

УДК 678.4.023

**Т. Н. Кухта<sup>1</sup>, Н. Р. Прокопчук<sup>2</sup>**<sup>1</sup> Институт БелНИИС<sup>2</sup> Белорусский государственный технологический университет**ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ ПОРОШКОВЫХ КРАСОК  
И ИХ ОТВЕРДИТЕЛИ (ОБЗОР)**

Выполнен анализ литературных данных по пленкообразователям и их отвердителям для порошковых красок. Рассмотрены термопластичные и термореактивные порошковые краски, технологии получения покрытий из них и их свойства, преимущества и недостатки. Термопластичные пленкообразователи – полимеры: полиэтилен, поливинилхлорид, полиамиды, сополимеры этилена с винилацетатом, насыщенные полиэферы образуют покрытия без отвердителей, за счет фазового перехода: жидкий расплав – твердая пленка. Особое внимание уделено термореактивным олигомерам и отвердителям для них: эпоксидным, эпоксидно-полиэфирным (гибридным), акриловым, полиэфирным с концевыми функциональными карбоксильными группами. Приведены молекулярные структуры пленкообразующих олигомеров и отвердителей для них, схемы химических реакций их взаимодействия при нагревании с образованием пространственных макромолекулярных сеток, неплавких и нерастворимых, обеспечивающих повышенные декоративно-защитные, антикоррозионные, электроизоляционные свойства, атмосферостойкость, твердость, адгезию к металлам, долговечность. Показана перспективность создания и применения термореактивных олигомерных пленкообразователей.

**Ключевые слова:** порошковые краски, термопластичные и термореактивные пленкообразователи, отвердители, покрытия, свойства.

**T. N. Kukhta<sup>1</sup>, N. R. Prokopchuk<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Institute BelNIIS<sup>2</sup>Belarusian State Technological University**POWDER PAINTS FILMING AND CURING AGENTS (REVIEW)**

The literature data on film-formers and their hardeners for powder paints are analyzed. Thermoplastic and thermosetting powder paints, technologies for obtaining coatings from them and their properties, advantages and disadvantages are considered. Thermoplastic film formers – polymers: polyethylene, polyvinyl chloride, polyamides, ethylene-vinyl acetate copolymers, saturated polyesters form coatings without hardeners, due to a phase transition: liquid melt-solid film. Particular attention is paid to thermosetting oligomers and hardeners for them: epoxy, epoxy-polyester (hybrid), acrylic, polyester with terminal functional carboxyl groups. Molecular structures of film-forming oligomers and hardeners for them, schemes of chemical reactions of their interaction during heating with the formation of spatial macromolecular networks, non-meltable and insoluble, providing enhanced decorative-protective, anticorrosive, electrical insulating properties, weather resistance, hardness, adhesion to metals, durability are presented. The prospects of creating and using thermoset oligomeric film-forming agents are shown.

**Key words:** powder paints, thermoplastic and thermoset film-forming agents, hardeners, coatings, properties.

**Введение.** Создание порошковых красок (ПК) и быстрое освоение их производства – одно из наиболее значимых достижений XX в. в лакокрасочной промышленности. Более быстрые темпы развития производства ПК по сравнению с жидкими свидетельствуют о их важности, большой значимости и перспективности.

ПК не только не уступают жидким лакокрасочным материалам по технологичности, удобству применения и эксплуатационным характеристикам покрытий, но во многом превосходят их [1].

Состав современных порошковых красок стал сложнее. Число компонентов красок возросло с 3–4 до 10 и более [2].

Порошковые лакокрасочные материалы – многокомпонентные дисперсные системы, состоящие из твердых частиц-пленкообразователей и разделяющей их среды – воздуха. Они могут быть непигментированными – лаками и пигментированными – красками. Наибольшее применение имеют краски, образующие непрозрачные (кроющие) покрытия тех или иных цветов.

Лаки используют там, где цвет покрытия не имеет существенного значения или по условиям эксплуатации необходимо, чтобы покрытие не закрывало фактуру покрываемой поверхности, например в мебельном производстве, при лакировании проводов, некоторых видов пластмасс и т. д.

Как и к жидким краскам, к порошковым предъявляется ряд требований; главные из них – способность к тонкослойному нанесению на поверхность и формированию покрытий, обладающих комплексом необходимых свойств.

Имея близкие с жидкими красками состав (по сухому остатку) и назначение, ПК, однако, существенно отличаются от них по свойствам. Эти отличия вытекают из разного их физического состояния. Если традиционные жидкие краски – растворы и дисперсии – типичные жидкие тела, и для их оценки используются показатели и методы, свойственные жидкому состоянию вещества, то порошковые лакокрасочные материалы относятся к группе твердых (порошковых) тел; для них характерны иные свойства и идентификация осуществляется методами, типичными для твердого (порошкообразного) состояния вещества [3].

Законы, по которым перемещаются частицы в порошковых телах, отличны от законов течения жидкостей. Подвижность порошков гораздо меньше, чем жидкостей, она не зависит от температуры. В них по-разному передается давление [4, 5].

Как любые порошковые тела, ПК относятся к дисперсионным системам, являясь грубыми дисперсиями [6].

То, что в ПК в качестве дисперсионной (разделяющей частицы) среды выступает воздух, а не растворитель или вода, как это имеет место в жидких лакокрасочных материалах, делает их технически, экологически и экономически выгодными в применении. ПК поэтому условно относят к материалам со 100%-ным сухим остатком [3].

Наиболее типичными компонентами порошков для покрытий являются: пленкообразующие вещества (смолы, отвердители, при необходимости – ускорители) [7].

**Основная часть.** Пленкообразователи (полимеры, олигомеры) составляют основу порошковых красок и во многом определяют их свойства и свойства готовых покрытий [1].

Сами по себе полимеры, за редким исключением, невозможно использовать в производстве ЛКМ, так как предварительно их необходимо перевести в форму, пригодную для переработки. Поэтому изготавливают органические растворы и дисперсии или водные растворы и дисперсии, где тонко распределенные полимеры пригодны для переработки в виде более или менее низковязких жидкостей. Однако существует еще одна возможность: распределение полимеров в воздухе, то есть образование аэрозолей. Стабильные аэрозоли во многом похожи на жидкости, в первую очередь они должны быть подвижными, чтобы обеспечить их подачу и нанесение. Полученные таким способом так

называемые порошковые ЛКМ обладают преимуществом при нанесении и пленкообразовании, так как практически не выделяют органических компонентов. Пленкообразователи измельчаются до порошкообразного состояния доступными техническими методами. Полученные порошки должны оставаться стабильными при обычных условиях хранения. Они образуют стабильные аэрозоли, т. е. эффективно переходят в псевдосжиженное состояние.

Самым распространенным и практически единственным методом нанесения является электростатическое распыление, поэтому аэрозоли должны обладать хорошими диэлектрическими свойствами, хорошо принимать заряд. Они плавятся в определенном температурном диапазоне и имеют вязкость расплава, которая обеспечивает хороший розлив ЛКМ. Величина значений температур стеклования и размягчения обеспечивает возможность измельчения связующего или композиции на доступном мелющем оборудовании до порошкообразного состояния, т. к. во время этого процесса происходит выделение тепла. Затем порошок просеивают до определенного гранулометрического состава, в результате получается стабильный при хранении продукт. Во время получения и хранения необходимо соблюдать определенный температурный режим. Так как в случае связующих для порошковых ЛКМ хорошая растворимость не имеет значения, предпочтительными являются частично кристаллические структуры. Хотя у них температура размягчения выше, при повышении температуры кривая вязкости становится практически вертикально падающей. Температурный диапазон и вязкость плавления порошковых ЛКМ взаимосвязаны с реакцией сшивки. Перед отверждением расплав хорошо растекается, обеспечивая формирование гладкого покрытия [8].

