшиеся «скелетные» структуры между частицами пигмента и/или молекулами связующего в зависимости от поступающей энергии и их прочности постоянно разрушаются.

Под *пределом текучести* понимают определенное значение силы, требуемой для придания системе текучести в первый момент (рис. 8.3). Это условие наступает, когда прочность структуры очень велика, например в ЛКМ с высокой концентрацией пигмента, высокой флокуляцией и/или пигментными частицами игольчатой формы. Если усилие сдвига недостаточно, структура остается целостной и композиция начинает течь (пластическое поведение) только при превышении определенной величины усилия сдвига (предел текучести). По мере увеличения количества придаваемой энергии вязкость продолжает уменьшаться в соответствии с возрастающим



\* Дилатантность — возрастание вязкости с увеличением скорости сдвига в результате синерезиса.

Рис. 8.4.

*Характер течения как функция скорости или напряжения сдвига*

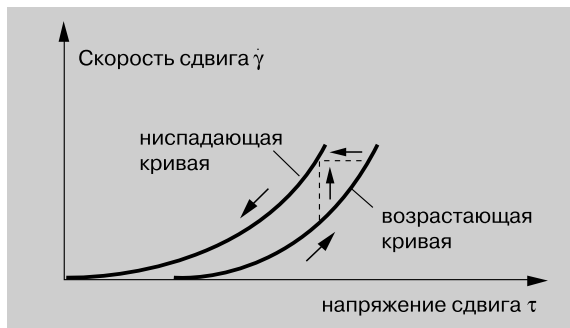


Рис. 8.5.

Характеристики течения тиксотропных композиций

Другая характеристика течения — *тиксотропность* — должна быть четко отделена от псевдопластичности и пластического поведения. Псевдопластичность характеризует снижение вязкости при увеличении механического напряжения, а тиксотропность обозначает снижение вязкости при увеличении продолжительности приложения нагрузки при постоянной скорости сдвига (рис. 8.5) или при постоянном уровне напряжения.

Для определения характеристики течения тиксотропной композиции постепенно повышают напряжение сдвига («возрастающая кривая») за счет увеличения скорости вращающегося элемента, например в *ротационном вискозиметре* (см. ниже), и получают начальную кривую течения пластического вещества. Если напряжение сдвига сохранять некоторое время постоянным, далее наблюдается снижение его величины, требуемой для поддержания данной скорости сдвига, т.е. вязкость постоянно падает (горизонтальная пунктирная линия на рис. 8.5). При постепенном снижении напряжения сдвига образуется «ниспадающая кривая» течения (рис. 8.5.), не совпадающая с кривой, полученной при возрастающем напряжении сдвига. В то же время при постоянном значении напряжения сдвига скорость сдвига постепенно растет (вертикальный пунктир на рис. 8.5).

Область, заключенная между восходящей и ниспадающей кривыми и одной из пунктирных линий, характеризует меру *эффекта тиксотропности*. Тиксотропные композиции, как правило, также псевдопластичны и обычно имеют предел текучести.

Существуют и другие характеристики течения, такие, как *реопексия*, *обратная тиксотропия*: при увеличении продолжительности приложения нагрузки вязкость возрастает. Другая характеристика — дилатантность, противоположная псевдопластичности: вязкость возрастает при увеличении поступающей энергии (рис. 8.4). Она известна также как «сдвиговое загущение». Явления реопексии и дилатантности в ЛКМ встречаются достаточно редко: дилатантность иногда наблюдается в пигментных пастах с высоким содержанием пигмента и низким содержанием связующего.

разрушением структуры до тех пор, пока не будет достигнуто предельное значение — конечная вязкость.

Среди ЛКМ примерами жидкостей, характеризующихся псевдопластичностью и пределом текучести, являются:

- концентраты пигментов (колеровочные пасты);
- нестекающие декоративные краски;
- ЛКМ перед воздействием напряжения сдвига в сопле распылителя или во время него.

### 8.1.2. Практическое значение характеристик вязкости

ЛКМ находятся либо в состоянии покоя (при хранении), либо в движении (при перемешивании или нанесении). Следует принимать во внимание и характеристики материала при возвращении в состояние покоя, например сразу после нанесения. Для ньютоновских жидкостей вязкость одинакова в любом из трех состояний. Для ЛКМ, как уже было упомянуто, она часто зависит от напряжения сдвига в любой момент времени.

