

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А. Л. Шутова  
Е. Н. Сабадаха

# ОСНОВЫ РЕЦЕПТУРОСТРОЕНИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Рекомендовано  
учебно-методическим объединением  
по химико-технологическому образованию  
в качестве учебно-методического пособия  
для студентов учреждений высшего образования  
по специальности 1-48 01 02 «Химическая технология  
органических веществ, материалов и изделий»  
специализации 1-48 01 02 03 «Технология  
лакокрасочных материалов»*

Минск 2017

УДК 667.633(075.8)

ББК 35.74я73

Ш97

Р е ц е н з е н т ы :

кафедра высокомолекулярных соединений  
Белорусского государственного университета  
(доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой *Л. П. Круль*);  
доктор химических наук, заведующий  
лабораторией химии лакокрасочных  
и вяжущих материалов государственного научного  
учреждения «Институт общей и органической  
химии НАН Беларуси» *В. Д. Кошевар*

*Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».*

**Шутова, А. Л.**

Ш97 Основы рецептуростроения лакокрасочных материалов :  
учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 02  
«Химическая технология органических веществ, материалов  
и изделий» специализации 1-48 01 02 03 «Технология лако-  
красочных материалов» / А. Л. Шутова, Е. Н. Сабадаха. –  
Минск : БГТУ, 2017. – 126 с.  
ISBN 978-985-530-635-2.

Пособие подготовлено в соответствии с учебной программой одноименного курса. В издании рассматриваются особенности составления рецептур лакокрасочных материалов естественной и горячей сушки, органо- и водорастворимых, водно-дисперсионных и порошковых; дана характеристика пленкообразователей, описаны сопутствующие компоненты (модификаторы, отвердители, ускорители и др.), отмечены особенности производства лакокрасочных материалов, приведены примеры рецептур, их расчет, определены основные показатели, указана область применения материалов.

УДК 667.633(075.8)

ББК 35.74я73

ISBN 978-985-530-635-2

© УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2017

© Шутова А. Л., Сабадаха Е. Н., 2017



## ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время лакокрасочная промышленность стремительно развивается: значительно расширяется ассортимент лакокрасочных материалов, улучшается качество лакокрасочных покрытий, увеличивается сфера их применения, повышается культура производства.

Современные лакокрасочные материалы представляют сложные многокомпонентные композиции, состоящие нередко из большого числа ингредиентов, каждый из которых выполняет определенные функции, а в совокупности они обеспечивают необходимые свойства материала.

Рецептура – это исходная ступень при организации производства любого лакокрасочного материала и, как правило, является конфиденциальной информацией. Владение методами расчета рецептур крайне важно для любого специалиста, связанного с их разработкой: как для исследователя, так и производственника.

Следует отметить специфику лакокрасочного производства: многообразие продукции, насчитывающей тысячи наименований, и многочисленность сфер их применения, расширение которых приводит к увеличению ассортимента. Оптимальный подбор компонентов лакокрасочных составов требует высокой квалификации и знаний специалиста и зачастую занимает много времени.

В связи с этим дисциплина «Основы рецептуростроения лакокрасочных материалов» является обобщающей в цикле специальных дисциплин для высших учебных заведений: «Химия и физика пленкообразующих веществ», «Химия и технология пленкообразующих веществ», «Пигменты для современных лакокрасочных материалов», «Пигментирование лакокрасочных материалов», «Химия и технология лакокрасочных материалов и покрытий» по специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 03 «Технология лакокрасочных материалов».

В данной книге приведены примеры составления рецептур и проведен анализ существующих типовых рецептур, включающий

подробные расчеты важнейших параметров, применяемых в лакокрасочной технологии, таких как степень пигментирования, объемная концентрация пигментов, требуемое количество отвердителей. Для важнейших типов лакокрасочных композиций на конкретных примерах показана последовательность составления рецептур в соответствии с исходными требованиями.

Структура учебно-методического пособия основана на природе применяемых растворителей и разбавителей (органических, неорганических) и условиях формирования покрытий (естественная и горячая сушка). В каждом разделе дана характеристика пленкообразователей, описаны сопутствующие компоненты (модификаторы, отвердители, ускорители и др.), отмечены особенности производства лакокрасочных материалов, приведены примеры рецептур, их расчет, определены основные показатели, указана область применения материалов.

Учебно-методическое пособие рассчитано в первую очередь на студентов вузов. Надеемся, что издание будет полезным аспирантам, инженерно-техническим и научным работникам, деятельность которых связана с получением и применением лакокрасочных материалов и покрытий на их основе.

## 1.1. Состав лакокрасочных материалов

*Лакокрасочные материалы* представляют собой многокомпонентные композиции, содержащие пленкообразователи, растворители, пластификаторы, пигменты, наполнители, отверждающие агенты, поверхностно-активные вещества и другие добавки, применяющиеся для получения покрытий.

*Пигменты* – тонкодисперсные придающие цвет и/или ингибирующие коррозию порошки, практически нерастворимые в применяемой среде.

*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. Они удерживают все компоненты лакокрасочного материала в единой пленке благодаря когезии и связывают их с поверхностью субстрата благодаря адгезии.

*Добавки* – вещества, обычно добавляемые в небольших количествах (от 0,01 до 5%), которые влияют на отдельные химические или технологические свойства, например ускорители отверждения, загустители, диспергаторы, добавки, улучшающие розлив, матирующие добавки, стабилизаторы.

*Растворители* – жидкости или их смеси, способные растворять пленкообразователи (сольвент, уайт-спирит и пр.). При использовании для корректировки технологических свойств (вязкости) их называют также разбавителями. Растворители влияют на розлив лакокрасочного материала при пленкообразовании, на время высыхания и свойства покрытий.

**Дисперсионные среды** – жидкости, не растворяющие пленкообразователь (пленкообразователи), а удерживающие его в виде тонкой, микрогетерогенной дисперсии или эмульсии, например – вода.

**Связующее** – нелетучая часть лакокрасочного материала за исключением пигментов и наполнителей, но включающая нелетучие добавки, такие как пластификаторы и сиккативы.

Упрощенно все лакокрасочные материалы имеют состав, представленный в таблице.

**Обобщенный состав лакокрасочных материалов**

Лакокрасочный материал	
Нелетучая часть	Летучая часть
Пигменты	Растворители, дисперсионная среда
Наполнители	Летучие добавки
Пленкообразователь без растворителя	Продукты, выделяющиеся при горячей сушке
Нелетучие добавки	

## 1.2. Классификация лакокрасочных материалов

Лакокрасочные материалы классифицируют по следующим признакам:

– химическая природа пленкообразователя (алкидные, полиуретановые и т. д.);

– состав лакокрасочного материала (краски, грунтовки, шпатлевки, эмали, лаки, полуфабрикатные лаки);

– содержание растворителя (с низким или высоким сухим остатком, порошковые краски) и природа растворителя или дисперсионной среды (органорастворимые, водорастворимые, водоразбавляемые);

– преимущественное назначение лакокрасочного материала (атмосферостойкие, водостойкие, термостойкие и т. д.).

Состав лакокрасочных материалов зависит от многочисленных требований:

- 1) вид и назначение лакокрасочного материала;
- 2) способ применения (процесс нанесения, пленкообразование);
- 3) природа субстрата;
- 4) требуемые свойства покрытий (физико-механические, защитные, оптические (цвет, блеск) и др.);
- 5) форма поставки лакокрасочного материала;

- 6) требования безопасности и охраны окружающей среды;
- 7) возможность производства лакокрасочного материала на имеющемся оборудовании;
- 8) конечная цена.

Каждое из требований удовлетворить сложно. Поэтому при составлении композиций необходимо находить компромиссные варианты, которые удовлетворяют как можно большему числу этих требований, особенно наиболее важных из них, и не приводят к появлению серьезных недостатков.

### 1.3. Параметры, учитываемые при составлении рецептур лакокрасочных материалов

Из всех компонентов, входящих в состав любого лакокрасочного материала, только **сухой остаток (массовая доля нелетучих веществ)** входит в состав покрытия после пленкообразования. При оценке содержания нелетучего вещества определяющими являются температура сушки, время сушки и толщина пленки. Если принять состав исходного лакокрасочного материала за 100%, то величина сухого остатка (%) дает представление о той части лакокрасочного материала, которая выделяется в атмосферу в процессе пленкообразования.

**Кроющая способность** ( $\text{м}^2/\text{л}$ ,  $\text{м}^2/\text{кг}$ ) зависит от содержания сухого остатка и характеризует среднюю величину площади поверхности данного субстрата, которую можно окрасить определенным объемом (или массой) лакокрасочного материала при нанесении стандартным методом в стандартных условиях.

Одной из фундаментальных математических величин, позволяющих понять многие зависимости между составом лакокрасочного материала и его свойствами, является объемная концентрация пигмента и критическая объемная концентрация пигмента.

**Объемной концентрацией пигмента** (ОКП, %) называется отношение объема пигментов и других твердых частиц в материале к общему объему нелетучего вещества:

$$\text{ОКП} = \frac{\sum V_{\text{пигм}} + \sum V_{\text{нап}}}{\sum V_{\text{пигм}} + \sum V_{\text{нап}} + \sum V_{\text{св}}} \cdot 100, \quad (1.1)$$

где  $\sum V_{\text{пигм}}$  – сумма объемов пигментов,  $\text{см}^3$ ;  $\sum V_{\text{нап}}$  – сумма объемов наполнителей,  $\text{см}^3$ ;  $\sum V_{\text{св}}$  – сумма объемов связующих,  $\text{см}^3$ .

Объем каждого компонента ( $V$ ) определяется как частное от деления массы ( $m$ ) на плотность ( $\rho$ ):  $V = m / \rho$ .

**Критическая объемная концентрация пигмента** (КОКП, %) – это такая объемная доля (%) пигмента или наполнителя в лакокрасочном покрытии, которая полностью смачивается пленкообразователем и заполняет пустоты между соприкасающимися частицами, то есть представляет собой определенное значение ОКП, соответствующее моменту, при котором все пустое пространство между соприкасающимися твердыми частицами заполняется связующим, а превышение этого значения приводит к нарушению сплошности системы из-за недостатка связующего, что приводит к значительным изменениям определенных свойств покрытий.

Значение КОКП зависит от нескольких факторов:

- 1) размер частиц пигментов и наполнителей;
- 2) распределение частиц по форме и размерам;
- 3) химические свойства поверхности частиц;
- 4) природа связующего.

Эти факторы определяют количество компонентов связующего, которое закрепляется на частицах.

КОКП приблизительно можно определить по маслосемкости пигмента, входящего в состав лакокрасочного материала:

$$\text{КОКП} = \frac{100}{1 + \frac{\rho_{\text{пигм}} \cdot M}{\rho_{\text{св}} \cdot 100}}, \quad (1.2)$$

где  $\rho_{\text{пигм}}$  – плотность пигмента,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $\rho_{\text{св}}$  – плотность связующего,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $M$  – маслосемкость,  $\text{г}/100 \text{ г}$ .

Под маслосемкостью первого рода понимают минимальное количество масла в граммах, необходимое для перевода 100 г сухого пигмента из порошкообразного состояния в однородное пастообразное.

Численные значения ОКП и КОКП не очень информативны. Более важное значение имеет их отношение – **коэффициент лакокрасочной системы**  $Q$  (%):

$$Q = \frac{\text{ОКП}}{\text{КОКП}} \cdot 100. \quad (1.3)$$



**Степень пигментирования** ( $C_{T_{\text{пигм}}}$ ) – отношение массы пигментной части к массе связующего:

$$C_{T_{\text{пигм}}} = \frac{m_{\text{пигм}}}{m_{\text{св}}}, \quad (1.4)$$

где  $m_{\text{пигм}}$  – масса пигментов, г;  $m_{\text{св}}$  – масса связующего, г.

Данный показатель не учитывает тот факт, что плотности разных пигментов и наполнителей могут сильно отличаться друг от друга, особенно если сравнивать лакокрасочные материалы и покрытия, содержащие органические и неорганические пигменты.

При необходимости замены в лакокрасочном материале одного из пигментов или наполнителей (при условии, что форма частиц приблизительно одинакова) соответствующее количество замещающего вещества можно приблизительно рассчитать, исходя из маслосемкостей рассматриваемых веществ, пользуясь уравнением (1.5). В таком случае ОКП останется постоянной:

$$m_{\text{пигм. нов}} = m_{\text{пигм. рец}} \cdot \frac{M_{\text{пигм. рец}}}{M_{\text{пигм. нов}}}, \quad (1.5)$$

где  $m_{\text{пигм. нов}}$  и  $M_{\text{пигм. нов}}$  – масса (г) и маслосемкость (г/100 г) замещающего пигмента;  $m_{\text{пигм. рец}}$  и  $M_{\text{пигм. рец}}$  – масса (г) и маслосемкость (г/100 г) заменяемого пигмента (рецептурного количества).

#### 1.4. Влияние объемной концентрации пигментов на свойства лакокрасочных покрытий

Общий объем сухой лакокрасочной пленки ( $V_{\text{общ}}$ ) состоит из объема связующего и объема пигментов и наполнителей (для удобства в последующем будем использовать только термины «пигменты» и «объем пигментов»  $V_{\text{пигм}}$ , имея в виду пигменты и наполнители).

В готовой лакокрасочной пленке каждая частица пигмента окружена тонким слоем адсорбированного связующего ( $V_{\text{св. адс}}$ ), количество которого зависит от удельной площади поверхности пигмента и его химических свойств.

Чем больше удельная площадь поверхности, тем больше объем адсорбированного связующего. Общий объем связующего ( $V_{\text{св}}$ ) обычно больше, чем адсорбированного связующего. Разницу между ними называют свободным объемом связующего ( $V_{\text{св. свобод}}$ ). Выражение для ОКП можно записать следующим образом (1.6):

$$\text{ОКП} = \frac{V_{\text{пигм}}}{V_{\text{пигм}} + V_{\text{св. адс}} + V_{\text{св. свобод}}} \cdot 100, \quad (1.6)$$

где  $V_{\text{св. адс}}$  – объем адсорбированных компонентов связующего,  $\text{см}^3$ ;  $V_{\text{св. свобод}}$  – свободный объем связующего,  $\text{см}^3$ .

$$V_{\text{св}} = V_{\text{св. адс}} + V_{\text{св. свобод}}, \quad (1.7)$$

где  $V_{\text{св}}$  – общий объем связующего,  $\text{см}^3$ .

Величина  $V_{\text{св. свобод}}$  зависит от ОКП.

В лаковом покрытии ОКП = 0. И свойства покрытия определяются только свойствами связующего, и пленка будет выглядеть блестящей и свободной от пор.