В зависимости от молекулярной массы применяемые пленкообразователи могут быть полимерами, олигомерами и мономерами. Наибольшее применение в порошковых красках получили полимеры-термопласты кристаллической и аморфной структуры и реакционноспособные олигомеры-реактопласты. Твердые (кристаллические) мономеры по экономическим соображениям пока не нашли промышленного применения, хотя покрытия на их основе представляют значительный практический интерес.

Достоинством термопластов как пленкообразователей является стабильность получаемых на их основе композиций, быстрое (в течение нескольких минут) формирование покрытий, доступность.

Покрытия из многих термопластов, однако, имеют низкую адгезионную прочность, поэтому приходится ее улучшать.

В отличие от термопластов, реактопласты образуют неплавкие и нерастворимые покрытия с повышенной адгезионной прочностью.

Вследствие низкой вязкости их расплавов создаются условия для получения тонких покрытий с хорошим декоративным внешним видом, аналогичных покрытиям из жидких красок. Время формирования таких покрытий, а равно как и стабильность исходных составов при хранении, определяется их реакционной способностью. Как правило, существующие промышленные составы на реактопластах имеют большее время отверждения, чем составы на термопластах. Тем не менее, благодаря комплексу ценных свойств получаемых покрытий и более низкой температуре их формирования предпочтение отдается термореактивным пленкообразователям [3].

При выборе полимера следует учитывать, что у химически отверждающихся пленкообразователей должно быть точно сбалансировано соотношение температуры стеклования, средней молекулярной массы, средней функциональности и реакционной способности. Используемые полимеры должны позволять расплавить композицию в экструдере так, чтобы в этот момент не произошло образования полимерной сетки. Кроме того, полимер в расплаве не должен спекаться, образовывать агломераты при хранении, а при горячей сушке должен плавиться таким образом, чтобы расплав, растекаясь по поверхности, образовывал пленку хорошего качества до завершения реакции отверждения. Поэтому в качестве пленкообразователей для порошковых ЛКМ целесообразно использовать аморфные полимеры с температурой стеклования 40–50°C и высокой молекулярной массой, содержащие функциональные группы, за счет взаимодействия которых при высокой температуре протекает отверждение [7].

Классификация красок по типу пленкообразователя в основном исходит из названия полимера или олигомера, входящего в их состав [9].

Состав пленкообразователей для порошковых красок пока нельзя признать широким по сравнению с тем, на котором базируется производство жидких ЛКМ. Основную долю выпуска составляют полиэфирные, эпоксидные и гибридные составы. В меньшем объеме производятся полиакрилатные, полиуретановые [10].

**Термопластичные пленкообразователи.** Термопласты, обладая свойством обратимого плавления, при нагревании выше температуры плавления образуют на подложке пленку, которая после охлаждения превращается в покрытие. В настоящее время к термопластичным порошковым ЛКМ предъявляются следующие требования:

– сохранение твердого состояния при нормальной температуре;

– стабильность при хранении при нормальной и повышенной (до 40°C) температуре без образования комков;

– вязкость расплава должна позволять образовывать пленку;

– хорошая адгезия к различным подложкам;

– хорошая совместимость с пигментами.

Термопласты при температурах использования порошковых ЛКМ обладают очень высокой вязкостью расплава, что приводит к образованию ПК слишком большой толщины (более 100 мкм). Другим недостатком термопластичных порошковых ЛКМ является ограниченная диапазоном размягчения пленкообразователя возможность температурного воздействия, а также требующий более высоких затрат способ размола, так как в связи с высокой пластичностью термопластов его приходится производить при охлаждении. К более высоким затратам при работе с термопластичными ЛКМ приводит и большая толщина получаемых покрытий. Еще одним недостатком термопластов является их невысокая адгезия к окрашиваемым поверхностям и вследствие этого необходимость введения в рецептуру ЛКМ специальных добавок, повышающих адгезионную прочность [9]. Их применяют преимущественно для получения покрытий функционального назначения: химически стойких, противокоррозионных, антифрикционных, электроизоляционных.

Пленкообразователями для термопластичных ПК в основном [7] являются следующие полимеры: полиэтилен, поливинилхлорид, полиамиды, сополимеры этилена с винилацетатом, насыщенные полиэфирные.

Термопластичные ПК применяют для получения покрытий, к декоративным свойствам которых не предъявляются высокие требования.

ПК на основе **полиэтилена** дешевы, их наносят чаще всего на установках кипящего слоя, покрытия формируют при температурах 240–250°C. Для некоторых подложек необходимо грунтование поверхности. Нестабилизированные покрытия неатмосферостойки, склонны к старению и растрескиванию.

Порошковые краски на основе **полиамидов** (чаще всего используют полиамид-12 – продукт полимеризации лауринлактама) наносят в кипящем слое. Для их пленкообразования требуются температуры 250–270°C. Получаемые покрытия твердые, абразивостойкие, с более высокой атмосферостойкостью, чем полиэтиленовые, однако они склонны к пожелтению и могут адсорбировать воду. Из термопластичных ПК их применяют чаще всего.

ПК на основе **поливинилхлорида** содержат пластификатор, за счет чего образуют эластичные покрытия, также склонные к пожелтению. ПВХ-краски дешевы, их наносят чаще всего способом электростатического распыления, покрытия формируют при 250–260°C. Для многих подложек необходимо применение грунтовок.

ПК на основе **сополимера этилена с винилацетатом**, как и полиэтиленовые, наносят в кипящем слое, температура формирования покрытий составляет 200–260°C. Покрытия отличаются хорошей адгезией, эластичностью, коррозионной стойкостью и высокой атмосферостойкостью [7].

**Термопластичные насыщенные полиэфир.** Линейные полиэфир на основе ароматических дикарбоновых кислот можно также использовать в качестве порошковых смол. Так как они практически не несут реакционноспособных групп, они не могут сшиваться. Из-за высокой температуры стеклования они хорошо переходят в порошкообразную форму. В отличие от использования в жидких органосодержащих ЛКМ, здесь применение находят и частично кристаллические полиэфир. Для отверждения покрытия, нанесенного чаще всего методом электростатического распыления, требуются достаточно высокие температуры (240–400°C).

Полученные покрытия имеют хорошую адгезию, они эластичные, стойкие к воздействию воды и достаточно стойкие к атмосферным воздействиям [8].

**Термореактивные пленкообразователи.** Термореактивные полимеры применяют преимущественно для получения покрытий функционального назначения: химически стойких, противокоррозионных, антифрикционных, электроизоляционных.

Реактопласты, используемые в составе термоотверждаемых порошковых ЛКМ, после завершения химической реакции отверждения, протекающей при нагревании, утрачивают свои первоначальные термопластичные свойства и больше не могут быть повторно расплавлены под воздействием высоких температур. Пространственная полимерная сетка может образовываться в результате реакции полимеризации или поликонденсации [9].

Термореактивные краски служат для получения как функциональных покрытий, так и защитно-декоративных. Для получения покрытий функционального назначения наиболее широко применяют эпоксидные составы. Их наносят слоями 100–150 мкм на нагретую поверхность в аппаратах кипящего слоя (многократно чередуя нагрев и погружение в порошок) или струйным распылением. Так наносят покрытия на роторы и статоры электродвигате-

лей, на трубы (снаружи и изнутри), металлическую арматуру, проволоку, сетку, катушки.