Ниже приведены некоторые наиболее важные примеры сдвиговых напряжений, прилагаемых к ЛКМ (см. также рис. 2.59, разд. 2.4.3):

- нанесение, растекание и стекание — очень небольшие сдвиговые усилия ( $0,001 - 1 \text{ с}^{-1}$ );
- ручное перемешивание, дающее общее представление о вязкости ЛКМ («густой, жидкий или вязкий» и пр.), соответствует умеренным сдвиговым усилиям ( $1 - 1000 \text{ с}^{-1}$ ). В этом же диапазоне находятся также ЛКМ при нанесении кистью, окунанием, наливом;
- распыление материала, проходящего через форсунку, происходит при скоростях сдвига на 1—2 порядка больше.

Одно из основных требований, предъявляемых к реологическим свойствам ЛКМ, заключается в том, что они должны хорошо растекаться, но не стекать. Это значит, что после нанесения вязкость снова должна возрасти с оптимальной скоростью, позволяя материалу растекаться и не стекать с окрашиваемой поверхности. Оптимизация этого процесса представляет собой действительно сложную задачу, которую можно решить за счет правильного пигментирования ЛКМ и/или применения функциональных добавок (см. разд. 2.4.3).

Грань между хорошей растекаемостью и склонностью к стеканию (образованию потеков, наплывов, неровностей) особенно тонко проявляется для ЛКМ с высоким сухим остатком. Высокое содержание связующего и пигментов, лишь незначительно увеличивающееся в отвержденном Пк, требует наличия сильного тиксотропного эффекта для предотвращения стекания, в то время как хорошая растекаемость также должна быть обеспечена. Следует отметить, что тиксотропность крайне важна для материалов, наносимых окунанием или кистью, в частности нестекающих декоративных красок.

Другой важной реологической характеристикой является седиментация (осаждение) пигментов и наполнителей, особенно значительно проявляющаяся при использовании неорганических пигментов высокой плотности в низковязких ЛКМ (например, материалов белого цвета). При получении ЛКМ, особенно водно-дисперсионных, для Пк с эффектом типа «металлик» крайне важно наличие у материала ярко выраженной псевдопластичности, позволяющей предотвратить возникновение турбулентных потоков.

Кроме текучести, жидким материалам в различной степени также присущи характеристики эластичности, типичные для твердых материалов. Вместе они известны как «вязкоэластические характеристики» (разд. 8.1.4). В разд. 2.1.1 были подробно рассмотрены природа вязкоэластичности и ее влияние на свойства главным образом твердых полимерных материалов. Тем не менее вязкоэластические свойства также важны для хорошей растекаемости, в частности водно-дисперсионных красок, и получения хорошего эффекта «металлик».

### 8.1.3. Измерение вязкости

При наличии зависимости характеристик вязкости от напряжения сдвига, описанной выше, основополагающий принцип при выборе подходящей техники измерения (*вискозиметра*) основан на необходимости проведения измерений при таких же (сдвиговых) условиях, каким материал будет подвергаться при использовании (нанесении, течении). Нет необходимости проверять материал, предназначенный, например, для нанесения наливом, при таком же сильном сдвиге, как материал, наносимый распылением.

Тем не менее на практике зачастую можно обойтись без сложных и дорогих вискозиметров. Например, при производстве ЛКМ, реологические характеристики которых хорошо известны, а также при нанесении ручными методами окрашивания иногда оказываются достаточными частичная информация и проведение разовых измерений, для того чтобы можно было установить вязкость, необходимую для нанесения. В таком случае могут быть задействованы более простые измерительные приборы, например воронки.