По мере увеличения ОКП твердые частицы все больше приближаются друг к другу и объем свободного связующего уменьшается. При достижении определенного значения ОКП объем, занимаемый пигментом, будет настолько большим, что отдельные частицы войдут в соприкосновение друг с другом и их будут разделять только тонкие адсорбционные слои. Но по-прежнему количество свободного связующего будет оставаться достаточным для полного заполнения всего пространства между частицами пигмента. При этом объем свободного связующего будет точно равен объему пустот при плотной упаковке пигмента. Пленка будет матовой, но по-прежнему сплошной. Это значение ОКП и будет критической объемной концентрацией пигмента – КОКП:

$$\text{КОКП} = \frac{V_{\text{пигм}}}{V_{\text{пигм}} + V_{\text{св. адс}} + V_{\text{св. свобод}}^*} \cdot 100, \quad (1.8)$$

где  $V_{\text{св. свобод}}^*$  – объем связующего, который занимает объем пространства (пустот) между соприкасающимися частицами пигмента,  $\text{см}^3$ .

Структура покрытий при разной степени наполнения представлена на рис. 1.1.

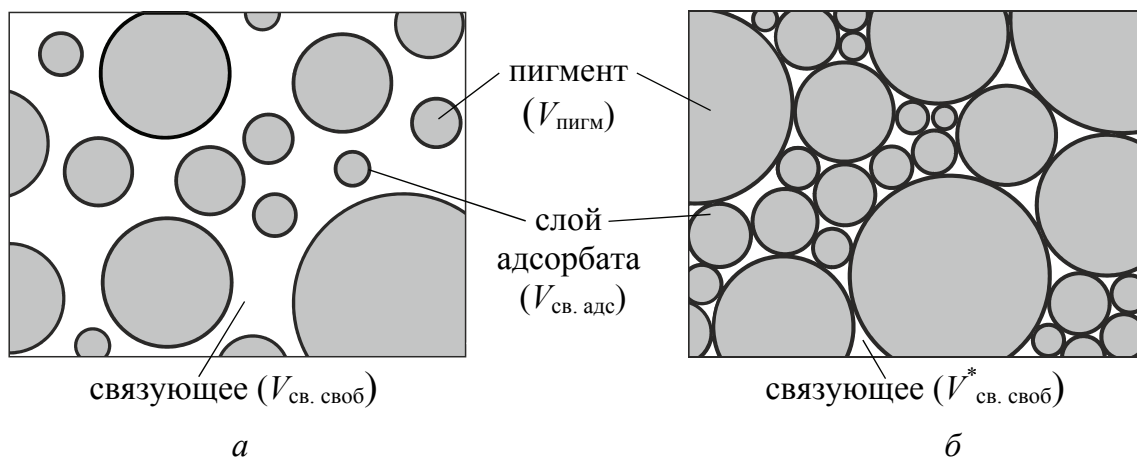


Рис. 1.1. Структура покрытия при  $ОКП < КОКП$  (а) и при  $ОКП = КОКП$  (б)

При дальнейшем увеличении ОКП, т. е.  $ОКП > КОКП$ , свободного связующего будет уже недостаточно для заполнения пустоты между частицами пигмента, поэтому часть пустот будет заполнена воздухом. В этом случае пленка будет пористой, и связующее не будет прочно удерживать все компоненты.

Таким образом, по мере увеличения ОКП свойства покрытий изменяются от сплошного, непроницаемого покрытия с высоким блеском (при низкой ОКП) и далее – покрытия с шелковистоматовой поверхностью вплоть до проницаемого покрытия с матовой поверхностью. Варьирование в небольшом интервале ОКП вблизи КОКП может в значительной степени изменять физические и защитные свойства покрытий.

Значение КОКП зависит от нескольких факторов, включая размер частиц, распределение частиц по размерам и форму частиц, а также химические свойства поверхности частиц. Первые три фактора определяют удельную площадь поверхности пигмента, а она в свою очередь вместе с химическими свойствами поверхности пигмента определяет количество компонентов связующего, которое закрепляется на ней.

Размер частиц и распределение частиц пигментов по размерам оказывают решающее влияние на плотность их упаковки. Сферические частицы одинакового размера при плотной упаковке могут занять максимум 74% свободного пространства. Если принять во внимание и наличие адсорбционного слоя вокруг каждой частицы, то в любом случае КОКП для таких частиц будет меньше 74%.

В действительности же размеры частиц пигментов неодинаковы. Меньшие частицы способны в определенной степени заполнять свободное пространство между более крупными частицами. Это приводит к уменьшению объема свободного пространства, не занятого частицами пигмента, которое соответствует переменной  $V_{\text{св. своб}}^*$  в уравнении для КОКП. Поскольку  $V_{\text{св. своб}}^*$  уменьшается, то КОКП, соответственно, возрастает. В частности, в противокоррозионных грунтовках, порозаполнителях и шпатлевках всегда стремятся добиться оптимального заполнения свободного пространства путем использования смеси наполнителей или пигментов с разными размерами частиц.

Пигменты пластинчатой или игольчатой формы также обладают высокой способностью заполнения свободного пространства при их оптимальной параллельной ориентации. Однако при смешивании их со сферическими частицами они могут выступать в роли распорок, приводя тем самым к уменьшению КОКП. На практике максимальное значение КОКП достигается при применении смесей частиц разного размера, одинаковой формы и с широким распределением частиц по размеру.

Знание только ОКП материала не имеет большого значения, за исключением значений в области низких и верхних значений шкалы ОКП (от 0 до 100%). ОКП, равная 65%, может быть ниже КОКП, очень близкой к КОКП и даже выше КОКП. Поэтому, не зная ее положение относительно КОКП, невозможно сделать какие-либо заключения на основании только значения ОКП о свойствах покрытий. Но это можно сделать, если известно значение  $Q$ .

На рис. 1.2 приведены интервалы значений  $Q$ , характерные для типичных лакокрасочных материалов.

Для лакокрасочных материалов, применяемых в верхних покрытиях с высоким блеском, а также для водоэмульсионных красок характерны низкие значения  $Q$  (ниже 0,5). Их ОКП обычно меньше 25%. Более высоконаполненные лакокрасочные материалы со значениями  $Q$  от 0,5 до 0,8, что соответствует ОКП от 30 до 40%, образуют матовые покрытия. В случае грунтовок и лакокрасочных материалов для промежуточных слоев покрытий значения  $Q$  могут охватывать широкий интервал от 0,4 до 0,8 (ОКП изменяется от 20 до 55%).

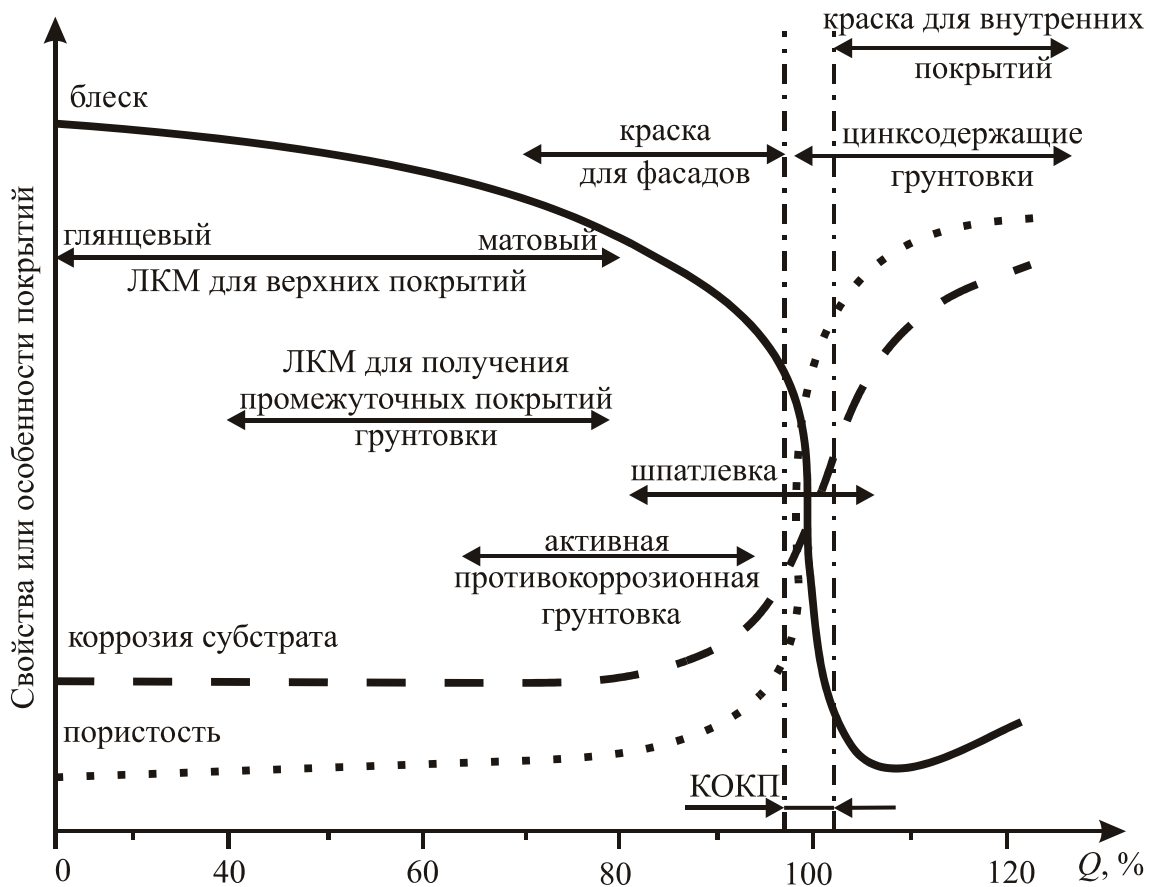


Рис. 1.2. Характерные интервалы значений  $Q$  для различных лакокрасочных материалов

Противокоррозионные грунтующие должны иметь максимально высокое возможное наполнение с целью достижения хорошего барьерного эффекта покрытий. И в то же время покрытие должно быть сплошным.

## **2.1. Лакокрасочные материалы естественной сушки**

Органорастворимые лакокрасочные материалы естественной сушки наиболее широко применяют в строительстве и быту. Как правило, такие материалы способны отверждаться при комнатной и нередко при более низких и даже отрицательных температурах. К этой группе материалов относятся составы, формирующие покрытия как за счет физических процессов (испарения растворителей), так и химических (взаимодействия реакционно-способных групп).

### **2.1.1. Лакокрасочные материалы, формирующие покрытия в результате физических процессов**

Лакокрасочные материалы, покрытия на основе которых образуются в результате испарения растворителей или воды, нередко называют «материалами физической сушки». Для получения покрытий с требуемыми физико-механическими свойствами используют, как правило, высокомолекулярные соединения (полимеры), способные образовывать в жидкой среде растворы или дисперсии. Недостаток таких пленкообразователей состоит в необходимости применения большого количества растворителей для получения составов с вязкостью, требуемой для их нанесения. Но несмотря на это обстоятельство, а также нередко на более низкие показатели свойств по сравнению с составами химического отверждения, они до сих пор занимают значительное место среди других видов лакокрасочных материалов. Этому способствуют их стабильность при хранении и удобство использования.

Пленкообразователями для получения лакокрасочных материалов физической сушки являются следующие соединения:

- 1) нитрат и другие эфиры целлюлозы;

- 2) виниловые полимеры (хлорированный поливинилхлорид, сополимеры винилхлорида);
- 3) полиакрилаты и полиметакрилаты;
- 4) поливинилацетат и ацетали поливинилового спирта;
- 5) углеводородные смолы, каучуки и их производные;
- 6) высокомолекулярные эпоксидные смолы;
- 7) полиамиды (главным образом сополимеры);
- 8) поликарбонаты.

Пленкообразование, связанное с быстрым удалением растворителя, часто приводит к получению покрытий с низкой адгезией и высокими внутренними напряжениями. Они, как правило, обратимы, термоплавки и растворимы. Потому для многих полимеров необходима модификация: введение адгезивов и пластификаторов. Часто полимеры применяют в сочетании с другими пленкообразователями – олигомерами, что позволяет увеличить массовую долю нелетучих компонентов в композиции и варьировать свойства покрытий.

Для формирования покрытий из некоторых типов лакокрасочных материалов этой группы требуется применение повышенных температур (органозоли и пластизоли поливинилхлорида).

### **2.1.2. Материалы, формирующие покрытия в результате окислительной полимеризации**

Растительные масла с высокой степенью ненасыщенности при нанесении тонким слоем на поверхность в естественных условиях химически взаимодействуют с кислородом воздуха, что приводит к переходу их из жидкого состояния в твердое с образованием трехмерной сетки в результате окислительной полимеризации.

Окислительная полимеризация начинается с присоединения кислорода по месту двойной связи. При наличии в молекуле изолированных связей кислород может присоединяться к  $\text{CH}_2$ -группе, находящейся рядом с двойной связью, и образовывать гидропероксид. Образованные таким образом пероксиды распадаются на радикалы, которые инициируют цепную реакцию полимеризации. Возникают дополнительные  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{C}$  связи между молекулами, что приводит к росту и разветвлению цепи.

Окислительная полимеризация, сопровождающаяся протеканием большого числа различных реакций, продолжается и после завершения формирования покрытия. Происходит дальнейшее

увеличение плотности молекулярной сетки и, соответственно, твердости и жесткости покрытий. Таким образом, все покрытия, формирующиеся в результате окислительной полимеризации маслосодержащих и других пленкообразователей, имеют ограниченный срок службы, особенно в атмосферных условиях. Старение покрытия происходит тем быстрее, чем выше ненасыщенность пленкообразователя.

Несмотря на то, что производство маслосодержащих лакокрасочных материалов (олифы, алкиды) основано главным образом на использовании растительных масел, представляющих возобновляемый сырьевой источник, а формирование из них покрытий за счет окислительной полимеризации рассматривается как экологически безопасный процесс, их применение в промышленности постепенно сокращается. Основная причина – длительный процесс отверждения покрытий в естественных условиях. Тем не менее эти материалы сохранили свое значение в строительстве и в быту, где доля их потребления среди других лакокрасочных материалов остается высокой.

**Пленкообразователи**, отверждаемые окислительной полимеризацией:

- 1) высыхающие и полувсыхающие растительные масла;
- 2) пленкообразователи, модифицированные ненасыщенными жирными кислотами или растительными маслами: алкидные смолы, модифицированные маслами фенолформальдегидные смолы, эпоксиэфир, специальные полиуретаны.

*Высыхающие масла* (тунговое, льняное, конопляное, перилловое, ойтисиковое и др.) содержат ненасыщенные жирные кислоты с двумя и более двойными связями, поэтому самостоятельно, без модификации могут использоваться как пленкообразующие вещества.

*Полувсыхающие масла* (подсолнечное, соевое, кукурузное, маковое и др.) содержат меньшее количество ненасыщенных жирных кислот, поэтому при получении лакокрасочных материалов их обычно комбинируют с высыхающими маслами или подвергают термической обработке (полимеризации или окислению).