Основная доля потребления термореактивных красок, однако, приходится на защитно-декоративные покрытия, для которых внешний вид наиболее важен. Такие покрытия обычно имеют небольшую толщину (25–100 мкм). Наиболее распространенный способ их нанесения – электростатическое распыление. Трудно перечислить все области применения этих покрытий. В качестве примера можно указать окрашивание бытовой техники (холодильники, стиральные машины и т. д.), защиту авто- и мотодеталей, изделий хозяйственного назначения, а также лакирование металлических и других изделий [12].

Для формирования качественного покрытия на основе реактопластов необходимы достаточно высокая температура отверждения, а также хорошее смачивание и качество окрашиваемой поверхности. Существенным препятствием для обеспечения достаточной стабильности при хранении (отсутствия слеживаемости) реактопластов является необходимость обеспечения определенной температуры плавления и низкой вязкости расплава, требуемой для достижения хорошего растекания [9].

**Эпоксидные олигомеры.** Это первый тип олигомеров для ПК, появившихся на рынке в середине XX в. Основным сырьем для их получения служат ароматические (диановые) смолы с молекулярной массой 1500–3000, температурой стеклования 50–65°C и температурой размягчения (по методу Меттлера) 80–100°C. Реже применяют смолы на основе бисфенола F и новولاков.

Традиционные эпоксидные смолы способны отверждаться различными отвердителями за счет реакции полиприсоединения, при этом не образуются какие-либо побочные продукты реакции. Благодаря этому даже в толстых слоях покрытия однородные. В качестве отвердителей находят применение следующие соединения: дициандиамида (также его замещенные и производные), полифенолы, ангидриды кислот.

**Дициандиамида** (рис. 1) представляет собой кристаллическое вещество ( $T_{пл} = 209–212^\circ\text{C}$ , NH-эквивалентная масса 21 г/моль), которое из-за плохой растворимости в эпоксидных смолах вводят в состав порошковых красок в виде очень мелкого порошка. В отличие от аминов, используемых в жидких лакокрасочных материалах, дициандиамида менее реакционноспособен, поэтому требует применения катализаторов. Часто вместо него используют замещенные дициандиамида (арилбисуанида), так как они более активны. Если дициандиамида отверждает эпоксидную смолу в течение 15–30 мин при 185–220°C,

то его замещенные продукты – в течение 10–15 мин при 150–180°C. NH<sub>x</sub>-группы дициандиамида или его производных взаимодействуют с оксирановым кольцом эпоксидного пленкообразователя по реакции полиприсоединения.

Дициандиамид имеет до пяти подвижных атомов водорода, однако его эффективная реакционная способность невысока. Возможно, что дициандиамид каталитически действует на самоотверждение эпоксидных смол, при этом образующиеся ОН-группы цепи реагируют с концевыми эпоксидными группами. Поэтому необязательно иметь стехиометрическое количество дициандиамида, чтобы обеспечить отверждение эпоксидной смолы. Например, для отверждения относительно низкомолекулярной твердой эпоксидной смолы требуется 3–5% (по массе) дициандиамида.

**Фенольные отвердители.** Ими могут быть как фенолы, например бисфенол А, так и их аддукты с эпоксидными смолами. Реакционно-способными группами в этих соединениях могут быть как метилольные (резольные смолы), так и фенольные гидроксилы (новолачные смолы). Активность резольных смол выше, чем новолачных.

Так как фенольные ОН-группы не очень активны, для отверждения необходимы высокие температуры или применение катализаторов. Эффективными катализаторами являются замещенные имидазолы (например, 2-метилимидазол). Торговые марки фенольных отвердителей часто имеют в своем составе такие катализаторы.

Катализированные системы отверждаются в течение 10–20 мин при 130–160°C. Катализатор ускоряет также самоотверждение эпоксидных

смол. Поэтому катализированные фенольные отвердители применяют в количествах, меньших, чем стехиометрическое. Механизм отверждения схематично представлен на рис. 2.

**Ангидридные отвердители** сначала реагируют с гидроксильными группами эпоксидных смол с образованием сложноэфирных мостиков или свободных карбоксильных групп.

Последние могут реагировать с эпоксидными группами с получением β-гидроксизэфиров, образуя пространственную структуру. Реакция схематично представлена на рис. 3.

Наиболее распространенным ангидридным отвердителем является пиромеллитовый ангидрид, его часто комбинируют с тримеллитовым ангидридом. Кроме того, в качестве отвердителей применяют аддукты тримеллитового ангидрида. Для ускорения реакции используют амины и амидины (например, 2-фенилимидазолин). При этом количество применяемого ангидрида меньше стехиометрически рассчитанного.

Покрытия из эпоксидных порошковых красок, содержащих указанные отвердители, обладают высокой адгезией к металлам и хорошими защитными свойствами. Они сочетают высокую твердость с достаточной эластичностью, химически стойки, однако склонны к пожелтению, а под воздействием атмосферы теряют блеск и «мелят». Эти покрытия применяют в основном для эксплуатации внутри помещений, в частности для окрашивания изделий машиностроения, металлической мебели, домашней техники, емкостей, труб, а также для электроизоляции. Краски в основном наносят распылением в электрополе, однако их можно наносить и на установках в кипящем слое [11].

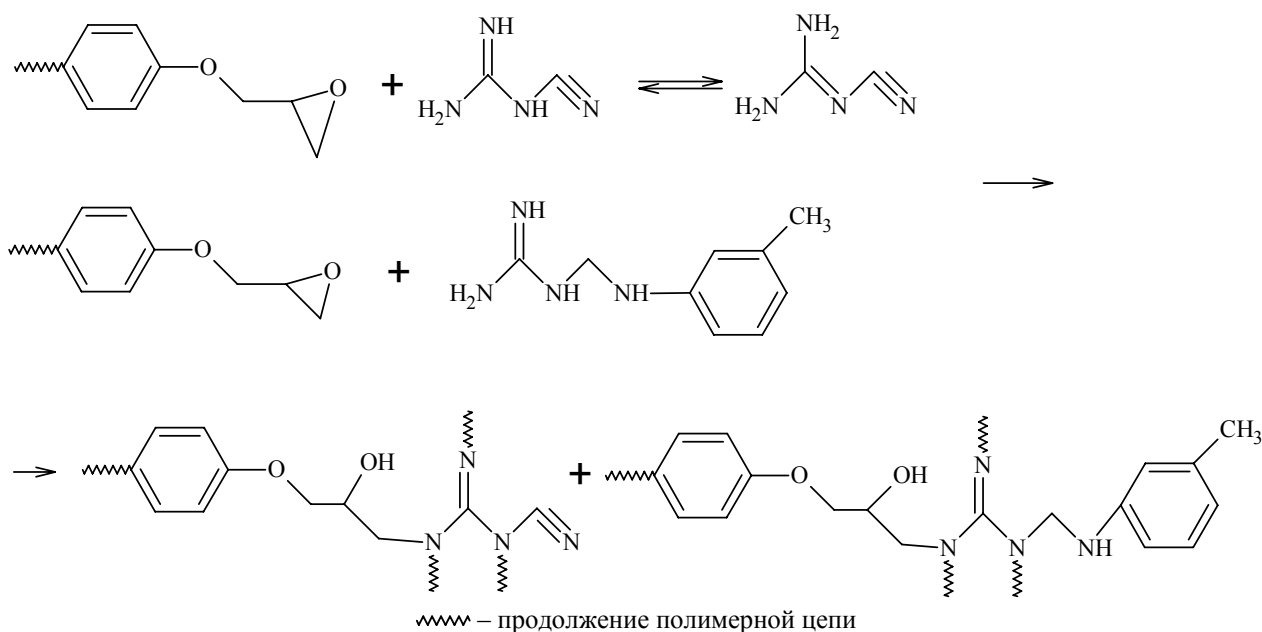


Рис. 1. Схема реакции взаимодействия эпоксидной смолы с дициандиамидом и толуилбисгуанидом