### Ротационные вискозиметры

#### Типы приборов

В категории высокоэффективных измерительных приборов одним из наилучших и многофункциональных является ротационный вискозиметр, который в зависимости от типа материала, диапазона вязкости и требований к измерению имеет в следующих вариантах:

- системы «пластина — пластина» (рис. 8.6);
- системы «конус — плоскость» с постоянной скоростью сдвига по всей среде измерения (рис. 8.7);

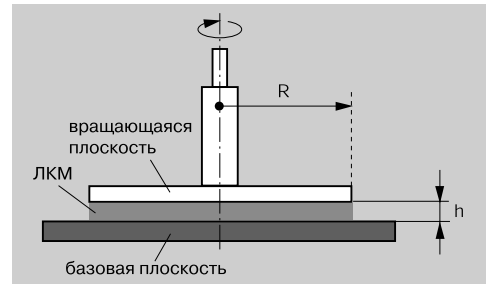


Рис. 8.6.  
Ротационный вискозиметр «плоскость — плоскость»

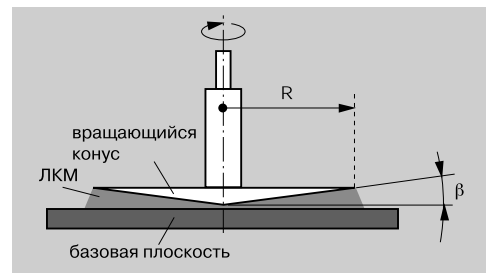


Рис. 8.7.  
Ротационный вискозиметр «конус — плоскость»

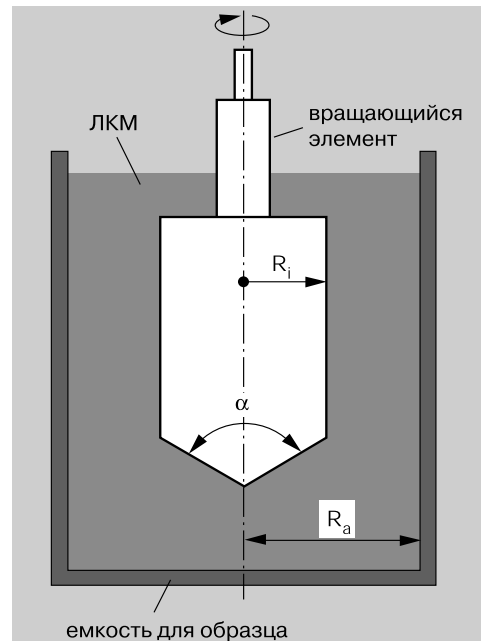


Рис. 8.8.  
Ротационный вискозиметр с коаксиальными цилиндрами по DIN 53 019

- системы коаксиальных цилиндров (рис. 8.8).

Приборы этого типа можно использовать главным образом для измерения абсолютных значений вязкости (мПа·с), в то время как более простые приборы — для относительных величин (см. ниже).

Для определения единицы измерения динамической вязкости применимы следующие выражения:  $1 \text{ Па}\cdot\text{с} = 1000 \text{ мПа}\cdot\text{с} = 1 \text{ Н}/\text{м}^2\cdot\text{с}$ .

Кроме того,  $1 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  соответствует ранее применявшейся единице измерения  $1 \text{ сП}$ , что позволяет использовать без изменения значений данные из старых таблиц.

Для измерения абсолютной вязкости, как упомянуто выше, необходимы следующие условия:

- ламинарное течение в определенном сдвиговом интервале (в соответствии с рис. 8.1);
- устойчивое постоянное состояние течения;
- постоянство гомогенности жидкой фазы во время проведения измерений;
- отсутствие в образце компонентов со значительной эластичностью.

Всем требованиям в наилучшей степени отвечают ротационные вискозиметры с цилиндрической системой и системой «плоскость — конус» (рис. 8.7, 8.8, на которых показаны основные принципы действия приборов). Другое различие существует между следующими вариантами приборов:

- измерительная система *Searle*, в которой напряжение сдвига определяется на валу ротора, а измерительный стакан или нижняя плоскость неподвижны;
- система *Couette*, в которой измерительный стакан или нижняя плоскость вращаются и напряжение сдвига измеряется на внутреннем цилиндре или на конусе (верхней плоскости).

В обоих случаях можно, наоборот, задать напряжение сдвига и измерить скорость сдвига.