Невысыхающие масла (кокосовое, пальмовое и др.) не формируют покрытия в естественных условиях, поэтому применяются как пластифицирующие добавки в лакокрасочных составах естественной или горячей сушки, а также в кислотно-отверждаемых материалах.



*Алкидные смолы* составляют самую большую группу пленкообразователей, применяемых для изготовления лакокрасочных материалов. Алкидные смолы классифицируют по содержанию масла на жирные, средние и тощие. Отверждению с участием кислорода воздуха наиболее подвержены средние и жирные типы смол.

Жирные алкидные смолы, как правило, получают с применением пентаэритрита. Они хорошо смачивают поверхность в тонких слоях на воздухе и легко отверждаются с образованием твердой пленки. Если требуется быстрое высыхание, следует применять алкидные смолы средней жирности.

Алкидные смолы на основе льняного масла в связи с большим содержанием в них ненасыщенных линолевой и линоленовой кислот (до 75%) обеспечивают получение лакокрасочных материалов с хорошей смачивающей способностью и относительно быстрым отверждением на воздухе. Покрытия на основе таких смол, особенно при наружном применении, склонны к пожелтению и достаточно быстрому старению. Улучшения этих свойств, а также твердости покрытий можно достичь использованием при синтезе алкидов сочетания льняного масла с тунговым. Для получения составов с ускоренным высыханием льняное масло в алкидных смолах комбинируют со смоляными кислотами, например канифолью или ее аддуктами с малеиновым ангидридом и др.

Разнообразие алкидных смол достигается не только количеством и типом применяемого масла, жирных кислот и их заместителей, но и посредством химической модификации различными мономерами и олигомерами. Например, *алкидно-стирольные смолы* – продукты сополимеризации алкидных смол со стиролом, отличаются быстрым высыханием (в зависимости от содержания стирола в сополимере время отверждения составов в естественных условиях составляет 4–12 ч). *Уралкидные* лакокрасочные материалы отличаются от обычных алкидных смол более высокой скоростью отверждения и формируют покрытия с лучшей механической прочностью и стойкостью к истиранию и износу.

**Сиккативы** – катализаторы, ускоряющие химическое отверждение маслосодержащих пленкообразователей, представляют растворы в органических растворителях солей металлов и одноосновных карбоновых кислот.

По механизму действия сиккативы подразделяют на группы:

- 1) первичные (истинные);
- 2) вторичные (вспомогательные, промоторы).

*Первичные сиккативы* – соли металлов переменной валентности (Co, Mn, Pb, Fe и др.), у которых состояние высшей валентности менее устойчиво, чем низшей. Действие этих металлов заключается в следующем. Сначала они восстанавливаются, взаимодействуя с  $\alpha$ -метиленовыми группами жирнокислотного остатка масла, образуя при этом радикалы, затем окисляются за счет взаимодействия с гидропероксидами, переходя в высшую валентность, и снова образуют радикалы. В этих процессах металлы действуют по-разному: соли кобальта скорее способствуют образованию пероксидов, а соли марганца – их распаду. Наилучший эффект обеспечивает их комплексное применение.

*Вторичные сиккативы* – соли металлов постоянной валентности (Zr, Ca, Ba, Mg и др.), которые самостоятельно не проявляют каталитического действия, однако повышают эффективность сиккативов первой группы. Обладая основными свойствами, соли металлов этого ряда могут реагировать с карбоксильными группами масляного пленкообразователя и таким образом облегчать процесс их химического отверждения. Некоторые соли (например, кальция) одновременно благоприятствуют смачиванию пигментов.

Установлен синергетический эффект при сочетании различных металлов, поэтому часто используют комбинированные (двух- и многометальные) сиккативы. Так, известна комбинация солей кобальта и свинца, обеспечивающая ускоренное отверждение за счет баланса поверхностного воздействия кобальтового сиккатива и отверждения в массе свинцового. В настоящее время она в значительной степени вытеснена комбинацией солей кобальта и циркония.

Кислоты для получения солей металлов выбирают таким образом, чтобы обеспечить хорошую совместимость с пленкообразователями и растворимость в органических растворителях. Ранее использовали в основном жирные кислоты растительных масел (олеаты, линолеаты) и кислоты канифоли (резинаты). В настоящее время большое значение приобрели соли нафтеновых кислот (нафтенаты) и 2-этилгексановой кислоты (октоаты).

При применении сиккативов большое значение имеет их дозировка. Необходимо вводить оптимальное количество сиккатива, чтобы достичь максимальной скорости высыхания. Его слишком большое количество ухудшает свойства пленки, т. к. сиккативы остаются в пленке после ее отверждения, инициируя дальнейшее протекание окислительно-восстановительных процессов, что приво-

дит к старению покрытия. Ограничивать количество используемых сиккативов, прежде всего солей марганца, необходимо также и потому, что они могут придавать материалам белого цвета нежелательное окрашивание.

Рекомендуются следующие количества сиккативов по отношению к пленкообразователю в пересчете на металл: кобальт – 0,03–0,05%, марганец – 0,02–0,04%, кальций – 0,05–2,00%, цирконий – 0,08–0,15%.

На скорость отверждения алкидных и масляных материалов положительно влияют и некоторые пигменты: оксиды железа (прежде всего прозрачные, имеющие высокую удельную поверхность), цинковая пыль, оксид цинка, карбонат кальция, свинцовые пигменты. Однако есть пигменты, которые способны адсорбировать сиккативы на своей поверхности и снижать эффективность их действия. К ним относятся, например, сажа, ультрамарин и фталоцианиновые пигменты. В этом случае дозировку сиккатива следует увеличить или через определенное время вводить дополнительное его количество.

***Средства, препятствующие образованию поверхностной пленки.*** При контакте с воздухом маслосодержащие лакокрасочные материалы, находящиеся в открытых емкостях, подвергаются химическому отверждению с образованием поверхностной нерастворимой пленки. Этот процесс усиливается в результате того, что сиккативы, являясь солями карбоновых кислот, обладают поверхностно-активными свойствами и могут всплывать на поверхность. Для устранения этого явления в лакокрасочный материал вводят специальные добавки, препятствующие образованию поверхностной пленки.

К таким добавкам относятся восстановители, поглощающие кислород или уменьшающие его диффузию и таким образом препятствующие процессу окислительной полимеризации. Некоторые такие вещества способны образовывать комплексы с сиккативами, замедляющие их окислительно-восстановительное действие. Среди указанных добавок можно назвать замещенные фенолы (например, дитрет-бутил-*n*-крезол) и кетоксимы (например, метилэтилкетоксим).

*Замещенные фенолы* – нелетучие соединения, и поэтому в начальной стадии после нанесения лакокрасочного материала могут замедлять окислительную полимеризацию, способствуя его растеканию и повышению блеска покрытий.

*Кетоксимы*, как правило, жидкие и относительно летучие вещества. Они образуют нестабильные комплексы с сиккативами, которые разрушаются в начальной стадии полимеризации и не влияют на процесс их отверждения.

**Составление рецептов  
лакокрасочных материалов, формирующих покрытия  
в результате окислительной полимеризации**

**ЗАДАЧА № 2.1**

В табл. 2.1 приведена примерная рецептура лакокрасочного материала. Рассчитать степень пигментирования, массовую долю нелетучих веществ лакокрасочного материала, ОКП, КОКП,  $Q$ , рецептуру лакокрасочного материала на 300 г. Расписать загрузочную рецептуру. Определить цвет покрытия, вид лакокрасочного материала (грунтовка, шпатлевка, эмаль).

Таблица 2.1

**Примерная рецептура лакокрасочного материала  
для ремонтной окраски автомобилей**

Компонент	Рецептура, % (г)	Рецептура на сухое вещество, (%) г
Алкидная смола (55%)	60,6	33,3
Алкилфенольная смола (50%)	0,7	0,4
Диоксид титана	26,7	26,7
Октоат кальция	0,6	–
Октоат кобальта	0,3	–
Октоат циркония	0,7	–
Силиконовое масло (1%)	1,0	–
Метилэтилкетоксим	0,3	–
Дипентен	0,7	–
Сольвент-нафта	1,0	–
Ксилол	7,4	–
<i>Итого</i>	100,0	60,4

*Исходные данные:* пленкообразователь – алкидная смола средней жирности, изготовлена на смеси растительных масел с высоким содержанием линолевой кислоты (массовая доля нелетучих веществ 55%, плотность пленки – 1,2 г/см<sup>3</sup>); алкилфенольная смола представляет 50%-ный раствор в ксилоле (плотность пленки – 1,2 г/см<sup>3</sup>). Пигментом является диоксид титана (маслоемкость –

20 г/100 г, плотность – 4,1 г/см<sup>3</sup>). Диспергирование проводят на алкидной смоле в присутствии агента смачивания, содержащего соединение кальция (5% Ca). Для повышения блеска добавляют небольшое количество алкилфенольной смолы. В качестве сиккатива используют смесь октоата кобальта (6% Co) и октоата циркония (12% Zr). Для улучшения растекаемости вводят раствор силиконового масла с добавкой дипентена, а для препятствия образованию поверхностной пленки – метилэтилкетоксим. Растворителями являются сольвент-нафта и ксилол.

*Решение:*

1. Рассчитаем основные параметры лакокрасочного материала по рецептуре, представленной в табл. 2.1:

$$C_{T_{\text{пигм}}} = \frac{m_{\text{пигм}}}{m_{\text{св}}} = \frac{26,7}{33,3 + 0,4} = \frac{0,8}{1};$$

$$CO = m_{\text{св}} + m_{\text{пигм}} = 33,3 + 0,4 + 26,7 = 60,4\%;$$

$$OKP = \frac{V_{\text{пигм}}}{V_{\text{пигм}} + V_{\text{св}}} \cdot 100 = \frac{\frac{m_{\text{пигм}}}{\rho_{\text{пигм}}}}{\frac{m_{\text{пигм}}}{\rho_{\text{пигм}}} + \frac{m_{\text{св}}}{\rho_{\text{св}}}} \cdot 100 = \frac{\frac{26,7}{4,1}}{\frac{26,7}{4,1} + \frac{33,7}{1,2}} \cdot 100 = 18,8\%;$$

$$KOKP = \frac{100}{1 + \frac{\rho_{\text{пигм}}}{\rho_{\text{св}}} \cdot \frac{M}{100}} = \frac{100\%}{1 + \frac{4,1}{0,935} \cdot \frac{20}{100}} = 53,3\%;$$

$$Q = \frac{OKP}{KOKP} \cdot 100 = \frac{18,8}{53,3} \cdot 100 = 35,3\%.$$

2. Рассчитаем рецептуру лакокрасочного материала на 300 г и распишем загрузочную рецептуру (табл. 2.2).

3. Пигментная часть лакокрасочного материала состоит только из пигмента белого цвета диоксида титана, следовательно покрытие на основе данного лакокрасочного материала будет белого цвета.

Коэффициент лакокрасочной системы  $Q=35,3\%$ . В соответствии с рис. 1.2 вид лакокрасочного материала – эмаль с высоким блеском.

Таблица 2.2

**Загрузочная рецептура лакокрасочного материала**

Компонент	Рецептура, % (г)	Загрузочная рецептура на 300 г		
		Общая загрузка, г	Пигментная паста, г	Постановка на «тип», г
Алкидная смола (55%)	60,6	181,8	72,7	109,1
Алкилфенольная смола (50%)	0,7	2,1	–	2,1
Диоксид титана	26,7	80,1	80,1	–
Октоат кальция	0,6	1,8	1,8	–
Октоат кобальта	0,3	0,9	–	0,9
Октоат циркония	0,7	2,1	–	2,1
Силиконовое масло (1%)	1,0	3,0	–	3,0
Метилэтилкетоксим	0,3	0,9	–	0,9
Дипентен	0,7	2,1	–	2,1
Сольвент-нафта	1,0	3,0	–	3,0
Ксилол	7,4	22,2	7,2	15,0
<i>Итого</i>	100,0	300,0	161,8	138,2

**ЗАДАЧА № 2.2**

Разработать рецептуру грунтовки на основе алкидно-стирольного пленкообразователя.

*Исходные данные:* степень пигментирования – 2 : 1; массовая доля нелетучих веществ – 65%; для пигментирования используется железоксидный красный пигмент, тетраоксихромат цинка, микротальк, микробарит в соотношении 1,5 : 2,5 : 3 : 3. В качестве пленкообразователя используется алкидно-стирольная смола «Хим-Алкид 40/60» (массовая доля нелетучих веществ  $(60 \pm 2)\%$ , растворитель – ксилол).

Таблица 2.3

**Свойства компонентов алкидной грунтовки**

Название пигмента	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Маслоемкость, г/100 г	Укрывистость, г/м <sup>2</sup>
Пигмент железоксидный красный	4,8	20–30	4–6
Тetraоксихромат цинка	3,6	30–40	не нормируется
Микротальк	2,7	32	518
Микробарит	4,3	6–10	824
Алкидно-стирольный олигомер (пленка)	1,2	–	–

*Решение:*

1. Рассчитаем рецептуру алкидной грунтовки с учетом заданных параметров.

Расчет начинаем с массовой доли нелетучего вещества 65%, включающей связующее и пигментную часть, соотношение между которыми зависит от степени пигментирования. Зная долю пигментной части, можно определить количество каждого пигмента и наполнителя по заданному соотношению между ними.

Связующее (100%-ное сухое вещество) – это пленкообразователь без растворителя. Зная массу связующего, можно рассчитать массу 60%-ного раствора пленкообразователя (рис. 2.1).

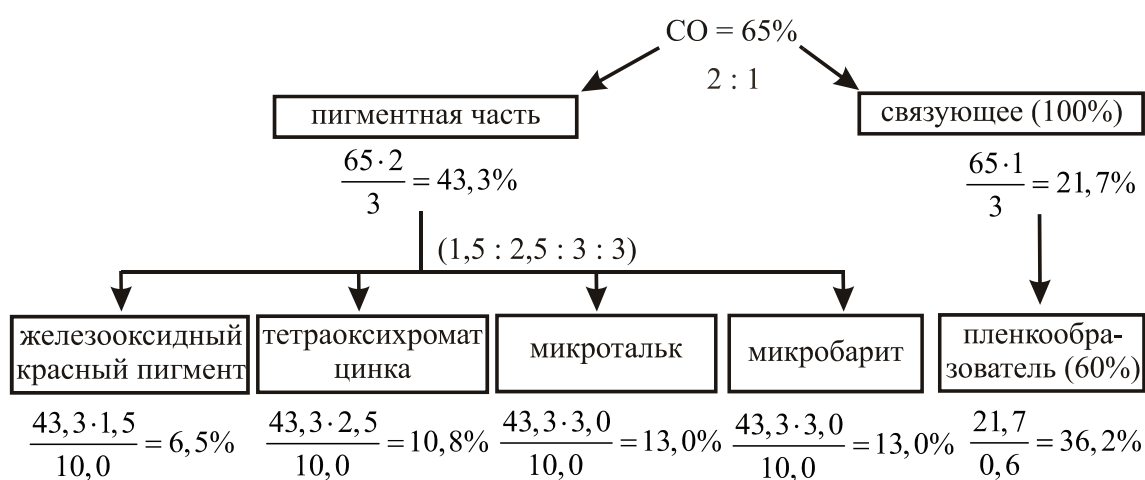


Рис. 2.1. Расчет рецептуры алкидной грунтовки

Для разработки качественного лакокрасочного материала, формирующего покрытие в естественных условиях в результате окислительной полимеризации, необходимо предусмотреть наличие функциональных добавок:

- 1) диспергирующая добавка (5% от массы пигментной части);
- 2) сиккатив (3% от массы связующего);
- 3) добавка, препятствующая образованию поверхностной пленки (2% от массы связующего).