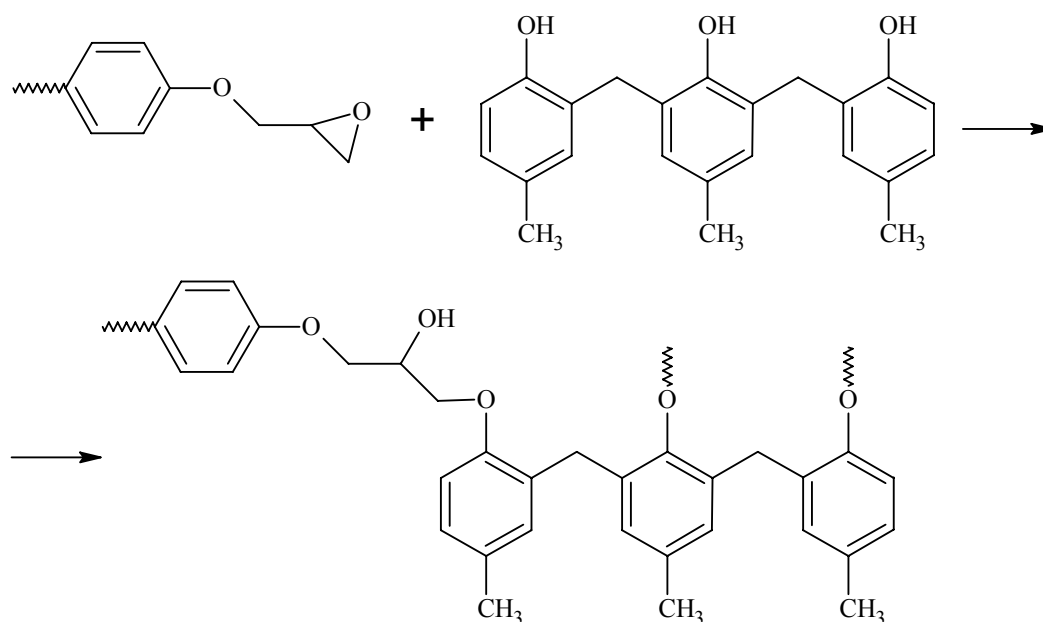


Рис. 2. Схема реакции отверждения эпоксидных смол фенольными новолачными смолами

**Эпоксидно-полиэфирные (гибридные) пленкообразователи.** Представляют собой смесь эпоксидной и полиэфирной смол. Последняя содержит свободные карбоксильные группы. Обе смолы должны иметь температуру стеклования не ниже  $50^{\circ}\text{C}$ , поэтому полиэфир является продуктом взаимодействия ароматических карбоновых кислот и относительно короткоцепных полиспиртов.

Схема реакции отверждения представлена на рис. 4.

Соотношение полиэфир и эпоксидной смолы в смеси составляет 70 : 30 – 50 : 50.

Стехиометрическое соотношение эпоксида ( $m_{\text{эпоксид}}$ ) и полиэфир ( $m_{\text{полиэфир}}$ ) рассчитывается по функциональным группам, исходя из кис-

лотного числа полиэфир (к. ч.) и эпоксиэквивалента эпоксида (эп. экв):

$$m_{\text{эпоксид}} / m_{\text{полиэфир}} = (\text{к. ч.} \cdot \text{эп. экв}) / 56\ 100.$$

Так как кислотные группы полиэфир реагируют не только с эпоксидными группами с образованием  $\beta$ -гидроксиэфиров, но и катализируют самоотверждение эпоксидной смолы, используют небольшой избыток эпоксидной смолы. Реакция карбоксильных и эпоксидных групп катализируется фосфинами, солями фосфония, третичными аминами, а также органическими солями металлов, которые традиционно применяют в реакциях этерификации и переэтерификации. Температура отверждения в зависимости от катализатора составляет  $140\text{--}200^{\circ}\text{C}$ .

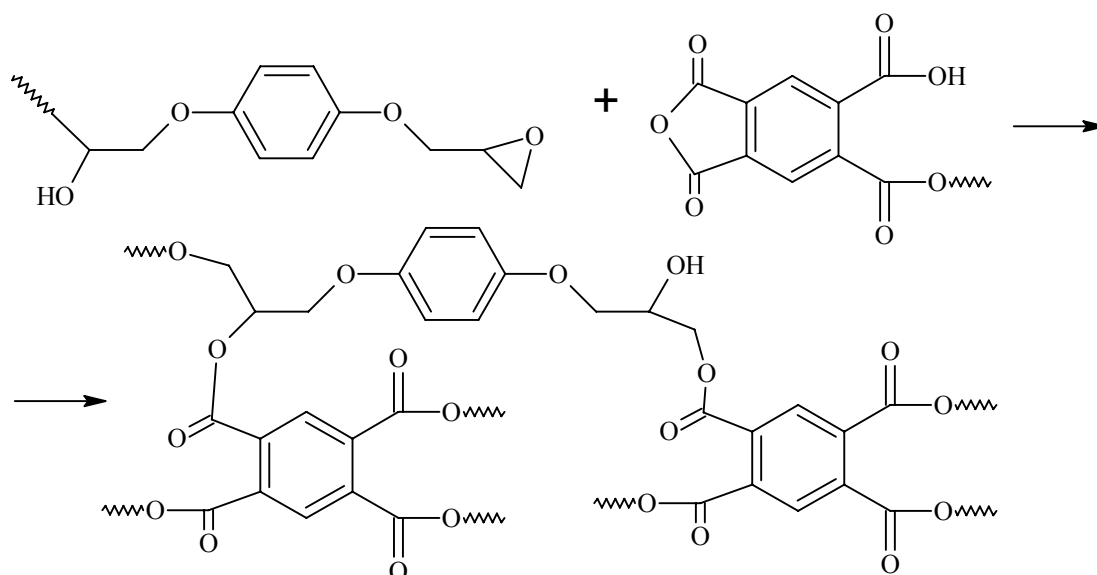


Рис. 3. Схема реакции отверждения эпоксидных смол ангидридами кислот

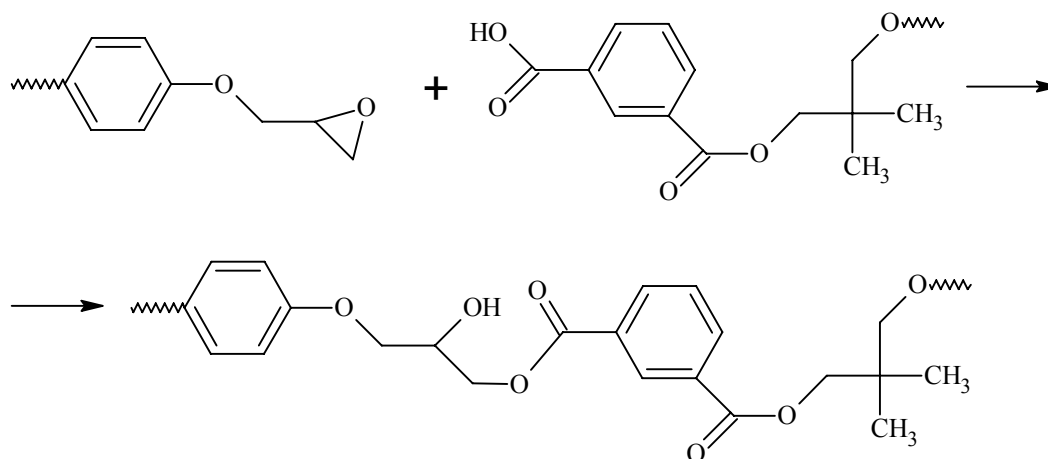


Рис. 4. Схема реакции взаимного отверждения эпоксидной смолы и карбоксилсодержащего полиэфира

Эпоксидно-полиэфирные (гибридные) краски – самые распространенные в Европе среди порошковых материалов. Предпочтительным методом нанесения является электростатическое распыление. Покрытия на основе этих красок обладают комплексом ценных свойств. Несмотря на пониженную по сравнению с эпоксидными покрытиями коррозионную и химическую стойкость, они более атмосферостойки и менее склонны к пожелтению. В них хорошо сочетаются высокая твердость с хорошей эластичностью.