#### *Техника измерения*

Сложные ротационные вискозиметры, моделирующие все основные скорости и/или напряжения сдвига, возникающие на практике, особенно разнообразны. Поэтому практически любая ситуация, возникающая в процессе окрашивания, может быть исчерпывающе охарактеризована. С помощью таких приборов можно определить вязкость следующих материалов:

- идеальных (ньютоновских);
- псевдопластичных и тиксотропных;
- дилатантных и реопексивных систем, а также
- предел текучести;
- эластичную составляющую вязкости материала, используя вибрирующее зондирование (небольшие крутящие вибрации).

Также можно определить

- с помощью теста деформация — восстановление способность (жидкого) ЛКМ компенсировать деформации и внутренние структурные разрушения при воздействии механических нагрузок;
- скорость сшивки связующего в течение периода жизнеспособности ЛКМ.

Поскольку благодаря конструкции ротационные вискозиметры являются сложным и, как правило, стационарным оборудованием, их нельзя использовать во время подготовки ЛКМ к нанесению. Приборы для измерения *погружением* (гидрометры), также основанные на ротационном принципе, обеспечивают возможность проведения измерений в процессе производства. Хотя они и не имеют определенного интервала сдвиговых усилий и, строго говоря, могут быть использованы только для измерения вязкости ньютоновских жидкостей, они вполне отвечают требованиям по проведению приемочных испытаний и контроля процесса производства известных продуктов.

### Капиллярные вискозиметры

Другим важным на практике методом измерения вязкости прямо на рабочем месте является капиллярный вискозиметр, который доступен в различных конструкциях в зависимости от необходимой точности определения. Наиболее известной и простой по конструкции является *чаша истечения*, обычно выполняемая в соответствии со стандартом ISO 2431 в форме чаши Форда (рис. 8.9), хотя в данном случае понятие «капилляр» сводится к отверстию в нижней части чаши. При относительно широком отверстии и правильном отношении степени текучести жидкости в чаше этот прибор можно использовать только для измерения относительных величин вязкости, т.е. можно установить лишь «время истечения» данного образца по сравнению с другими.

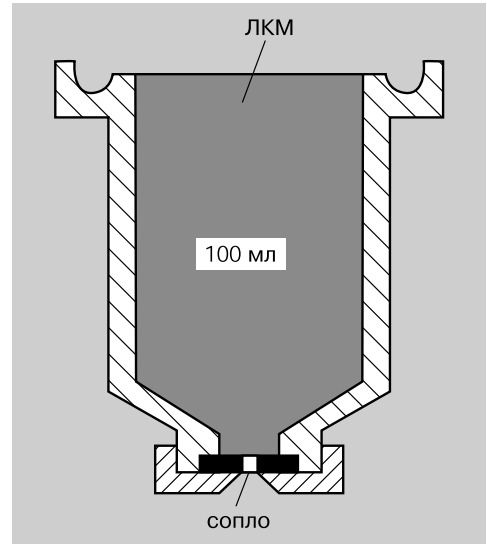


Рис. 8.9.

*Воронка истечения (обычного вида)*

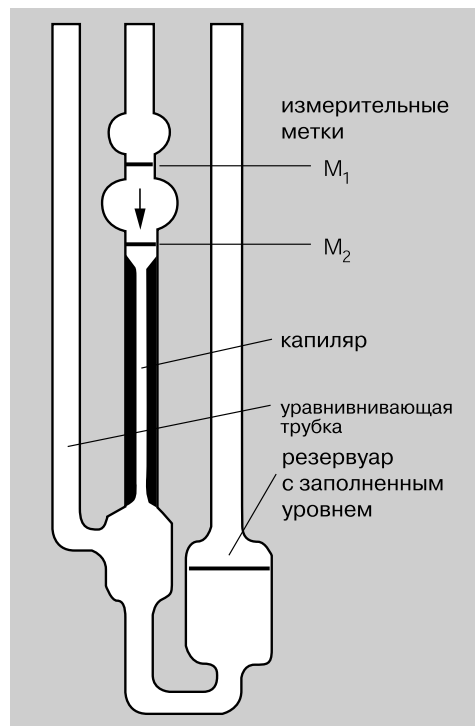


Рис. 8.10.