Количество функциональных добавок определяется экспериментальным путем (для решения задачи в скобках приведены ориентировочные значения). Содержание растворителя рассчитывается по разности между 100% и суммарным количеством пленкообразователя, пигментной части и функциональных добавок.

В табл. 2.4 приведена рецептура лакокрасочного материала.

Таблица 2.4

## Примерная рецептура лакокрасочного материала

Компонент	Рецептура, % (г)	Рецептура на сухое вещество, % (г)
Смола «Хим-Алкид 40/60» (60%)	36,2	21,7
Пигмент железоксидный красный	6,5	6,5
Тетраоксихромат цинка	10,8	10,8
Микротальк	13,0	13,0
Микробарит	13,0	13,0
Сиккатив	0,7	–
Противопленочная добавка	0,4	–
Диспергирующая добавка	2,2	–
Растворитель (ксилол)	17,2	–
<i>Итого</i>	100,0	65,0

2. Рассчитаем основные параметры лакокрасочного материала по рецептуре, представленной в табл. 2.4:

$$\text{ОКП} = \frac{\frac{6,5}{4,8} + \frac{10,8}{3,6} + \frac{13,0}{2,7} + \frac{13,0}{4,3}}{\frac{6,5}{4,8} + \frac{10,8}{3,6} + \frac{13,0}{2,7} + \frac{13,0}{4,3} + \frac{21,7}{1,2}} \cdot 100 = 40,3\% .$$

Если пигментная часть состоит из нескольких пигментов и наполнителей, то плотность  $\rho_{\text{пигм. ч}}$  (г/см<sup>3</sup>) и маслосъемкость  $M_{\text{пигм. ч}}$  (г/100 г) пигментной части можно рассчитать по формулам (2.1) и (2.2) соответственно:

$$\rho_{\text{пигм. ч}} = \frac{\sum_{i=1..n} (m)_i}{\sum_{i=1..n} \frac{(m)_i}{\rho_i}} ; \quad (2.1)$$

$$M_{\text{пигм. ч}} = \sum_{i=1..n} \left( \frac{m_i}{\sum_{i=1..n} m_i} \cdot M_i \right), \quad (2.2)$$

где  $m_i$ ,  $\rho_i$ ,  $M_i$  – масса, плотность, маслосъемкость  $i$ -того компонента пигментной части.

$$\rho_{\text{пигм. ч}} = \frac{6,5 + 10,8 + 13,0 + 13,0}{\frac{6,5}{4,8} + \frac{10,8}{3,6} + \frac{13,0}{2,7} + \frac{13,0}{4,3}} = 3,6 \text{ г/см}^3;$$



$$M_{\text{пигм. ч}} = \frac{6,5}{43,3} \cdot 25 + \frac{10,8}{43,3} \cdot 35 + \frac{13,0}{43,3} \cdot 32 + \frac{13,0}{43,3} \cdot 8 = 24,5 \text{ г/100 г};$$

$$\text{КОКП} = \frac{100\%}{1 + \frac{3,6}{0,935} \cdot \frac{24,5}{100}} = 51,5\%;$$

$$Q = \frac{40,3}{51,5} \cdot 100 = 78,3\%.$$

Коэффициент лакокрасочной системы  $Q = 78,3\%$ . В соответствии с рис. 1.2 вид лакокрасочного материала – активная противокоррозионная грунтовка.

### 2.1.3. Двухупаковочные (двухкомпонентные) составы

Большинство лакокрасочных материалов, отверждаемых за счет химических реакций, состоят как минимум из двух компонентов, которые в процессе пленкообразования реагируют между собой. Многие из них стабильны при хранении и поэтому выпускаются как одноупаковочные. Однако есть лакокрасочные материалы, в которых реакционные компоненты необходимо смешивать перед нанесением, т. к. они могут реагировать между собой уже при комнатной температуре. Такие материалы поставляются в виде двух упаковок. Наиболее известными двухупаковочными (двухкомпонентными) лакокрасочными материалами являются полиуретановые и эпоксидные. Один из компонентов – пленкообразователь, а иногда его смеси с пигментами – называют основой (компонент *A*), второй – отвердителем (компонент *B*).

Компоненты смешивают обычно в емкости с мешалкой или вручную. При нанесении распылением смешение происходит, как правило, в краскораспылителе, а при использовании двухсопловых распылителей – в факеле. При предварительном смешении компонентов жизнеспособность состава ограничена периодом, в течение которого материал может быть нанесен на подложку без ухудшения свойств пленки. Обычно это время, в течение которого первоначальная рабочая вязкость удваивается. Путем дальнейшего разбавления вязкость материала можно снизить до определенного значения, но это отрицательно сказывается на толщине покрытия. **Жизнеспособность** должна составлять не менее 4 ч, лучше 6–8 ч.

**2.1.3.1. Полиуретановые лакокрасочные материалы.** Изоцианаты легко реагируют с соединениями, содержащими подвижные атомы водорода, например спиртами (рис. 2.2).

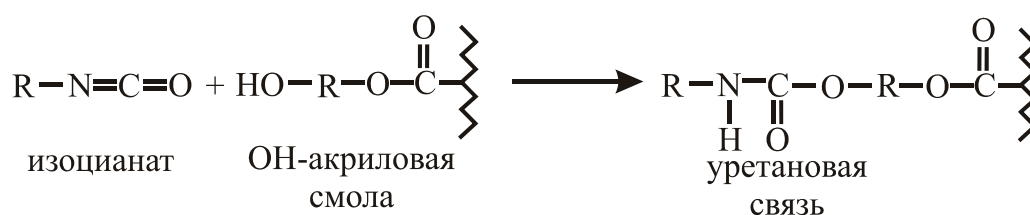


Рис. 2.2. Реакция изоцианата с ОН-группами пленкообразователя

Этот процесс широко используют в лакокрасочных составах для отверждения гидроксилсодержащих пленкообразователей.

Так как при взаимодействии образуются уретановые группы, такие покрытия называют полиуретановыми.

Взаимодействие изоцианатов с ОН-группами пленкообразователей протекает с достаточной скоростью уже при комнатной температуре. Скорость реакции зависит также от вида применяемого изоцианата. Ароматические изоцианаты реагируют значительно быстрее, чем алифатические и тем более циклоалифатические. На скорость реакции влияют и стерические факторы (рис. 2.3).



Рис. 2.3. Зависимость скорости реакции от типа изоцианата

Этот процесс можно ускорить за счет введения катализаторов или повышения температуры. Однако температура не так сильно влияет на скорость процесса, как в случае других термореактивных материалов (например, меламиноформальдегидных смол).

Изоцианаты реагируют также с водой. Образующаяся при этом замещенная карбаминная кислота нестабильна и распадается на амин и диоксид углерода. Полученный амин быстро вступает в реакцию с оставшимися изоцианатными группами, образуя мочевину.

Эта реакция применяется для получения лакокрасочных материалов, отверждаемых влагой воздуха. Она протекает при отверждении двухупаковочных полиуретановых материалов при нормальной температуре в условиях повышенной влажности воздуха.

Для удаления воды, присутствующей в некоторых сырьевых материалах и являющейся нежелательным компонентом, следует вводить добавки, взаимодействующие с ней, например, толуолсульфоизоцианат.

**Изоцианатные отвердители.** Для отверждения гидроксилсодержащих пленкообразователей используют, как правило, бифункциональные изоцианаты или полиизоцианаты. Наиболее широко в промышленности применяют следующие диизоцианаты: толуилендиизоцианат (ТДИ, 2,4-изомеры с примесью 2,6-изомеров), метилendifенилизотианат (МДИ), гексаметилендиизоцианат (ГМДИ, 1,6-гександиизоцианат) и др. (рис. 2.4).

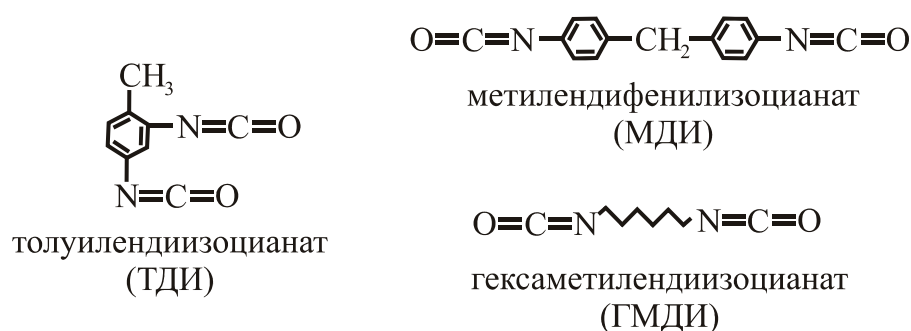


Рис. 2.4. Диизоцианаты, применяемые для получения олигомерных отвердителей и полиуретанов

МДИ часто применяют как смесь жидких изомеров, имеющих функциональность более двух; он используется как сшивающий агент в лакокрасочных материалах, не содержащих растворителей.

Все вышеназванные диизоцианаты, за исключением твердого МДИ, являются высокотоксичными веществами, особенно токсичны ароматические изоцианаты. Перечисленные диизоцианаты при комнатной температуре имеют относительно высокое давление паров, и при работе с ними необходимо использовать средства защиты органов дыхания. Поэтому в настоящее время начали применять олигомерные полиизоцианаты – димеры, тримеры, аддукты со спиртами, полиизоцианатбиуреты и другие, имеющие значительно более низкое давление паров и, соответственно, менее токсичные.

Свойства полиуретановых покрытий зависят от равномерности и плотности мостиковых связей, определяющих их химическую стойкость, твердость и механическую прочность, а также от числа образованных уретановыми группами водородных мостиков, которые придают покрытию эластичность. В качестве отвердителей чаще всего используют аддукты ТДИ, ГМДИ и изофторондиизоцианата (ИФДИ).

Ароматические полиизоцианат-аддукты (олигомеры ТДИ) очень реакционноспособны и образуют твердые, стойкие к действию растворителей и химикатов покрытия. Эти продукты сравнительно дешевы. Однако полученные с их применением полиуретаны неатмосферостойки. Под воздействием климатических факторов происходит пожелтение, матирование пленки и относительно быстрое ее разрушение. Поэтому ароматические полиизоцианат-аддукты рекомендуются в качестве отвердителей для грунтовок и шпатлевок, предназначенных для получения антикоррозионных покрытий, а также стойких к истиранию покрытий по древесине.

Для оптимизации свойств покрытий нередко применяют изоцианурат-олигомеры на основе смеси ТДИ и ГМДИ. С увеличением доли ГМДИ улучшаются эластичность и атмосферостойкость покрытий при условии применения соответствующего гидроксилсодержащего пленкообразователя.

Полиуретаны, полученные с применением ГМДИ, образуют эластичные химически и атмосферостойкие покрытия. Их применяют для наружного окрашивания промышленных изделий и конструкций, например большегрузного транспорта, при ремонте автомобилей и др. Сочетание низкой температуры стеклования с наличием в цепях водородных связей позволяет этим полимерам образовывать эластичные пленки, которые после механического воздействия и повреждения проявляют эффект «самозалечивания».

Покрытия, полученные с применением ИФДИ, из-за высокой температуры стеклования обладают совершенно иными свойствами, чем покрытия, отвержденные ГМДИ. Они обладают отличной твердостью, химической стойкостью, прочностью и атмосферостойкостью, однако меньшей эластичностью. ИФДИ в качестве отвердителя предпочтительно применяют для изготовления полиуретановых порошковых красок.

Из-за проявления противоположных свойств ГМДИ и ИФДИ часто используют в сочетании, что позволяет получать покрытия с оптимальными свойствами. Следует отметить, что алифатические и ароматические изоцианат-аддукты являются сравнительно дорогими материалами.

Для полиизоцианат-аддуктов, используемых при получении полиуретановых лакокрасочных материалов, наряду с химическим составом должно быть указано содержание свободных изоцианатных групп, их концентрация в торговой форме и вязкость.

Содержание свободных изоцианатных NCO-групп ( $C_{\text{NCO}}$ , %) соответствует массовой доле NCO-групп в 100 г изоцианат-аддукта или в его торговой форме и рассчитывается по следующему уравнению:

$$C_{\text{NCO}} = \frac{n_{\text{NCO}} \cdot M_{\text{NCO}} \cdot 100}{m_{\text{NCO}}}, \quad (2.3)$$

где  $n_{\text{NCO}}$  – число NCO-групп, моль;  $M_{\text{NCO}}$  – молекулярная масса NCO-группы, г/моль (42 г/моль);  $m_{\text{NCO}}$  – количество изоцианата, г.

**Растворители для изоцианат-аддуктов.** В качестве растворителей для изоцианат-аддуктов можно использовать сложные эфиры уксусной кислоты (бутилацетат, метоксипропилацетат), кетоны и ароматические углеводороды (ксилол, сольвент-нафта). Спирты и простые эфиры гликолей применять нельзя, так как они могут вступать в реакцию с изоцианатными группами. Необходимо также контролировать содержание воды в растворителях и по возможности ее удалять.

**Гидроксилсодержащие пленкообразователи.** Изоцианат-аддукты можно комбинировать со многими типами гидроксилсодержащих пленкообразователей:

- 1) насыщенными полиэфирами;
- 2) алкидными смолами;
- 3) полиакрилатами;
- 4) эпоксидными смолами и эпоксиэфирами;
- 5) сополимерами винилхлорида;
- 6) поливинилацетатом.

**Насыщенные полиэфиры** для двухупаковочных полиуретановых лакокрасочных материалов получают в основном из двухосновных кислот (изофталевой, фталевой, тетрагидрофталевой, гексагидрофталевой), диолов и триолов (триметилпропан и др.). Эластичные полиэфиры содержат также адипиновую кислоту или другие длинноцепные поликарбоновые кислоты. Полиэфиры, как правило, имеют относительно высокое гидроксильное число, низкое кислотное число и низкую среднюю молекулярную массу (800–3000). Их применяют в виде растворов в ароматических углеводородах, сложных эфирах или других растворителях, не содержащих гидроксильных групп.