Применение гибридных составов допускается для наружных покрытий (металлическая садовая мебель, емкости различного назначения). Однако предпочтительно их используют для окрашивания бытовой техники, металлической мебели, полок, деталей оборудования и швейных машин, пылесосов, велосипедов, мопедов и других преимущественно металлических изделий.

Порошковые ЛКМ из карбоксилсодержащих полиэфиров и эпоксидных смол находят широкое применение в сфере промышленной окраски. Их используют для окрашивания стиральных машин, холодильников и другой бытовой техники, нагревательных приборов, деталей станков, металлических полок, решеток, резервуаров и металлической садовой мебели. Причем пигментированные системы с соотношением компонентов 70 : 30 обладают достаточно высокой атмосферостойкостью [11].

**Полиакриловые пленкообразователи.** Получают на основе полимеров и сополимеров алкилакрилатов. Для обеспечения необходимой температуры стеклования сокомпонентами в сополимерах могут быть акрилаты, метакрилаты (например, метилметакрилат) или стирол. Смолы должны содержать различные функциональные группы, позволяющие отверждать их с образованием покрытий. Порошковые краски производят

на основе акриловых смол с эпоксидными, карбоксильными и гидроксильными группами.

Для их получения используют акриловые смолы с относительно небольшой молекулярной массой, получаемые, как правило, полимеризацией в растворе с последующим испарением (вакуумной отгонкой) растворителя. Поэтому такие смолы достаточно дороги. Более дешевый метод их синтеза – полимеризация в массе. Однако из-за ряда побочных реакций при синтезе и не совсем подходящего молекулярно-массового распределения акриловые смолы требуемого качества получить не удалось.

Полиакриловые порошковые краски по области применения конкурируют с полиэфирными. Так как они более дорогие, их выпускают в меньших количествах и используют в тех случаях, когда от покрытий требуется особенно хороший внешний вид и высокая атмосферо- и химическая стойкость [11].

Более других распространены полиакриловые краски на основе эпоксидно-акриловых смол (или глицидилсодержащих полиакрилатов), представляющих собой сополимеры с мономерами, содержащими эпоксидные группы. Практически во всех случаях при сополимеризации в качестве сомономера используется глицидилметакрилат (рис. 5).

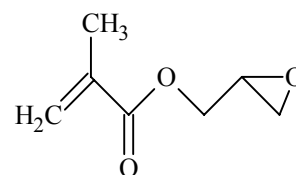


Рис. 5. Структурная формула глицидилметакрилата

Эпоксидно-акриловые смолы получают сополимеризацией в растворе. После вакуумной

дистилляции (отгонки растворителя) твердую смолу измельчают. Для изготовления порошковой краски полученный порошок смешивают с отвердителем, пигментами и необходимыми добавками, смесь экструдуют, измельчают и просеивают.

**Отвердителями** для эпоксиакрилатов являются высшие поликарбоновые кислоты (например, додекандикарбоновая кислота, азелаиновая кислота) и ангидриды поликарбоновых кислот. При получении покрытий ангидриды сначала взаимодействуют с гидроксильными группами; образующиеся при этом карбоксильные группы реагируют с эпоксидными группами. При этом в смоле образуются  $\beta$ -гидроксиды эфиры, способные в свою очередь снова взаимодействовать с ангидридами. Реакция отверждения схематично представлена на рис. 6.

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

Описанные реакции отверждения покрытий протекают при температурах 140–160°C. Это позволяет применять данные порошковые материалы для серийного окрашивания автомобилей с сохранением принятого по технологии режима отверждения покрытий.

Покрытия на основе эпоксидно-акриловых смол и таких отвердителей, как алифатические и ароматические поликарбоновые кислоты и их производные, отличаются хорошей атмосферной и химической стойкостью, высокой твердостью и блеском, устойчивостью к пожелтению. Их предпочтительно применяют для получения атмосферостойких непигментированных (лаковых) и пигментированных покрытий

для серийного окрашивания автомобилей и других видов транспорта [11].

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

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

Отвердителями для них, как и для карбоксилсодержащих полиэфиров, служат триглицидилизоцианурат, глицидиловые эфиры поликарбоновых кислот, гидроксилалкиламида, эпоксидные смолы [13]. При отверждении этих пленкообразователей эфирами поликарбоновых кислот или гидроксилалкиламидами образуются свето- и атмосферостойкие покрытия.

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

Другими пленкообразователями для порошковых красок являются полиакрилаты, содержащие гидроксильные группы. Для их отверждения, как и для ОН-полиэфиров, пригодны блокированные полиизоцианаты (тримеры изофорондиизоцианата, блокированные  $\epsilon$ -капролактамом) или полиуретдионы. Порошковые краски на их основе образуют покрытия, которые по атмосферостойкости значительно превосходят аналогичные полиэфирные покрытия. Главный недостаток этих красок – высокая стоимость [7].

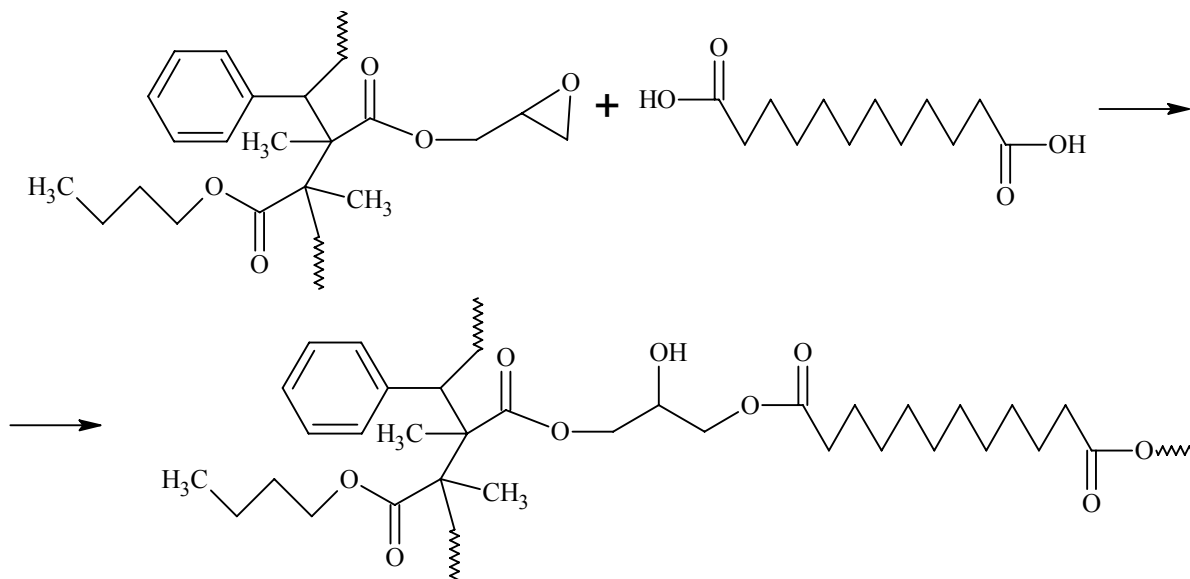


Рис. 6. Схема реакции отверждения эпоксидно-акриловых смол поликарбоновыми кислотами



### Карбоксилсодержащие полиэфирные смолы.

Основой полиэфирных красок, как и гибридных, являются карбоксилсодержащие полиэфиры. В качестве отвердителя для них в течение длительного времени применяют триглицидилизоцианурат (рис. 7) [7, 14, 15, 16].