*Вискозиметр Уббелоде*

Поскольку напряжение сдвига по мере вытекания материала снижается, эти вискозиметры, строго говоря, можно применять тоже только для определения вязкостей ньютоновских жидкостей. Тем не менее при повседневном использовании для установления вязкости, например при распылении, чаша (воронка) Форда позволяет получать вполне приемлемые результаты даже для немного псевдопластичных водно-дисперсионных или органорастворимых ЛКМ.

Конструкция *вискозиметра Уббелоде* (рис. 8.10) является противоположностью простой воронке, описанной выше. Высокое значение соотношения длины капилляра и его диаметра способствует преобладанию ламинарного течения, и, таким образом, могут быть получены очень точные значения вязкости для низковязких ньютоновских жидкостей (например, разбавленных растворов пленкообразователей). Так как при применении этого метода определенную роль играет плотность жидкости, то ее значение можно использовать для оценки *кинематической вязкости* ( $\nu$ ) в соответствии с уравнением:  $\nu = \eta/\rho$ , мм<sup>2</sup>/с, где  $\eta$  — абсолютная вязкость,  $\rho$  — плотность.

Кинематическую вязкость можно определить как время, за которое определенное количество жидкости вытекает через капилляр, или, более точно, как время, затраченное на падение мениска столба жидкости в емкости от уровня  $M_1$  до  $M_2$ . Кроме вискозиметра Уббелоде, в некоторых случаях могут быть использованы другие аналогичные приборы, принцип работы которых основан на действии гравитационных или других сил.

## Другие вискозиметры

*Вискозиметр Хенплера* измеряет время, затраченное на прохождение шариком определенного расстояния в наклонной трубке, наполненной вязкой жидкостью. Этот метод особенно подходит для вязких прозрачных жидкостей (растворов пленкообразователей, лаковых основ печатных красок).

*Вискозиметр с опускающимся шариком* работает по схожему принципу. Однако в этом случае шарик с определенной силой проталкивается с помощью специального стержня вверх, и поэтому данный метод можно использовать для непрозрачных жидкостей.

В *вискозиметре Лерея* (который часто применяют для печатных красок) стержень, погруженный в высоковязкую жидкость, проскальзывает через узкую щель. Для определения вязкости замеряется время, затраченное на прохождение стержнем определенного расстояния.

### 8.1.4. Вязкоэластичное состояние

В разд. 2.1.1.10 было отмечено, что лакокрасочную пленку, строго говоря, не следует рассматривать как материал с эластическими свойствами, но она в какой-то мере обнаруживает черты вязких жидкостей. Фактически этот материал следует классифицировать как вязкоэластичную жидкость. Аналогично можно охарактеризовать и ЛКМ. Если материал содержит высокоэластичные компоненты, то, несмотря на возможные трудности, которые могут возникнуть при нанесении, его реологические характеристики чаще всего хорошие. Наличие слишком эластичных компонентов может привести к трудностям при выходе материала из распылительной форсунки или способствовать увеличению тексту-

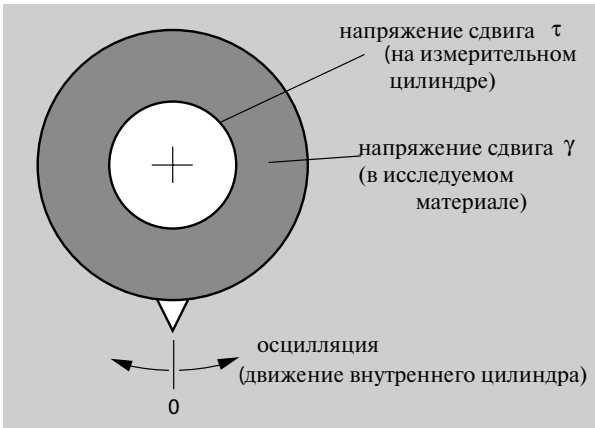


Рис. 8.11.

*Осциллирующая деформация в коаксиальном вискозиметре для определения эластичного компонента*

рированности поверхности. Следствием слишком низкой эластичности компонентов может быть, например, неудовлетворительное формирование основных слоев Пк.

Для определения вязкоэластичных свойств жидкости и, соответственно, ЛКМ материал подвергают воздействию синусоидальной колебательной деформации (рис. 8.11), например в аппарате с коаксиальными цилиндрами, описанном выше, так называемом «реометре», представляющем специальную конструкцию ротационного вискозиметра. Деформация сдвига в нем зависит от упругой деформации и формы зазора.