Вследствие высокой реакционной способности гидроксильных групп полиэфиров и разнообразия их строения (жесткие

и эластичные звенья, различные молекулярная масса, гидроксильное число и степень разветвления) при сочетании с полиизоцианат-аддуктами можно получать покрытия, отвечающие широкому диапазону требований. Прежде всего удастся достичь оптимального сочетания твердости и эластичности. При использовании алифатических и циклоалифатических полиизоцианат-аддуктов в пигментированных составах получают покрытия с хорошей атмосферостойкостью. Для непигментированных покрытий этого можно достичь, применяя полиэфиры с небольшим содержанием ароматических звеньев.

Материалы, содержащие насыщенные полиэфиры, наиболее предпочтительны для окрашивания и лакирования древесины, пластмасс, получения авторемонтных покрытий (грунтовок и шпатлевок) и покрытий по металлу для наружных работ. Из специальных полиэфиров для получения двухупаковочных полиуретановых материалов с высоким сухим остатком можно назвать аддукты из полиолов и  $\epsilon$ -капролактама.

Другая разновидность полиэфиров – смолы, получаемые путем присоединения этилен- и/или пропиленоксида к полиолам. Они дешевы и разнообразны, различаются по молекулярной массе и степени разветвления; при взаимодействии с полиизоцианат-аддуктами образуют крайне эластичные пленки. Имеется возможность получать системы с высоким сухим остатком. Однако покрытия на основе этих композиций неатмосферостойки. Материалы этого типа применяют прежде всего для окрашивания пластмасс.

*Алкидные смолы.* В качестве гидроксилсодержащих компонентов используют смолы, получаемые в основном из фталевой кислоты, триолов, тетролов, синтетических насыщенных жирных кислот, а также кислот растительных масел (линолевая, рицинолевая и др.). Лучшие результаты можно достичь при применении смол низкой и средней жирности с относительно высоким гидроксильным и низким кислотным числом. По сравнению с насыщенными полиэфирами алкидные смолы сшиваются полиизоцианатами не так эффективно, однако они более пигментоемки, лучше смачивают подложку и образуют покрытия с более высоким блеском. Их используют для получения высококачественных пигментированных антикоррозионных покрытий, эксплуатируемых в атмосферных условиях (транспорт, другие промышленные изделия и объекты, ремонтное окрашивание).

*Полиакрилаты* как основа полиуретановых лакокрасочных материалов представляют собой олигоэфиры акриловой и метакриловой кислот или их сополимеры с другими мономерами. При наличии в их составе значительного количества звеньев гидроксилалкил(мет)акрилатов они имеют сравнительно высокое гидроксильное число (120–140), а при малом количестве звеньев (мет)акриловой кислоты – относительно низкое кислотное число. Предпочтительно применяют олигоакрилаты с молекулярной массой 2000–4000, что обеспечивает получение материалов с максимально высоким сухим остатком. Полиакрилаты сшиваются полиизоцианат-аддуктами не так эффективно, как полиэфиры, однако при соответствующем составе можно получить материалы с высокой скоростью отверждения. Они образуют покрытия, стойкие к растворителям и химикатам.

При введении в цепь полиакрилатов небольшого количества ароматических звеньев можно получать полиуретановые покрытия с высокой атмосферостойкостью. Слабой стороной полиакрилатов является плохое смачивание поверхности.

Благодаря широкому спектру положительных свойств полиакрилаты предпочитают применять при изготовлении полиуретановых материалов (лаков и эмалей) для наружных работ, а также для окрашивания пластмасс, авторемонта и получения защитных прозрачных покрытий в автомобильной промышленности.

Ассортимент двухупаковочных полиуретановых материалов не исчерпывается перечисленными пленкообразователями. Возможны комбинации полиизоцианат-аддуктов с эпоксидными смолами, эпоксиэфирами, сополимерами винилхлорида, поливинилацетатом.

Гидроксилсодержащие пленкообразователи, предназначенные для отверждения полиизоцианатами, наряду с другими параметрами характеризуются гидроксильным числом и содержанием ОН-групп.

*Гидроксильное число* (ГЧ) показывает, сколько миллиграмм КОН эквивалентно ОН-группам, содержащимся в 1 г пленкообразователя.

*Содержание ОН-групп* ( $C_{\text{ОН}}$ , %), выраженное в процентах, характеризует массу ОН-групп в 100 г пленкообразователя.

Для их расчетов служат следующие уравнения:

$$\text{ГЧ} = \frac{n_{\text{ОН}} \cdot M_{\text{КОН}} \cdot 1000}{m_{\text{ОН}}}; \quad (2.4)$$

$$C_{\text{OH}} = \frac{n_{\text{OH}} \cdot M_{\text{OH}} \cdot 100}{m_{\text{OH}}}; \quad (2.5)$$

$$\Gamma\text{Ч} = C_{\text{OH}} \cdot 33,0, \quad (2.6)$$

где  $n_{\text{OH}}$  – число ОН-групп, моль;  $M_{\text{OH}}$  – молекулярная масса ОН-группы, г/моль (17,0 г/моль);  $M_{\text{КОН}}$  – молекулярная масса КОН, г/моль (56,1 г/моль);  $m_{\text{OH}}$  – масса ОН-пленкообразователя, г.

**Катализаторы и ускорители отверждения.** Скорость реакции уретанообразования при применении алифатических и циклоалифатических полиизоцианатов при комнатной температуре относительно мала. Для ускорения взаимодействия применяют катализаторы:

1) электрофильные соединения (льюисовские кислоты): соли металлов (олова, цинка, циркония, висмута) и длинноцепных органических кислот (этилгексановой, лауриновой), которые усиливают электрофильность изоцианатных групп;

2) нуклеофильные соединения (льюисовские основания): третичные амины, особенно эффективным является триэтилендиамин (или диазобисциклооктан), которые увеличивают нуклеофильность гидроксильных групп.

Оба типа катализаторов можно комбинировать, что приводит к синергетическому эффекту. Введение катализаторов сокращает время гелеобразования готовых к нанесению полиуретановых материалов. Катализаторы следует дозировать очень точно, так как увеличение их количества ухудшает атмосферостойкость и термостабильность покрытий. Рекомендуется добавлять 0,02–1,0% солей металлов и 0,01–0,05% аминов от массы исходного лака или эмали.

**Расчет соотношения компонентов в полиуретановой композиции.** Так как отверждение гидроксилсодержащих пленкообразователей с полиизоцианатами протекает почти всегда по одному механизму, можно рассчитать требуемое соотношение компонентов в полиуретановой композиции. Для этого необходимо использовать стехиометрический эквивалент:

$$n_{\text{NCO}} = n_{\text{OH}}. \quad (2.7)$$

Если подставить из формул (2.4) и (2.5), то получим соотношение (2.8):

$$\frac{m_{\text{OH}}}{m_{\text{NCO}}} = \frac{C_{\text{NCO}}}{\Gamma\text{Ч}} \cdot 13,36. \quad (2.8)$$



Из уравнения (2.8) следует, что для смеси акриловой смолы с ГЧ = 140 с триммером ГМДИ ( $C_{\text{NCO}} = 22\%$ ) требуемое соотношение составит:  $(22 / 140) \cdot 13,36 = 2,1 / 1$ .

**Изоцианатное число (ИЧ)** – количество изоцианат-аддукта (г), необходимое для стехиометрического взаимодействия со 100 г гидроксилсодержащего пленкообразователя:

$$\text{ИЧ} = \frac{\text{ГЧ}}{C_{\text{NCO}}} \cdot 7,49; \quad (2.9)$$

$$\text{ИЧ} = \frac{C_{\text{OH}}}{C_{\text{NCO}}} \cdot 247,1. \quad (2.10)$$

$\text{ИЧ} = 140 / 22 \cdot 7,49 = 47,7$  г, т. е. для стехиометрического отверждения 100 г акриловой смолы потребуется 47,7 полиизоцианат-аддукта.

Допускается небольшое отклонение от стехиометрического соотношения функциональных групп. Экспериментально установлено, что изменение соотношения полиизоцианат-аддукта и гидроксилсодержащего пленкообразователя в интервале (0,9–1,15) : 1,0 не приводит к значительному изменению свойств покрытий. Если использовать меньшее количество полиизоцианат-аддукта (неполное сшивание), то получают более эластичную, адгезионно прочную, но менее химически стойкую пленку. Избыток полиизоцианат-аддукта приводит к формированию твердых покрытий, стойких к действию растворителей. Следует иметь в виду реакции избыточных изоцианатных групп с влагой воздуха.

### ***Составление рецептов полиуретановых лакокрасочных материалов***

#### **ЗАДАЧА № 2.3**

Рассчитать рецептуру лакокрасочного состава с ароматическим отвердителем толуилنديзоцианат-аддуктом (ТДИ-аддуктом).

*Исходные данные:* пленкообразователь (акриловая смола) – 60%-ный раствор в ксилоле (ГЧ = 80,  $C_{\text{OH}} = 2,4\%$ ); отвердитель (ТДИ-аддукт) – 67%-ный раствор в смеси 1-метоксипропилацетата и ксилола (1 : 2) ( $C_{\text{NCO}} = 17,3\%$ ); степень пигментирования – 1,2 : 1; массовая доля нелетучих веществ – 62%; пигментная часть состоит из диоксида титана и наполнителя в соотношении 2,5 : 1;



Таблица 2.5

**Примерная рецептура полиуретановой композиции**

Компонент	Рецептура 1, % (г)	Рецептура 1 на сухое вещество, % (г)
Акриловая смола (60%)	35,0	21,0
ТДИ-аддукт (67%)	10,7	7,2
Диоксид титана	24,1	24,1
Сульфат бария	9,7	9,7
Смесь растворителей	20,5	–
<i>Итого</i>	100,0	62,0

Рассчитаем ОКП<sub>1</sub> для рецептуры 1:

$$\text{ОКП}_1 = \frac{\frac{24,1}{4,1} + \frac{9,7}{4,5}}{\frac{24,1}{4,1} + \frac{9,7}{4,5} + \frac{21,0 + 7,2}{1,2}} \cdot 100 = 25,5\%.$$

3. Обычно приводят состав полиуретановых материалов отдельно для каждой упаковки – основы (компонент *A*) и отвердителя (компонент *B*). Поэтому необходимо пересчитать рецептуру без ТДИ-аддукта и привести ее к 100% (табл. 2.6).

Таблица 2.6

**Рецептура для основы полиуретановой композиции (компонент *A*)**

Компонент	Рецептура 1 без отвердителя, % (г)	Рецептура 2, % (г)	Рецептура 2 на сухое вещество, % (г)
Акриловая смола (60%)	35,0	39,2	23,5
Диоксид титана	24,1	27,0	27,0
Сульфат бария	9,7	10,9	10,9
Смесь растворителей	20,5	22,9	–
<i>Итого</i>	89,3	100,0	61,4

4. Рассчитаем количество ТДИ-аддукта, необходимое для отверждения 39,2 г 60%-ной акриловой смолы (23,5 г 100%-ной акриловой смолы) с учетом того, что для отверждения 100 г акриловой смолы (100%) необходимо 34,6 г ТДИ-аддукта (100%).

Следовательно, количество ТДИ-аддукта (100%) составляет  $23,5 \cdot 34,6 / 100 = 8,1$  г или 12,1 г ТДИ-аддукта (67%) – компонент *B*.

5. Рассчитаем ОКП<sub>2</sub> для рецептуры 2:

$$\text{ОКП}_2 = \frac{\frac{27,0}{4,1} + \frac{10,9}{4,5}}{\frac{27,0}{4,1} + \frac{10,9}{4,5} + \frac{23,5 + 8,1}{1,2}} \cdot 100 = 25,5\%.$$

**2.1.3.2. Эпоксидные лакокрасочные материалы.** Эпоксидные покрытия отличаются высокой твердостью, абразивной и химической стойкостью и превосходной адгезией к разным подложкам. Предпочтительной областью применения этих покрытий является антикоррозионная защита металлов. Главный их недостаток – пониженная атмосферостойкость, обусловленная строением ароматических диановых эпоксидных смол.

Двухупаковочные эпоксидные лакокрасочные материалы состоят из основы (эпоксидная смола, пигменты, добавки, растворитель) и отвердителя (полиамины или их производные и при необходимости растворитель), которые смешивают непосредственно перед нанесением. В отличие от полиуретановых материалов в эпоксидных составах отвердитель также может содержать пигменты. Обычно двухупаковочные эпоксидные материалы отверждаются за счет реакции полиприсоединения при комнатной температуре.

**Эпоксидные смолы.** Чаще всего применяют диановые эпоксидные смолы, получаемые взаимодействием бисфенола А (дифенилолпропана) с эпихлоргидрином. В зависимости от условий проведения реакции и мольного соотношения компонентов можно получать эпоксидные смолы разной молекулярной массы (рис. 2.6).

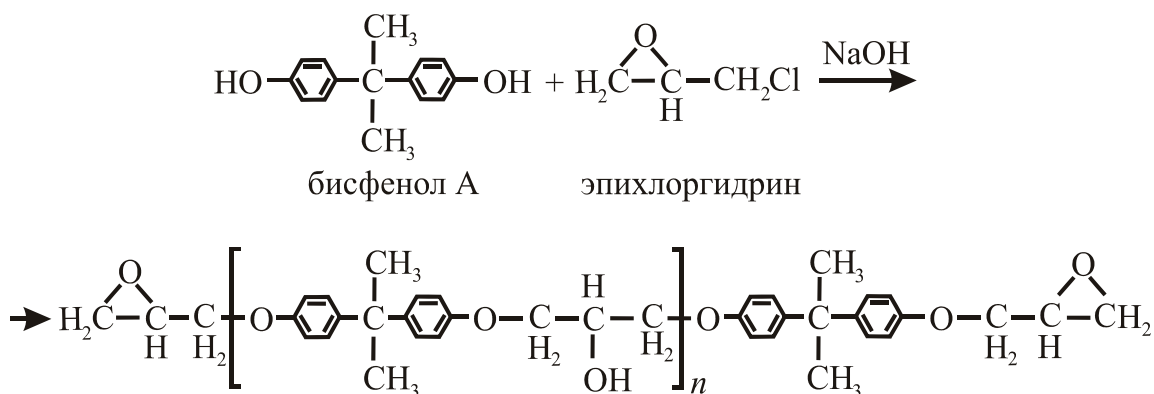


Рис. 2.6. Реакция получения эпоксидных смол на основе бисфенола А

Эпоксидные смолы характеризуются следующими показателями:

1) *эпоксидная эквивалентная масса* показывает, сколько граммов эпоксидной смолы эквивалентны одной эпоксидной группе. Высокое значение эпоксидной эквивалентной массы означает низкое содержание эпоксидных групп;

2) *эпоксидное число (ЭЧ)* характеризует число грамм-эквивалентов эпоксидных групп в 100 г эпоксидной смолы;

3) *гидроксильная эквивалентная масса* показывает, сколько граммов эпоксидной смолы эквивалентны одной гидроксильной группе;

4) *гидроксильное число (ГЧ)* характеризует число грамм-эквивалентов гидроксильных групп в 100 г эпоксидной смолы.