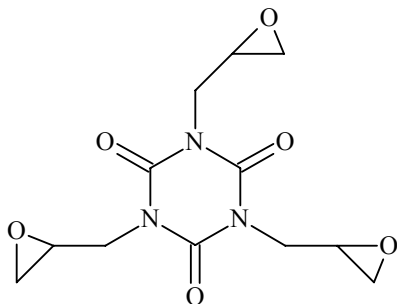


Рис. 7. Структурная формула триглицидилизоцианурата

Триглицидилизоцианурат (ТГИЦ) отличается от эпоксидной смолы на основе бисфенола А более высокой реакционной способностью. Торговая марка ТГИЦ имеет эп. экв = 100–108, температуру плавления 88–98°C. Для отверждения 90 ч. полиэфира с к. ч. = 50 мг КОН/г требуется 10 ч. (по массе) ТГИЦ [11].

Доступный для переработки триглицидилизоцианурат имеет эквивалентную эпоксидную массу 100–108 г/моль и благоприятный интервал температур плавления: 88–98°C. Он намного более реакционноспособный, чем ароматические эпоксидные смолы [8].

Сложные полиэфиры [17], пригодные для сшивки триглицидилизоциануратом, в большинстве случаев имеют относительно низкое кислотное число (25–50 мг КОН/г), однако проявляют тенденцию к повышению средней молекулярной массы (2000–4000 г/моль). Метод присоединения ангидрида используют редко, преимущественно их получают из терефталевой и изофталевой кислот в результате неполной этерификации и прекращения реакции конденсации при повышенном кислотном числе. Некоторые из таких полиэфиров, представленных в продаже, называют также особым классом связующих, не содержащих тримеллитового ангидрида. Сложные полиэфиры и триглицидилизоцианурат чаще всего комбинируют в стехиометрическом количественном отношении.

Для отдельных полиэфиров с кислотным числом 35 мг КОН/г (эквивалентная масса  $\text{COOH}$  тогда равна 1603 г/моль) соотношение компонентов составляет примерно 93 : 7 с ТГИЦ. При выборе полиэфира с более высоким кислотным числом и использовании большего количества триглицидилизоцианурата, понижается температура стеклования. В целом температура

стеклования полиэфиров для проведения сшивки должна быть выше (более 60°C), чем у полиэфиров, сшиваемых эпоксидными смолами.

Покрытия, полученные на основе комбинации карбоксилсодержащего полиэфира и ТГИЦ, обладают хорошей атмосферостойкостью и не выцветают. Они достаточно твердые и одновременно эластичные, и обладают относительно высокой стойкостью к воздействию различных химических веществ. Поэтому их предпочитают использовать в атмосферостойких порошковых покрытиях [8].

Однако отвердитель ТГИЦ относится к токсичным веществам. Триглицидилизоцианурат вызывает раздражение слизистых оболочек, оказывает сенсibiliзирующее и мутагенное действие (группа 2 веществ, вредных для здоровья).

В качестве альтернативы ТГИЦ для отверждения карбоксилсодержащих полиэфиров в порошковых красках используют глицидиловые эфиры терефталевой (диглицидиловые эфиры) и тримеллитовой кислот (триглицидиловые эфиры). Их смешивают и получают продукт, готовый к продаже. Эквивалентная эпоксидная масса композиции равна 141–154 г/моль, средняя функциональность 2,3 на моль, диапазон температуры размягчения 30–102°C. Так как триглицидилтримеллитат является жидким веществом, а диглицидилтерефталат – кристаллическим, и смесь образует своего рода эвтектику, вязкость расплава ниже, чем у других отвердителей (11,5 мПа · с при 100°C, ТГИЦ 320 мПа · с).

Из-за повышенной эквивалентной массы для стехиометрической сшивки необходимо использовать большее количество отвердителя (например, 92 : 8 для полиэфира с кислотным числом 35 мг КОН/г). Так как глицидиловый эфир вызывает понижение температуры стеклования, сшиваемые полиэфиры должны иметь более высокую температуру размягчения. Функциональные группы глицидиловых эфиров менее реакционноспособны, чем эпоксидные группы ТГИЦ [8].

Такие порошковые ЛКМ тоже обладают хорошей атмосферостойкостью.

Другой отвердитель карбоксилсодержащих полиэфиров –  $\beta$ -гидроксиалкиламид, у которого  $\beta$ -гидроксильные группы при индуктивном эффекте амидной группы вступают в реакцию с карбоксильными группами при низких температурах как «нормальные» гидроксильные группы. В ассортименте торговых продуктов представлены  $N,N,N',N'$ -(тетра-2-гидроксиэтил)-диамид адипиновой кислоты и  $N,N,N',N'$ -(тетра-2-гидроксипропил)-диамид адипиновой кислоты (рис. 8).

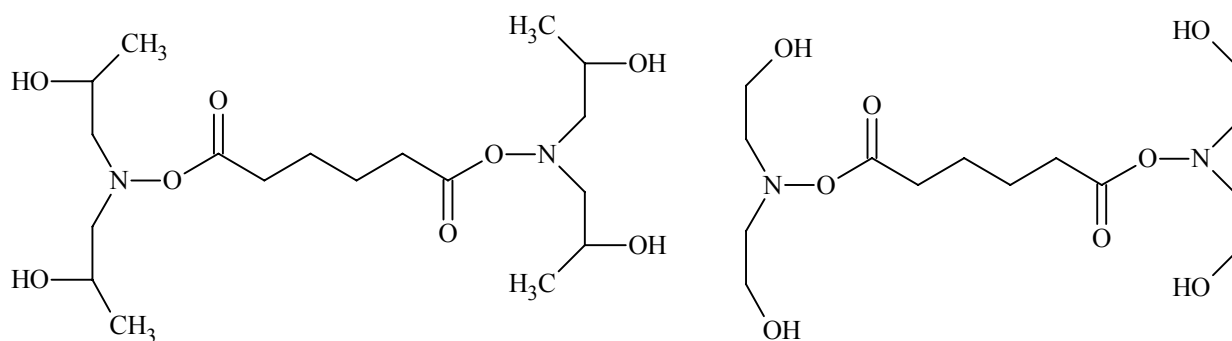


Рис. 8. Структурная формула  $N,N,N',N'$ -(тетра-2-гидроксипропил)-диамид адипиновой кислоты и  $N,N,N',N'$ -(тетра-2-гидроксиэтил)-диамид адипиновой кислоты

Так как при данной реакции этерификации происходит отщепление воды, в качестве добавок необходимо использовать специальные пластификаторы и деаэраторы. Это относится, прежде всего, к толстослойным покрытиям, у которых в противном случае после горячей сушки могут появиться на поверхности дефекты в виде булавочных проколов. В принципе, здесь можно использовать те же сложные полиэфиры, которые отверждают ТГИЦ, или глицидиловые эфиры. Покрытия на основе карбоксилсодержащих полиэфиров и  $\beta$ -гидроксиалкиламинов хоть и являются атмосферостойкими, но стойкость к воздействию воды и кислот у них ниже, и из-за амидной структуры они склонны к пожелтению [8].