Значение отклика — напряжения сдвига, получаемое в результате сдвига, также является синусоидальным, но может обладать неким фазовым сдвигом по сравнению со стандартным значением отклика. Таким образом, возможны следующие варианты:

- $\delta = 0^\circ$  — совершенно эластичная жидкость;
- $\delta = 90^\circ$  — абсолютно вязкая жидкость;
- $0 < \delta < 90^\circ$  — вязкоэластичная жидкость.

Поэтому угол сдвига фаз является мерой вязкоэластичности.

Дополнительная информация по теории вязкоэластичного состояния жидкостей и методам, применяемым для ее определения, изложена в [3, 13].

## 8.2. Характеристики растворителей и жидких продуктов

Большинство из описанных в этом разделе характеристик используются в производстве для оценки определенного технического уровня материала и принятия решения о соответствии данного продукта требуемому стандарту. Кроме стандартных испытаний и характеристик, описанных выше (большинство из них включены в стандарты), существуют многочисленные специальные методы контроля, основанные на конкретных технологических требованиях, а также исторически сложившиеся между производителями и потребителями конкретной продукции, обсудить которые в данной работе не представляется возможным. Во многих случаях они вполне пригодны для более широкого использования и могут впоследствии быть включены в соответствующие стандарты.

По этой причине в данном разделе описаны лишь некоторые из наиболее значимых методов испытаний и характеристик.

## 8.2.1. Состав и степень чистоты жидких материалов

### Метод газовой хроматографии (ГХ)

Стандартный метод (см. также проекты стандартов DIN 53 174 и DIN 55 682) для определения качественного состава летучих соединений, особенно растворителей, здесь не рассматривается подробно, так как относится к области общего химического анализа, применение которого изложено в [5, 14].

### Анализ перегонкой [DIN 51 751, ISO 4626]

В соответствии с этим методом перегоняют 100 мл летучего вещества (со скоростью 20 капель/мин) и на графике отмечают температуры кипения при отгоне 5, 10, 95 и 100 мл. Кривая кипения растворителя (зависимость температуры кипения от перегнанного объема) характеризует его способность к улетучиванию при нанесении ЛКМ. Растворители в зависимости от температуры кипения можно классифицировать следующим образом (см. также разд. 2.2.3):

низкокипящие —  $< 100^{\circ}\text{C}$ ;  
среднекипящие — от 100 до  $150^{\circ}\text{C}$ ;  
высококипящие —  $> 150^{\circ}\text{C}$ .

### Индекс испарения (ИИ) [DIN 53 170]

Способ определения летучести растворителей в процессе выпаривания при  $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$ . Около 0,3 мл исследуемого вещества наносят каплей на фильтровальную бумагу и затем отмечают время, прошедшее до его полного испарения, используя в качестве эталона простой диэтиловый эфир, т.е.

$$\text{ИИ} = t_{\text{образца}} / t_{\text{эталона}}$$

В этом случае классификация растворителей по значению ИИ, аналогичная рассмотренной выше, следующая:

высоколетучие —  $< 10$ ;  
умеренно летучие —  $10-35$ ;  
тяжелолетучие —  $35-50$ ;  
практически нелетучие —  $> 50$ .

Относительные скорости испарения растворителей из лакокрасочных Пк в процессе формирования могут очень сильно меняться из-за различной степени удержания растворителей пленкообразователем. Таким образом, показатель ИИ дает только первое представление о составе смеси растворителей. Для обеспечения эффективного формирования пленки ИИ «хорошего» растворителя должен быть выше, чем «плохого» (см. также разд. 2.2.4).

$$\text{С.О.} = \frac{\text{масса после отверждения}}{\text{масса до отверждения}} \cdot 100\%.$$

## Электропроводность

Электропроводность ЛКМ, а также сырья для их производства является важной характеристикой, поскольку она

- 1) способствует легкости нанесения;
- 2) является мерой чистоты и стабильности водоразбавляемых ЛКМ;
- 3) характеризует пригодность ЛКМ к нанесению электроосаждением.