Эпоксидные смолы в зависимости от величины молекулярной массы применяют в различных лакокрасочных материалах: низкомолекулярные (350–600) используются в жидких композициях, не содержащих растворитель. Твердые смолы (350–3500) входят в составы двухупаковочных красок, содержащих растворитель. Твердые смолы (1000–2000) – для порошковых красок.

**Отвердители.** В двухупаковочных композициях применяют в основном аминифункциональные отвердители. Их смешивают с основой (эпоксидной смолой) непосредственно перед применением. Отверждение происходит за счет присоединения аминифункционального отвердителя к оксирановым группам эпоксидной смолы (рис. 2.7).

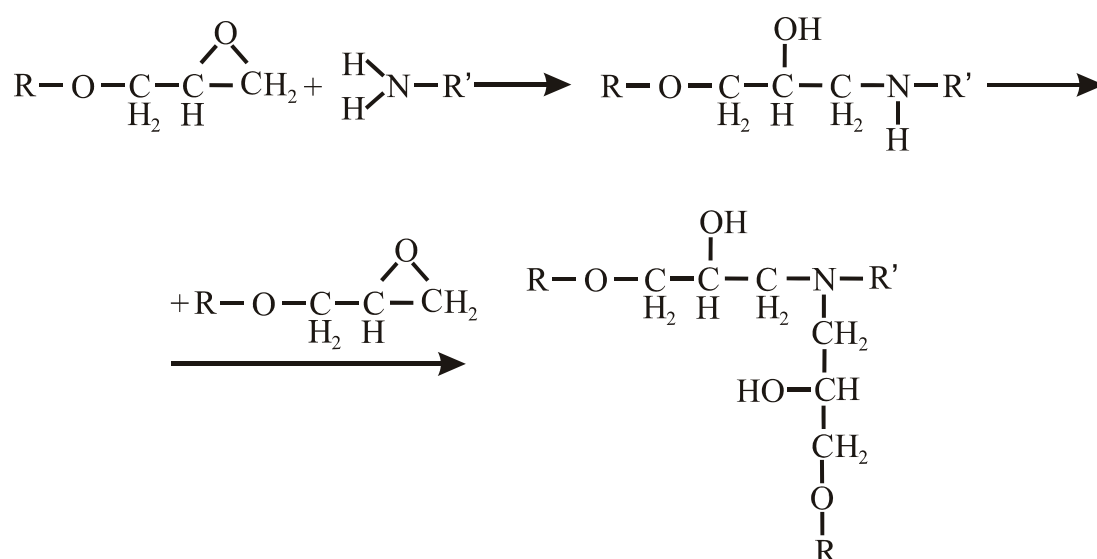


Рис. 2.7. Реакции отверждения эпоксидных смол

Из-за стерических факторов первичные амины более активны, чем вторичные (третичные амины совсем не вступают в реакцию). Поэтому начальная стадия реакции отверждения протекает быстрее, чем завершающая.

Аминофункциональные отвердители характеризуются *аминной эквивалентной массой* (NH-экв. масса) – это количество аминного отвердителя (г), содержащего 1 моль активного водорода.

Для превращения 100 ч. (по массе) эпоксидной смолы стехиометрическое количество аминного отвердителя ( $m_{\text{отв}}$ ) можно рассчитать следующим образом:

$$m_{\text{отв}} = \text{ЭЧ} \cdot \text{NH-экв. масса} . \quad (2.11)$$

Рассчитанное по этой формуле стехиометрическое количество аминофункционального отвердителя не всегда оптимально. Как правило, на практике берут 10–20%-ный избыток отвердителя по отношению к расчетному. Это ускоряет отверждение и придает лакокрасочному покрытию лучшие свойства.

*Алифатические полиамины* (рис. 2.8) – низковязкие вещества с высокой реакционной способностью по отношению к эпоксидным смолам, что уменьшает жизнеспособность составов на их основе. Недостаток низкомолекулярных алифатических полиаминов – неприятный запах и растворимость в воде. Их взаимодействие с диоксидом углерода и влагой воздуха приводит к образованию аминокарбонатов, что вызывает помутнение образующегося покрытия при высокой влажности воздуха и ухудшение фактуры его поверхности. Этих проблем можно избежать при использовании аддуктов полиаминов с эпоксидной смолой.

*Циклоалифатические амины* (рис. 2.8) из-за стерического фактора менее реакционноспособны, чем алифатические. Ароматические амины применяют в исключительных случаях, так как они канцерогенны.

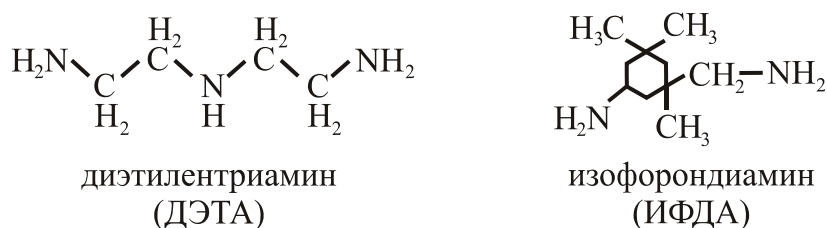


Рис. 2.8. Примеры алифатического и ациклического аминов

**Растворители.** При составлении рецептур двухупаковочных эпоксидных лакокрасочных материалов необходимо тщательно выбрать растворители. При этом особое внимание следует уделить не только таким свойствам, как растекание и скорость отверждения, но и жизнеспособности составов, химической стойкости покрытий. Стойкость покрытий в воде и кислотах резко ухудшается при применении высококипящих водорастворимых растворителей (например, диацетоновый спирт, бутилгликоль), так как в их присутствии может происходить набухание и удержание влаги. Жизнеспособность составов может быть увеличена за счет использования кетонов, которые с отвердителями могут образовывать аминокфункциональные аддукты, и, наоборот, быть сокращена при добавлении спиртов.

В составе смесевых растворителей для эпоксидных смол желательно присутствие активных компонентов, таких как метоксипропанол, метоксипропилацетат и метоксиизобутилкетон, и неактивных – ксилола и *n*-бутанола. Следует обратить внимание на то, что, несмотря на частичную растворимость эпоксидной смолы в ксилоле, она не может неограниченно разбавляться ксилолом. В двухупаковочные эпоксидные составы необходимо добавлять некоторое количество спиртов, например *n*-бутанола или метоксипропанола, для улучшения совместимости с аминными отвердителями.

Сложные эфиры и кетоны не следует добавлять к аминным отвердителям, так как в процессе хранения могут протекать химические реакции. Следует также иметь в виду, что некоторые металлические пигменты способны вступать в химические реакции с отвердителями, поэтому их вводят только в основу.

### **Составление рецептур двухупаковочных эпоксидных лакокрасочных материалов**

#### **ЗАДАЧА № 2.4**

В табл. 2.7 представлена рецептура основы эпоксидной антикоррозионной грунтовки (компонент А). Рассчитайте необходимое количество отвердителя, степень пигментирования смешанного двухупаковочного состава, ОКП, массовую долю нелетучих веществ.

*Исходные данные:* пленкообразователь (эпоксидная смола) – 75%-ный раствор в ксилоле ( $\text{ЭЧ} = 0,155$ ); отвердитель (полиаминоамид на основе димерных жирных кислот) – 70%-ный раствор в ксилоле

(NH-экв. масса = 340); состав пигментной части: красный железоксидный пигмент (плотность – 5,0 г/см<sup>3</sup>), фосфат цинка (плотность – 3,3 г/см<sup>3</sup>), черный шпат (плотность – 4,3 г/см<sup>3</sup>), тальк (плотность – 2,7 г/см<sup>3</sup>); плотность отвержденного эпоксидного полимера – 1,2 г/см<sup>3</sup>.

Таблица 2.7

**Рецептура компонента А двухупаковочной эпоксидной грунтовки**

Компонент	Рецептура, % (г)
Эпоксидная смола (75%)	28,0
Красный железоксидный пигмент	14,2
Фосфат цинка	14,2
Черный шпат	9,5
Тальк	9,5
Метилизобутилкетон	8,0
Ксилол	13,0
n-Бутанол	3,6
<i>Итого</i>	100,0

*Решение:*

1. Рассчитаем количество отвердителя.

Для превращения 100 ч. эпоксидной смолы стехиометрическое количество аминного отвердителя можно рассчитать следующим образом:

$$m_{\text{отв}} = \text{ЭЧ} \cdot \text{NH-экв. масса} = 0,155 \cdot 340 = 52,7 \text{ г.}$$

В табл. 2.7 масса эпоксидной смолы 28 г, отвердителя для этого количества необходимо  $52,7 \cdot 28,0 / 100,0 = 14,8$  г.

2. Рассчитаем степень пигментирования:

$$C_{\text{т пигм}} = \frac{14,2 + 14,2 + 9,5 + 9,5}{28 \cdot 0,75 + 14,8 \cdot 0,7} = \frac{1,5}{1};$$

$$\text{ОКП} = \frac{\frac{14,2}{3,3} + \frac{14,2}{5,0} + \frac{9,5}{4,3} + \frac{9,5}{2,7}}{\frac{14,2}{3,3} + \frac{14,2}{5,0} + \frac{9,5}{4,3} + \frac{9,5}{2,7} + \frac{28,0 \cdot 0,75 + 14,8 \cdot 0,7}{1,2}} \cdot 100 = 32,9\%;$$

$$\text{СО} = 28,0 \cdot 0,75 + 14,2 + 14,2 + 9,5 + 9,5 = 68,4\%.$$

Массовую долю нелетучих веществ рассчитываем только для компонента А, т. к. эпоксидная грунтовка смешивается только перед нанесением.



## ЗАДАЧА № 2.5

Разработать рецептуру эмали на основе эпоксидной смолы и полиаминоамида или полиаминоамидоаддукта в качестве отвердителя.

*Исходные данные:* пленкообразователь (эпоксидная смола) – 75%-ный раствор в ксилоле (ЭЧ = 0,155 (раствора смолы) или 0,205 (100%-ной смолы)); отвердитель (полиаминоамид) – 60%-ный раствор в смеси ксилола и метоксипропанола (NH-экв. масса отвердителя – 790 (раствора) или 474 (100%-ного)); степень пигментирования (смешанного двухупаковочного состава) должна составлять 0,75 : 1; содержание нелетучих веществ в каждом составе – 60%. Пигментная часть состоит только из диоксида титана (плотность – 4,1 г/см<sup>3</sup>). Состав должен производиться в одну стадию диспергирования.

*Решение:*

1. Рассчитываем необходимое количество аминного отвердителя для стехиометрической реакции со 100 ч. эпоксидной смолы:

$$m_{\text{отв}} = \text{ЭЧ} \cdot \text{NH-экв. масса} = 0,205 \cdot 474 = 97,2 \text{ г.}$$

2. Рассчитаем рецептуру эмали (рис. 2.9) и сведем в табл. 2.8.

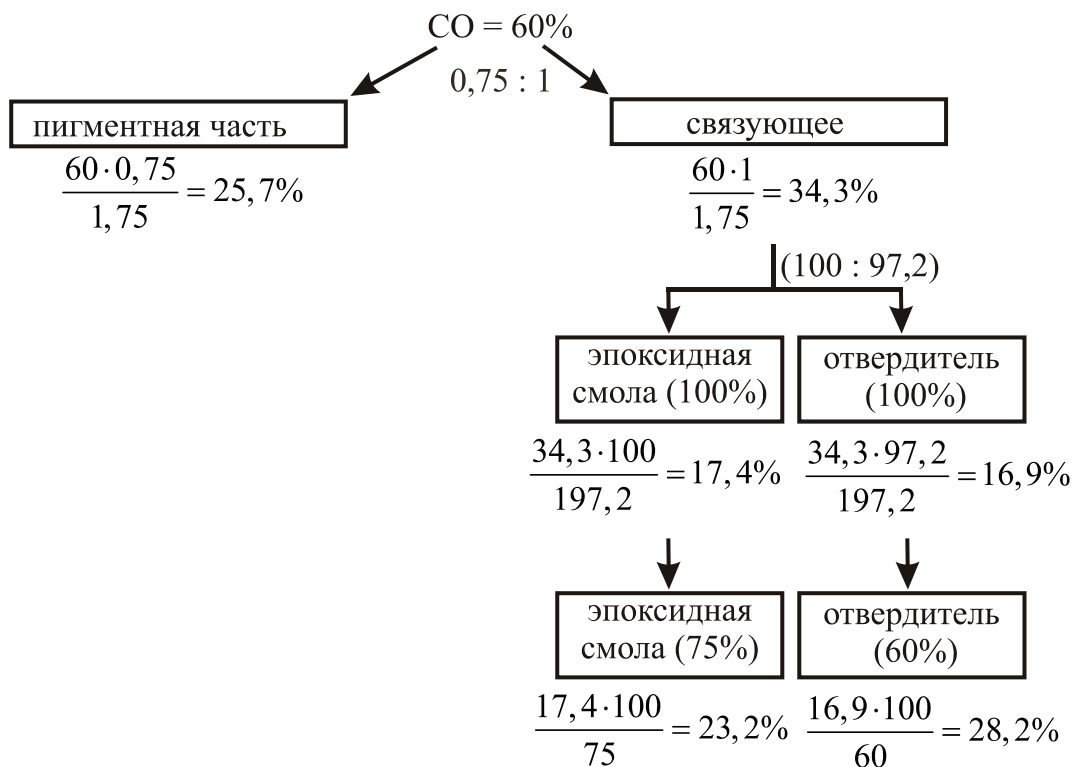


Рис. 2.9. Разработка рецептуры эпоксидной эмали

Таблица 2.8

**Расчетная рецептура эмали (суммарная) с отвердителем полиаминоамидом**

Компонент	Рецептура 1, % (г)	Рецептура 1 на сухое вещество, % (г)
Эпоксидная смола (75%)	23,2	17,4
Полиаминоамид (60%)	28,2	16,9
Диоксид титана	25,7	25,7
Растворитель	22,9	–
<i>Итого</i>	100,0	60,0

Рассчитаем ОКП<sub>1</sub> для рецептуры 1:

$$\text{ОКП}_1 = \frac{\frac{25,7}{4,1}}{\frac{25,7}{4,1} + \frac{23,2 \cdot 0,75 + 28,2 \cdot 0,6}{1,2}} \cdot 100 = 18,0\%.$$

3. Обычно приводят состав двухупаковочных материалов отдельно для каждой упаковки – основы (компонент *A*) и отвердителя (компонент *B*). Поэтому необходимо пересчитать рецептуру без отвердителя полиаминоамида и привести ее к 100% (табл. 2.9).