Известна композиция, содержащая смесь частиц полиэфира с карбоксильными группами, способная взаимодействовать между собой, причем полиэфир имеет температуру стеклования  $30\text{--}85^\circ\text{C}$  и кислотное число, равное  $20\text{--}80$ . Композиция в расчете на 100% полиэфира содержит  $6\text{--}8\%$  ТГИЦ в качестве агента сшивания, причем ТГИЦ частично заменен на средство на основе  $\beta$ -гидроксиалкиламида [18].

Покрытия, полученные из такого состава, атмосферостойки и не склонны к пожелтению. Они имеют высокую твердость и относительно хорошо противостоят воздействию химических сред, поэтому такие составы широко используют для окрашивания изделий наружного применения.

В последнее время отвердитель ТГИЦ вошел в число токсичных веществ и запрещен для применения в современных материалах. Вместо него разработаны альтернативные, менее токсичные продукты. К ним относятся прежде всего глицидиловые эфиры ароматических поликарбоновых кислот, например, глицидиловые эфиры терефталевой и тримеллитовой кислот (рис. 8).

Несмотря на то, что эти соединения менее активны, чем ТГИЦ, с их применением образуются покрытия, близкие по свойствам покрытиям, отвержденным ТГИЦ.

В качестве отвердителей используют и другие классы соединений. Например, эффективно реагируют с карбоксильными группами 3-гидроксиламины алифатических дикарбоновых кислот. Эти продукты малотоксичны, характеризуются относительно высокими температурами плавления ( $120^\circ\text{C}$ ) и не пригодны для низкотемпературного формирования покрытий. Технически доступным отвердителем является тетраakis-2-гидроксиалкиладипинамид (рис. 10) [13].

Взаимодействие  $\beta$ -гидроксиламинов с карбоксильными группами протекает по реакции поликонденсации с выделением воды. Реакционная вода должна испаряться без нарушения покрытий, что ограничивает толщину пленки. Покрытия с их применением отверждаются в течение  $8\text{--}40$  мин при  $150\text{--}200^\circ\text{C}$ . Они обладают столь же высокой атмосферной стойкостью, как и покрытия с ТГИЦ.

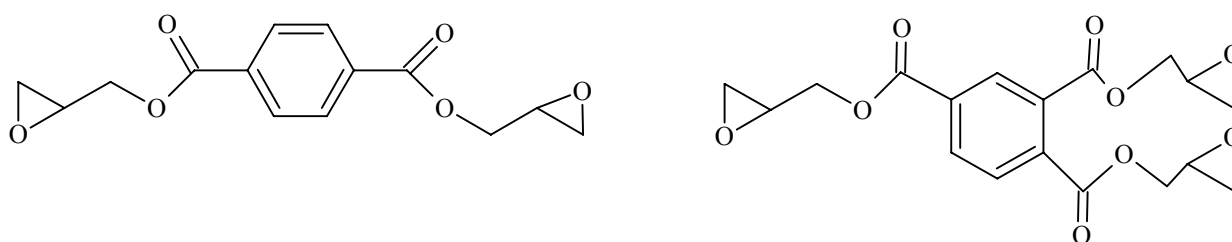


Рис. 9. Отвердители для порошковых полиэфирных красок

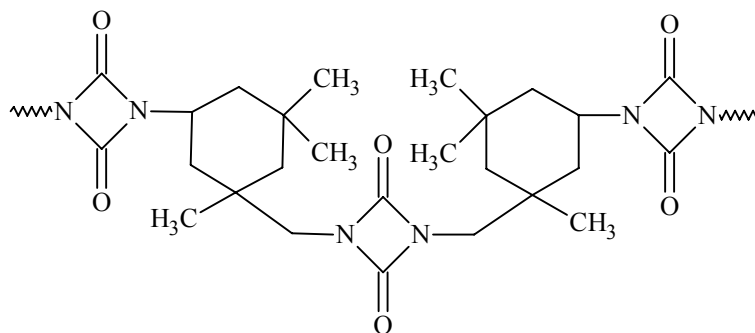


Рис. 10. Структурная формула полиуретдиона на основе изофорондиизоцианата

**Полиэфир-уретановые пленкообразователи.** Другой группой полиэфирных материалов являются пленкообразователи на основе гидроксилсодержащих полиэфиров, отверждаемые блокированными полиизоцианатами. Эти полиэферы имеют относительно низкие значения гидроксильного числа (25–60 мг KOH/г) и, как правило, высокую температуру размягчения. В качестве блокированных полиизоцианатов особенно распространено применение аддуктов изофорондиизоцианата. Есть два метода блокирования таких полиизоцианатов:  $\epsilon$ -капролактамом или получением полиуретдионов (рис. 10).

Блокированные  $\epsilon$ -капролактамом полиизоцианат-аддукты реагируют с гидроксильными группами полиэфира при 160–180°C с образованием полимеров трехмерного строения.  $\epsilon$ -капролактамы в значительной части остаются в пленке, играя роль желатинирующего пластификатора, улучшающего растекание расплава. Другая часть его испаряется.

Для увеличения эффективности полиизоцианатов как отвердителей применяют катализаторы отверждения, например, соли олова.

Получаемые покрытия эластичны и обладают высокой химической и атмосферостойкостью. Их применяют для получения высококачественных однослойных покрытий.

Полиуретдионы не содержат блокирующих агентов. Под влиянием уже упомянутых катализаторов при температуре выше 170°C они расщепляются на диизоцианаты, которые реагируют с гидроксильными группами полиэфира. При этом практически отсутствуют продукты распада, что исключает загазованность атмосферы и опасность образования дефектов в пленке. Свойства получаемых покрытий аналогичны, как и при использовании блокирующих систем [8].

Несмотря на значительный прогресс в развитии химии и технологии порошковых красок, особенно в последнюю четверть XX в., все еще остается немало проблем как в отношении разработки новых более качественных материалов,

так и совершенствования технологии получения покрытий. В перспективе предполагается разработка красок для покрытий со специальными свойствами, особенно материалов для наружного окрашивания автомобилей, которые не уступали бы по декоративным и эксплуатационным свойствам покрытиям на основе жидких органорастворимых красок. В настоящее время успешно проводятся разработки автомобильных порошковых красок и покрытий, обеспечивающих получение специальных эффектов.

Важной задачей является улучшение растекания расплавов в тонких слоях. Ее решение заключается не только в оптимизации состава красок, но и в разработке технологии получения тонкодисперсных порошков, одновременно сыпучих и способных к псевдооживлению.

Решаются вопросы применения порошковых красок для нанесения на другие подложки, а именно, древесину и пластмассы. Для этого необходимо снизить температуру отверждения. Для этих целей разработаны порошковые краски УФ- и высокоскоростного теплового отверждения. Все еще остается проблема получения тонкослойных (20–30 мкм) и толстослойных (до 500 мкм) покрытий при однократном нанесении и др.

**Заключение.** Проведенный анализ литературных данных по пленкообразователям и их отвердителям для порошковых красок показал, что пленкообразователи подразделяют на термопластичные полимеры и термореактивные олигомеры. Термопластичные: полиэтилен, поливинилхлорид, полиамиды, сополимеры этилена с винилацетатом, насыщенные полиэферы образуют покрытия без отвердителей, за счет фазового перехода: жидкий расплав – твердая пленка. Эти покрытия преимущественно химстойкие, антифрикционные, но не обладают высокими декоративными свойствами и атмосферостойкостью. Термореактивные олигомеры: эпоксидные смолы (отвердители для них: дициандиамины, полифенолы, ангидриды кислот), эпоксидно-полиэфирные (гибридные) –

смеси эпоксидной и полиэфирной смол со свободными карбоксильными группами (реакция карбоксильных и эпоксидных групп катализируется фосфинами, третичными аминами, органическими солями металлов), акриловые смолы с эпоксидными карбоксильными и гидроксильными группами (отвердители для них: поликарбоновые кислоты и их ангидриды), карбоксилсодержащие полиэфирные смолы (отвердители триглицидилизоцианурат, примид) образуют покрытия за счет реакций полимеризации или

поликонденсации пленкообразователей с отвердителями при нагревании с образованием пространственных макромолекулярных сеток, неплавких и нерастворимых. Термореактивные покрытия превосходят термопластичные по защитно-декоративным, электроизоляционным свойствам, твердости, атмосферостойкости, долговечности, химстойкости, по адгезии к металлам. Сырьевая база для производства смол и отвердителей расширяется, объемы их производства постоянно возрастают.