По п. 1: электропроводность должна находиться в пределах определенного интервала, чтобы избежать, с одной стороны, опасности короткого замыкания при нанесении, а с другой — плохой заряжаемости.

По п. 2: слишком высокое содержание электролитов, т.е. избыточная проводимость, может испортить дисперсию пленкообразователя и привести к флокуляции пигментных частиц. Слишком низкая электропроводность указывает на недостаток в ЛКМ нейтрализующего агента (амин или кислоты).

По п. 3: при окрашивании электроосаждением скорость осаждения, а следовательно, и качество полученного Пк сильно зависят от проводимости. В данном случае также уместны комментарии к п. 2.

Проводимость определяется как

$$K = \frac{k \cdot l}{U},$$

где  $l$  — сила электрического тока;  $U$  — напряжение;  $k$  — постоянная ячейки, характеризующая ее форму, определяемая в соответствии с DIN 53 779 измерением переменного напряжения и выраженная в мкс/см. В качестве измерительных сосудов используются аналоги старых измерительных ячеек *Рансбурга* (определенные электроды, расстояния и т.д.).

## Величины pH и MEQ

Эти две количественные характеристики используют как показатели водоразбавляемых и водно-дисперсионных красок. Они не уместны для традиционных ЛКМ.

### Величина pH

pH — отрицательный десятичный логарифм значения концентрации ионов  $\text{H}^+$ :  $\text{pH} = -\lg(\text{СН}^+)$  тесно связан с электропроводностью, но не является единственной величиной, которая ее определяет.

Концентрация ионов  $H^+$  является мерой соотношения кислоты и щелочи в водных растворах:

- $pH < 7$  — кислотная среда;
- $pH = 7$  — нейтральная среда;
- $pH > 7$  — щелочная среда.

Значение  $pH$  особенно важно для стабильности дисперсии или эмульсии полимеров (разд. 2.1.4.6) и растворов пленкообразователей, для которых должны быть приняты во внимание следующие принципы:

- если пленкообразующая композиция ЛКМ нейтрализована кислотой, т.е. стабилизирована ею, их устойчивость обычно увеличивается (до некоторой степени) из-за дополнительного избытка воды, т.е. более низкого значения  $pH$ ; возрастание  $pH$  за счет добавления щелочей приводит к быстрой коагуляции;
- нейтрализованные аминами или растворами щелочей пленкообразователи и ЛКМ более толерантны к повышению  $pH$ , но не к добавлению кислоты.

Интенсивность цвета и стабильность пигментов, а также атмосферо- и коррозионная стойкость Пк также зависят от значения  $pH$ .

#### *Определение pH*

Значение  $pH$  определяют с использованием специальной индикаторной бумаги при условии, что сам ЛКМ не обладает цветом, который может помешать фиксировать изменение цвета. Обычно предпочтение отдают более точному и безопасному измерению с помощью  $pH$ -электродов согласно DIN 19 261 и ISO 787. В этом случае важно проверять чистоту электродов, периодически калибровать мембранную ячейку, применяя прилегающие буферные растворы. Это необходимо потому, что ошибка в определении  $pH$  приводит к ошибкам при выпуске материалов на стадии их стандартизации, изменениям в свойствах ЛКМ и разногласиям между производителями и потребителями, что является, к сожалению, наиболее частой причиной возникновения брака при производстве и применении водно-дисперсионных ЛКМ.

Даже обычная химически деминерализованная (деионизированная, дистиллированная) вода иногда используется загрязненной: она может содержать, например, сложные эфиры соляной кислоты (что происходит из-за восстановления колонки). Если загрязнения не выявлены, это может привести к значительному ущербу. Проверка каждой партии деминерализованной воды определением  $pH$  может помочь избежать значительных потерь.

В последнее время разработан прибор, менее чувствительный к механическому и химическому воздействиям, на основе ионочувствительного полевого транзистора, позволяющего улавливать ионы  $H^+$  и, следовательно, отображать величину  $pH$ .

#### *Значение миллиэквивалента (MEQ)*

Величина MEQ дает более надежную и значимую информацию о количестве нейтрализующих агентов в ЛКМ или исходном сырье, чем величина  $pH$ , так как указывает действительное количество присутствующих веществ.