Таблица 2.9

**Рецептура для основы полиуретановой композиции (компонент *A*)**

Компонент	Рецептура 1 без отвердителя, % (г)	Рецептура 2, % (г)	Рецептура 2 на сухое вещество, % (г)
Эпоксидная смола (75%)	23,2	32,3	24,2
Диоксид титана	25,7	35,8	35,8
Растворитель	22,9	31,9	–
<i>Итого</i>	71,8	100,0	60,0

4. Рассчитаем количество полиаминоамида, необходимое для отверждения 32,3 г 75%-ной эпоксидной смолы (24,2 г 100%-ной эпоксидной смолы) с учетом того, что для отверждения 100 г 100%-ной эпоксидной смолы необходимо 97,2 г полиаминоамида (100%).

Следовательно, количество полиаминоамида (100%) –  $24,2 \cdot 97,2 / 100 = 23,5$  г или 39,2 г 67%-ного полиаминоамида – компонент *B*.

5. Рассчитаем ОКП<sub>2</sub> для рецептуры 2:

$$\text{ОКП}_2 = \frac{\frac{35,8}{4,1} + \frac{4,1}{24,2 + 23,5}}{1,2} \cdot 100 = 18,0\%.$$

Показано, что значения ОКП равны для рецептуры 1 и рецептуры 2, это подтверждает правильность использованной методики разработки рецептур.

## 2.2. Лакокрасочные материалы горячей сушки

Под лакокрасочными материалами горячей сушки понимают составы, формирующие покрытия при повышенных температурах. Это прежде всего материалы промышленного применения.

Они удобны для использования в массовом и серийном производствах. Температура сушки (отверждения) для разных лакокрасочных материалов и требований производства, как правило, находится в интервале 80–250°C, а продолжительность составляет 1–90 мин. Этими материалами окрашивают преимущественно изделия, изготавливаемые из термостойких материалов, главным образом металлов.

Покрытия горячей сушки формируются в результате химических превращений отдельных компонентов материала или последовательно физических (удаление растворителя или воды) и химических (отверждение пленкообразователя) процессов. Отличительная особенность лакокрасочных материалов этого типа – наличие в них нескольких (минимум двух) взаимодействующих друг с другом компонентов. Существуют, однако, и однокомпонентные, так называемые *самоотверждаемые* составы, содержащие реакционноспособные группы в одной молекуле пленкообразователя.

Некоторые материалы горячей сушки могут формировать покрытия не только при нагревании, но и при комнатной температуре. Однако слишком малая скорость химических реакций при пониженных температурах, как правило, не позволяет применять их в серийном производстве.

Следует отметить, что горячая сушка не только способствует ускорению процесса получения покрытий, но и заметно улучшает их качество (адгезию, водостойкость и другие свойства). К материалам горячего отверждения относятся многие жидкие и практически все порошковые лакокрасочные материалы. В данном разделе речь пойдет только о жидких составах, порошковые будут рассмотрены ниже.

### 2.2.1. Материалы на основе аминосмол

Исходными компонентами для получения аминосмол являются в основном мочевина (диамид угольной кислоты), карбамат (эфир карбаминовой кислоты), меламин (триамид циануровой кислоты, 2,4,6-триаминотриазин) и др. (рис. 2.10).

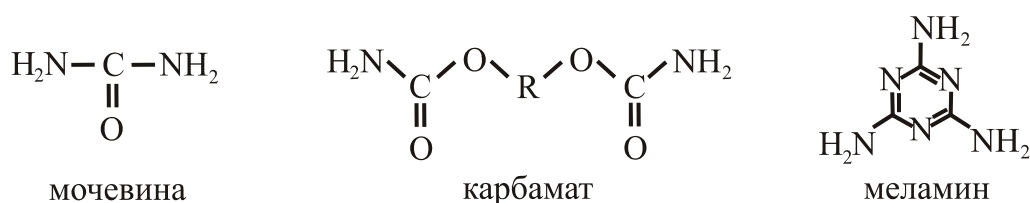


Рис. 2.10. Исходные компоненты для синтеза аминосмол

Водород у атомов азота, связанных с атомами углерода с двойной связью, является очень подвижным и может, как показано на рис. 2.11, сравнительно легко присоединять формальдегид с образованием метилола.

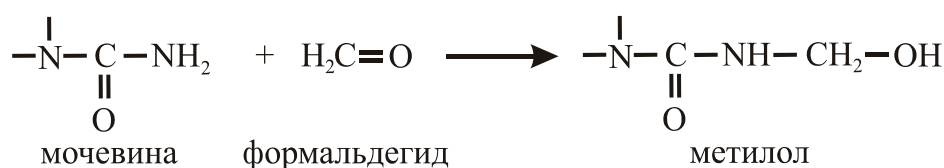


Рис. 2.11. Реакция образования метилола

Метилолы могут реагировать дальше, взаимодействуя с NH- и другими метилольными группами с отщеплением воды и образуя диметиленовые мостики, как показано на рис. 2.12.

Немодифицированные аминосмолы состоят из одной или нескольких молекул амидов, составляющих основную цепь. Они связаны между собой метиленовыми и диметиленэфирными мостиками и имеют свободные метилольные группы и остаточные



На состав аминосмол решающее влияние оказывают условия их получения, молярное соотношение компонентов (амид : формальдегид : моноспирт), катализ реакций присоединения и конденсации (основной или кислотный), температура и время синтеза. Аминосмолы практически всегда получают в водной фазе. При их производстве вода и образующиеся в процессе синтеза побочные продукты реакции отгоняются. Низкомолекулярные аминосмолы могут быть самостоятельным товарным продуктом или выпускаться в виде лакокрасочных материалов – растворов в спиртах (бутанол) или их смесях с ароматическими углеводородами с добавлением пигментов, наполнителей, модификаторов.

Промышленно выпускаются аминосмолы нескольких типов: мочевино- и меламиноформальдегидные, карбаматные и др.

**Мочевиноформальдегидные смолы.** Смолы, получаемые на основе мочевины, формальдегида и моноспирта (чаще всего, *n*-бутанола), наиболее дешевы и потому широко распространены. В сочетании с другими смолами (алкидными, полиэфирными, эпоксидными) они позволяют получать покрытия горячей сушки, твердые, стойкие к действию растворителей, перегреву, светостойкие, однако ограниченно эластичные и неатмосферостойкие. Эти смолы нашли применение для получения шпатлевок и грунтовок горячей сушки. В зависимости от состава смолы и композиции покрытия отверждают при температурах 140–180°C.

Отверждение происходит за счет реакций поликонденсации с участием метилольных групп, приводящих к образованию метиленовых и диметиленэфирных мостиков. При высоких температурах возможно отщепление формальдегида. Эти реакции катализируют обычные и блокированные кислоты. При добавлении больших количеств сильных кислот отверждение может происходить даже при комнатной температуре.

**Карбаматные смолы** (часто ошибочно называемые уретановыми) состоят из сложных эфиров карбаминовой кислоты и спиртов: *n*-бутанола, бутандиола-1,4 и др. Из-за свойств применяемого сырья для их получения эти смолы имеют исключительно гибкую подвижную цепь и образуют эластичные покрытия. Поэтому их используют как пластификаторы в лакокрасочных материалах естественной сушки. Карбаматные смолы отверждаются так же, как мочевиноформальдегидные, при этом образуют покрытия

с высокой эластичностью, но низкой стойкостью к действию растворителей. Другой недостаток покрытий – неудовлетворительная атмосферостойкость.

**Меламиноформальдегидные смолы** – это один из наиболее распространенных типов аминосмол, применяемых в производстве лакокрасочных материалов. Их получают поликонденсацией меламина с формальдегидом и последующей этерификацией моноспиртами, например метанолом, *n*-бутанолом, *изо*-бутанолом. В зависимости от строения и свойств их можно разделить на три большие группы:

- 1) низкомолекулярные, этерифицированные метанолом;
- 2) относительно низкомолекулярные, этерифицированные бутанолом с небольшим количеством свободных метилольных групп;
- 3) частично бутанолизированные смолы с разной молекулярной массой.

Наиболее известными в первой группе являются меламиноформальдегидные смолы, этерифицированные метанолом. Они отличаются «идеализированной» структурой, как показано на рис. 2.14 на примере гексаметоксиметилмеламиновых (ГМММ) смол.

ГМММ-смолы, как правило, являются водоразбавляемыми. Их поставляют в состоянии от жидкого до воскоподобного при 100%-ной концентрации. Так как реакция взаимодействия метилольных и гидроксильных групп протекает медленно, для их отверждения необходима достаточно высокая температура (180–200°C) или кислотные катализаторы, в качестве которых чаще используют сульфоновую кислоту, реже – эфиры фосфорной кислоты или ее соли с аминами. Наиболее часто применяют сочетание катализа и повышенных температур. Получаемые покрытия отличаются относительно высокой атмосферостойкостью, эластичностью и хорошей адгезией.

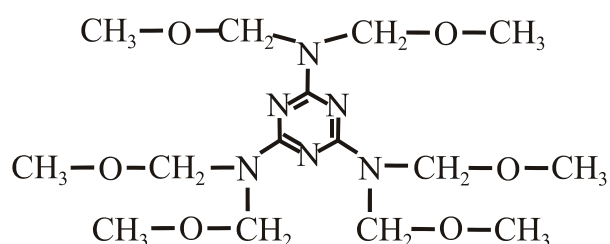


Рис. 2.14. Гексаметоксиметилмеламин

Несмотря на наличие в структуре ГМММ-смола шести реакционноспособных групп, в процессе отверждения эффективно участвуют лишь три функциональные группы.

Так как ГМММ-смолы являются низкомолекулярными (молекулярная масса составляет 390,4), они легко растворяются и позволяют получать лакокрасочные материалы с высоким сухим остатком. Но при этом необходимо учитывать влияние других компонентов состава. ГМММ-смолы применяют для производства лакокрасочных материалов горячей сушки, используемых в промышленности для окраски автомобилей, листовой стали.

Существуют низкомолекулярные меламиноформальдегидные смолы, этерифицированные бутанолом, которые применяют в лакокрасочных материалах кислотного отверждения, а также в сочетании с другими смолами, например алкидными, для изготовления автоэмалей. Реакционная способность и совместимость меламиноформальдегидных смол могут быть оптимизированы за счет сочетания различных этерифицирующих агентов, например метанола и бутанола, взятых в определенных соотношениях.

Вторая группа смол – относительно низкомолекулярные, высокоэтерифицированные, содержащие свободные NH-группы, значительно более реакционноспособные, чем высокометилолизированные, полностью замещенные (первый тип). При обычных условиях отверждения (120–160°C) они не требуют кислотных катализаторов, хотя в принципе не исключается их применение. Высокая реакционная способность этих смол связана с большой активностью NH-групп, ускоряющих отверждение двумя путями: за счет взаимодействия с соседними метилолэфирными группами в результате отщепления спирта и катализирующего влияния на реакцию метилольной группы, приводящую к образованию метилолэфирных мостиков.

Несмотря на то, что меламиноформальдегидные смолы этого типа имеют несколько меньшую молекулярную массу, чем смолы предыдущей группы, их сочетания с гидроксилсодержащими модификаторами при заданной рабочей вязкости материала имеют несколько меньшее содержание нелетучих веществ. Эти продукты поставляют, как правило, в виде спиртовых растворов (чаще всего в бутаноле) с массовой долей нелетучих веществ 70–90%. Вследствие низкой степени метилирования содержание формальдегида в торговой форме этих смол обычно незначительное; в процессе горячей



сушки отщепляется также меньшее количество формальдегида, чем в случае других типов меламиноформальдегидных смол.

Частично этерифицированные меламиноформальдегидные смолы со свободными метилольными группами (рис. 2.15) в зависимости от соотношения формальдегида и меламина, а также степени этерификации имеют различную молекулярную массу, но обычно более высокую, чем у меламиноформальдегидных смол других типов. Они также отличаются от последних вязкостью и реакционной способностью. Смолы этого типа отверждаются в результате взаимодействия метилольных и гидроксильных групп с образованием пространственных структур. Эти группы способны также реагировать с этерифицированными метилольными группами. При температуре отверждения 120–160°C применение кислотных катализаторов не требуется. Их можно использовать в составах, предназначенных для получения покрытий при температурах до 100°C, но активизация процесса отверждения достигается обычно введением кислотных катализаторов.

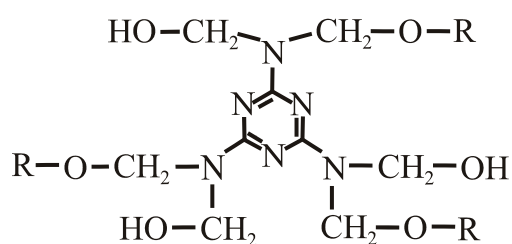


Рис. 2.15. Частично этерифицированная смола

Можно получать также высокомолекулярные аминные смолы, формирующие покрытия за счет физических процессов испарения растворителей. Смолы с высоким содержанием свободных метилольных групп, формирующие покрытия путем образования диметиленэфирных мостиков (самоотверждающиеся), образуют покрытия с низкой кислотостойкостью; кроме того, при нагревании в процессе отверждения они выделяют большее количество свободного формальдегида, что делает их неудобными при применении.

### 2.2.2. Сопутствующие компоненты аминосмол

Для получения лакокрасочных материалов аминосмолы используют преимущественно в сочетании с гидроксилсодержащими пленкообразователями, главным образом алкидными смолами,

насыщенными полиэфирами, полиакрилатами. Реже применяют эпоксидные смолы и некоторые виниловые полимеры.

**Алкидные смолы.** В сочетании с аминосмолами используют относительно низкомолекулярные типы алкидов с жирностью 25–50%, гидроксильным числом 50–150 мг КОН/г и кислотным числом 10–20 мг КОН/г. При горячей сушке гидроксильные группы алкидной смолы взаимодействуют с метилольными или метилолэфирными группами аминной смолы.

Для этих целей применяют главным образом невысыхающие алкидные смолы на основе насыщенных жирных кислот. Именно они обеспечивают получение алкидов, не изменяющих цвет покрытий. Модификация аминосмол алкидами удобна по ряду причин: их взаимной совместимости, растворимости в общих для обеих смол растворителях, хорошего смачивания подложки и пигментов. Она способствует высокому наполнению лакокрасочных материалов и хорошему блеску получаемых покрытий. Алкидные смолы этого типа растворимы в ароматических углеводородах и сложных эфирах, совместимы со спиртами, чаще всего их поставляют в виде растворов в ароматических углеводородах, но они могут также содержать небольшие количества спиртов, сложных эфиров или эфиров гликолей.

Покрытия, полученные из смесей алкидной и аминосмол, обладают достаточно высокой твердостью и эластичностью. Они устойчивы к действию растворителей, а при использовании меламиноформальдегидной смолы проявляют высокую атмосферостойкость. Из материалов горячей сушки по показателям химической стойкости и атмосферостойкости с ними могут конкурировать лишь полиуретановые материалы.