### Литература

1. Яковлев А. Д. Актуальные вопросы технологии порошковых лакокрасочных материалов и покрытий // ЛКМ. 2004. № 4. С. 2–24.
2. Яковлев А. Д., Ильиных А. В. Поговорим о порошковых красках // Промышленная окраска. 2015. № 1. С. 35–39.
3. Яковлев А. Д. Порошковые краски. Л.: Химия, 1987. 216 с.
4. Клейн Г. К. Строительная механика сыпучих тел. М.: Стройиздат, 1977. 256 с.
5. Андрианов Е. И. Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов. М.: Химия, 1982. 256 с.
6. Прокопчук Н. Р., Шутова А. Л., Казаков П. П. Химия и физика пленкообразующих веществ. Минск: БГТУ, 2014. 365 с.
7. Stoye D., Freitag W. Paints, coatings and solvents. New York: Basel: Cambridge; Tokyo: Wiley-VCH, 1998. 423 p.
8. Пот У. Полиэфиры и алкидные смолы / пер. с нем. Л. В. Казаковой. М.: Пэйнт-Медиа, 2009. 232 с.
9. Яковлев А. Д. Современные порошковые лакокрасочные материалы // ЛКМ. 2004. № 1–2. С. 2–24.
10. Spyrou E. Powder Coatings. Chemistry and Technology. Vincentz Network, 2012. 380 p.
11. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. М.: Пэйнт-Медиа, 2007. 237 с.
12. Яковлев А. Д. Порошковые краски. Технология покрытий / пер. с англ. СПб.: Промкомплект, Химиздат, 2001. 256 с.
13. Moran D. K., Verlaak J. M. I. Acid-Functional Acrylic Resins in Acrylic Hybrid Powder Coatings // Modern Paint and Coatings. 1993. P. 23.
14. Budnowski M. Herstellung und Eigenschaften der diastomeren Triglycidylisocyanurate // Chemie. Nr. 80. 1968. S. 851–852.
15. Kittel H. Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen. Stuttgart: Hirzel Verlag, 1998. 624 s.
16. Stoye D., Freitag W. Lackharze Chemie, Eigenschaften und Anwendung. München: Carl Hanser Verlag, 1996. 477 s.
17. Термореактивный материал для покрытий: пат. 2249605 РФ, МПК 7 С 09 D 5/03, 133/06, 167/00, 177/06 / К. Андерс, Р. Альберт; заявитель «ЭМС-Хеми АГ» (Швейцария). № 01/00938; заявл. 29.01.2001; опублик. 10.04.2005 // Официальный бюл. нац. центра интеллектуал. собственности. 2005. № 10.
18. Порошковая лакокрасочная композиция: пат. 696240 Швейцария, МПК 7 С 08G, 63/00; Koike Nobuyuki, Kuwahara Shojiro; Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. N 960925; заявл. 12.10.2004; опублик. 20.03.2007.

### References

1. Yakovlev A. D. Actual issues of technology of powder paints and coatings. *LKM* [Russian coatings journal], 2004, no. 4, pp. 2–24 (In Russian).
2. Yakovlev A. D., Il'inykh A. V. Let's talk about powder paints. *Promyshlennaya okraska* [Industrial painting], 2015, no. 1, pp. 35–39 (In Russian).
3. Yakovlev A. D. *Poroshkovyye kraski* [Powder paints]. Leningrad, Khimiya Publ., 1987. 216 p.
4. Kleyn G. K. *Stroitel'naya mekhanika syrachikh tel* [Granular materials structural mechanics]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1977, 256 p.
5. Andrianov Ye. I. *Metody opredeleniya strukturno-mekhanicheskikh kharakteristik poroshkoobraznykh materialov* [Methods for determining the structural and mechanical characteristics of powdery materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1982. 256 p.

6. Prokopchuk N. R., Shutova A. L., Kazakov P. P. *Khimiya i fizika plenkoobrazuyushchikh veshchestv* [Chemistry and Physics of Film-Forming Substances]. Minsk, BGTU Publ., 2014. 365 p.
7. Stoye D., Freitag W. *Paints, coatings and solvents*. New York: Basel: Cambridge; Tokyo: Wiley-VCH, 1998. 423 p.
8. Poth U. *Polyester und Alkydharze*. Vincentz Network, Hannover, 2014. 256 p. (Russ. ed.: Kazakova L. V., Zhechev S. S., Sakharova L. A. *Poliefiry i alkidnye smoly*. Moscow, Paint-Media Publ., 2009. 232 p.).
9. Yakovlev A. D. Modern Powder Paint and Coating Materials. *LKM* [Russian coatings journal], 2004, no. 1–2, pp. 2–24 (In Russian).
10. Spyrou E. Powder Coatings. Chemistry and Technology. Vincentz Network, 2012. 380p.
11. Müller B., Poth U. *Lackformulierung und Lackrezeptur*. Vincentz Network, Hannover, 2005. 300 p. (Russ. ed.: Yakovlev A. D. *Lakokrasochnye materialy i pokrytiya. Printsipy sostavleniya retseptur*. Moscow, Paint-Media Publ., 2007. 237 p.).
12. Liberto N. *Powder Coating. The Complete Finisher's Handbook*. The Powder Coatings Institute, 1999. 419 p. (Russ. ed.: Yakovlev A. D. *Poroshkovye kraski. Tekhnologiya pokrytiy*. St. Petersburg, Promkomplekt Publ., 2001. 256 p.).
13. Moran D. K., Verlaak J. M. I. Acid-Functional Acrylic Resins in Acrylic Hybrid Powder Coatings. *Modern Paint and Coatings*, 1993, p. 23.
14. Budnowski M. Preparation and Properties of Diastomeric Triglycidylisocyanurates. *Chemie* [Chemistry], no. 80, 1968, pp. 851–852.
15. Kittel H. *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen*. Stuttgart, S. Hirzel Verlag Publ., 1998. 624 s.
16. Stoye D., Freitag W. *Lackharze Chemie, Eigenschaften und Anwendung*. München, Carl Hanser Verlag Publ., 1996. 477 P. [In German]
17. Kaplan A., Raykh A. *Termoreaktivnyy material dlya pokrytiy* [Thermosetting coating material]. Patent RF, no. 2249605, 2010.
18. Nobuyuki K., Shojiro K. Powder paint and varnish composition. Patent CH, no. 696240, 2004.

#### Информация об авторах

**Прокопчук Николай Романович** – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных и композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

**Кухта Татьяна Николаевна** – заведующая научно-исследовательским отделом полимерных материалов. Институт БелНИИС (220114, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 15Б, Республика Беларусь). E-mail: kuhta\_tatiana@mail.ru

#### Information about the authors

**Prokopchuk Nikolai Romanovich** – corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

**Kukhta Tatiana Nikolaevna** – Head of the Scientific Research Department of Polymer Materials. Institute BelNIIS (15B, F. Skoriny str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kuhta\_tatiana@mail.ru

Поступила 02.10.2017