Алкидные смолы на основе кислот касторового и соевого масел в сочетании с мочевиноформальдегидными смолами часто используют для получения грунтовок горячей сушки.

Такие материалы обладают рядом ценных эксплуатационных свойств: высокой стойкостью к действию растворителей, твердостью и абразивостойкостью, а также в зависимости от выбранной жирной кислоты – хорошей смачиваемостью подложки и, наконец, удовлетворительной эластичностью.

Сочетание алкидных смол, модифицированных насыщенными жирными кислотами, с меламиноформальдегидными смолами составляет основу автомобильных материалов для получения

классических глянцевых покрытий горячей сушки. Эмали отличаются хорошей растекаемостью, высокой наполняемостью пигментами, стабильностью цвета и высоким блеском покрытий. Для достижения таких свойств выбирают алкидные смолы, содержащие длинноцепные жирные кислоты. Однако в данном случае возможно снижение стойкости покрытий к пожелтению, особенно при перегреве.

Для материалов горячей сушки на основе алкидных и меламиноформальдегидных смол, отверждающихся при невысоких температурах (до 80°C), оправдано применение алкидных смол, модифицированных жирными кислотами касторового масла. Это позволяет получить покрытия с хорошей химической стойкостью даже при низких температурах сушки.

**Насыщенные полиэфиры.** В большинстве случаев применяют полиэфиры с относительно низкой молекулярной массой, гидроксильным числом 80–150 мг КОН/г, кислотным числом 5–25 мг КОН/г. Их комбинации с аминосмолами обеспечивают при горячей сушке получение покрытий с высокой твердостью и эластичностью. Такие смеси используют при получении шпатлевок, лаков для защиты жестяной тары, а также для окрашивания пластмасс. Сочетания насыщенных полиэфиров и меламиноформальдегидных смол также широко применяют для получения эмалей горячей сушки. Покрытия на их основе обладают достаточно высокой атмосферостойкостью, что, однако, зависит от строения полиэфира. Присутствие ароматических звеньев, например изофталевой кислоты, снижает атмосферостойкость покрытий, а алифатические и циклоалифатические звенья, напротив, способствуют ее увеличению.

**Акриловые смолы.** Применяют смолы, содержащие как гидроксильные, так и карбоксильные группы, получаемые путем взаимодействия акриловой и метакриловой кислот и их эфиров и последующей этерификации моноспиртами или моноэфирами диолов. Смолы могут также содержать другие мономеры, легко вступающие в реакции сополимеризации, например стирол. Этот мономер способствует повышению твердости и блеска покрытий, однако снижает атмосферостойкость покрытий горячей сушки.

Акриловые смолы различаются по молекулярной массе и молекулярно-массовому распределению, гидроксильному числу, типу гидроксильных групп, кислотному числу и мономерному составу. Последний играет наиболее важную роль, так как определяет растворимость смолы, ее реакционную способность и, соответственно,

твердость, эластичность и эксплуатационные свойства покрытий. Акриловые смолы, содержащие мономеры с короткими сложноэфирными цепями (высокая температура стеклования), образуют пленки с высокой твердостью, но имеют худшую растворимость и совместимость с аминсмолами. Смолы с длинными боковыми цепями (низкая температура стеклования) обладают хорошей растворимостью и совместимостью: они образуют пленки с высокой эластичностью. Смолы с высоким содержанием эфиров метакриловой кислоты образуют более вязкие растворы, а получаемые на их основе покрытия имеют большую твердость и жесткость.

Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение существенно влияют на вязкость и тем самым на содержание нелетучих веществ в лакокрасочном материале. Количество гидроксильных групп (первичных или вторичных) определяет реакционную способность акриловых смол и оказывает каталитическое воздействие на реакцию с аминсмолами. Аминсмолы в сочетании с акриловыми смолами быстрее отверждаются и образуют покрытия с хорошей механической прочностью, химической и атмосферостойкостью. Такие сочетания смол предпочтительны в производстве лакокрасочных материалов горячей сушки, применяемых в автомобильной промышленности.

Все вышеописанные смолы (алкидные, полиэфирные и акриловые) из-за наличия реакционноспособных групп в разных сочетаниях с аминсмолами позволяют существенно варьировать свойства покрытий.

Алкидные смолы обеспечивают лучшее смачивание пигментов и подложки, улучшают растекание, повышают степень наполнения составов и блеск покрытий. Предпочтительное их применение – получение пигментированных материалов горячей сушки, главным образом для атмосферостойких покрытий. Комбинации аминсмола с алкидами с низким содержанием жирных кислот с длинными цепями применяют для изготовления грунтовок горячей сушки.

Смеси полиэфиров с аминсмолами обеспечивают хорошее сочетание твердости, эластичности и химической стойкости получаемых покрытий. Их применяют для изготовления грунтовок горячей сушки, образующих покрытия с высокой механической стойкостью, а также лаков по жести и эмалей для окраски металлических емкостей и других промышленных изделий и объектов.

Акриловые смолы обеспечивают аминосолам повышенную скорость отверждения, а также получение покрытий с высокой адгезией, хорошей атмосферо- и химической стойкостью. В Европе их используют для изготовления широкого ассортимента лакокрасочных материалов горячей сушки промышленного назначения, прежде всего эмалей для окраски автомобилей.

### 2.2.3. Реакции отверждения и их катализ

Отверждение лакокрасочных материалов, содержащих комбинации гидроксилсодержащих модификаторов (алкидных смол, насыщенных полиэфиров, акриловых смол) с аминосолами, происходит в основном за счет реакций имеющих в них функциональных групп. Наряду с этим возможно также самоотверждение этих компонентов.

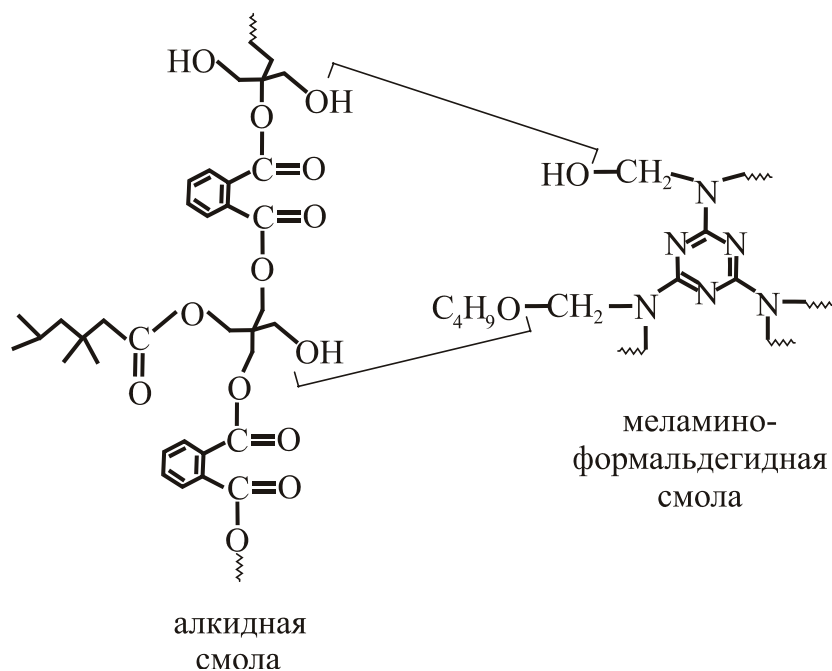


Рис. 2.16. Взаимное отверждение алкидной и меламиноформальдегидной смол

Реакции взаимного отверждения (рис. 2.16) являются результатом взаимодействия свободных метилольных групп и этерифицированных метилольных групп аминосола с гидроксильными группами модификатора. При этом отщепляется вода или участвовавший в этерификации спирт. Реакция ускоряется в результате катализирующего воздействия азота амидных групп.

Процесс самоотверждения, как видно из рис. 2.17, является продолжением роста молекулярной цепи. В данном случае свободные NH-группы реагируют с метилольными группами с отщеплением воды и образованием метиленовых мостиков, а также с метилолэфирными группами с отщеплением спирта и образованием метиленовых мостиков. Метилольные группы, реагируя друг с другом, приводят к образованию диметиленовых мостиков. И, наконец, взаимодействие этерифицированных метилольных групп с оставшимися свободными метилольными группами приводит к образованию диметиленэфирных групп. При высоких температурах или под влиянием сильных катализаторов в результате реакции диметиленэфирных групп с метилольными может происходить отщепление формальдегида, что приводит к образованию сшитых продуктов.

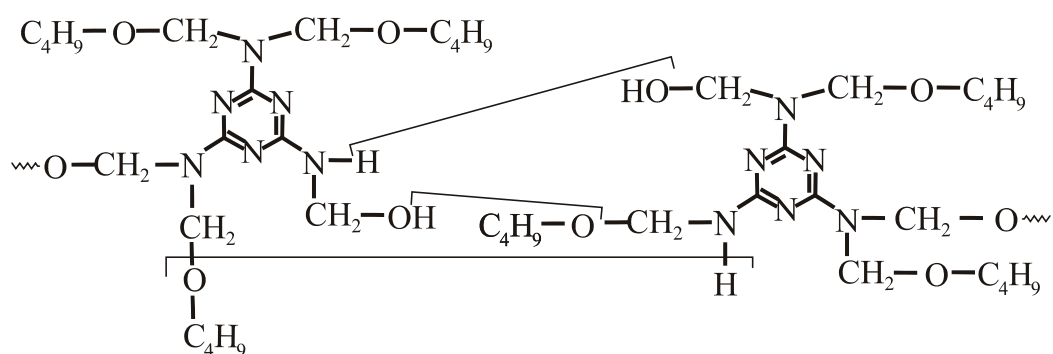


Рис. 2.17. Схема самоотверждения меламиноформальдегидной смолы

Надлежащий выбор аминосмол с определенной реакционной способностью и соответствующих режимов их отверждения позволяет получать требуемую степень сшивки. Важно, чтобы лакокрасочные материалы обладали высокой стабильностью при хранении в нормальных условиях, которая обеспечивается за счет того, что моноспирты и эфиры гликолей, используемые в составе композиций в качестве растворителей, конкурируют с функциональными группами пленкообразователей и мешают их взаимодействию.

Характер реакций, протекающих при отверждении аминосмол, во многом определяет свойства получаемых покрытий. Взаимное отверждение смол приводит к получению эластичных химически и атмосферостойких покрытий. Самоотверждение увеличивает твердость и стойкость пленок к действию растворителей. Важно, что, влияя на процесс формирования покрытий, можно получать покрытия с требуемыми свойствами.

Первому процессу благоприятствует введение модификаторов с высоким гидроксильным числом и активными гидроксильными группами. При этом желательно применение умеренно реакционноспособной аминсмола. Аналогично влияют низкие температуры и незначительные добавки катализатора.

Самоотверждению благоприятствует использование модифицирующих смол с низким гидроксильным числом и ограниченной реакционной способностью. Этому же способствует применение активных аминсмол и катализаторов, а также высокие температуры отверждения. Из-за многообразия протекающих реакций не представляется возможным выполнить стехиометрические расчеты. Из опыта, однако, известно, что соотношение компонентов в реакционной смеси существенно влияет на свойства покрытий. Это наглядно проиллюстрировано на примере меламиноалкидных покрытий (рис. 2.18).

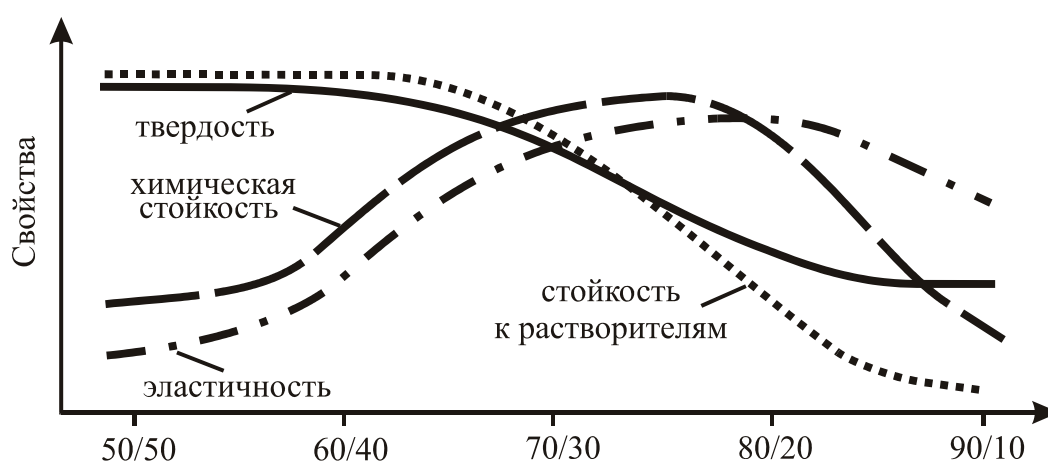


Рис. 2.18. Зависимость свойств пленок на основе меламиноалкидных смол от соотношения компонентов

Оптимальным является состав, содержащий 65–75% алкидной смолы и 25–35% меламиноформальдегидной смолы. При увеличении доли меламиноформальдегидной смолы возрастают твердость и стойкость покрытий к растворителям, но уменьшаются эластичность, химическая и атмосферостойкость. При увеличении содержания алкидной смолы эластичность несколько возрастает, но одновременно ухудшаются многие другие свойства (снижается степень отверждения).

Отверждение аминсмол существенно ускоряется под влиянием протонов (кислотный катализ). Протоны поляризуют метилольные

и метилолэфирные группы, поэтому покрытия можно отверждать при более низких температурах. Так, если высокомолекулярные меламиновые смолы эффективно взаимодействуют с гидроксил-функциональными пленкообразователями при температурах выше 180°C, то применение кислотных катализаторов позволяет снизить температуру отверждения до 120–140°C.

Катализирующий эффект, как правило, приписывают карбоксильным группам модифицирующих смол. Нередко их присутствия в системах вполне достаточно для осуществления отверждения без применения катализаторов.

При необходимости в качестве катализатора применяют различные кислоты, растворимые в органических растворителях и совместимые с пленкообразователями. Образование протонов в органических растворах происходит подобно диссоциации солей в водных растворах. В зависимости от требуемых параметров отверждения и применяемой системы выбирают тип и количество кислотного катализатора. Сильные кислоты при высоких концентрациях могут ухудшить стабильность композиции при хранении. Однако при необходимости использования низкотемпературной сушки, например для получения ремонтных покрытий, не следует пренебрегать их применением, несмотря на ограниченную жизнеспособность композиций.

Кислотные катализаторы остаются в лакокрасочном покрытии и, как любые гидрофильные соединения, снижают их влагостойкость, причем это влияние больше проявляется в самосшиваемых меламиновых смолах, чем во взаимносшиваемых. При этом ухудшаются эластичность и атмосферостойкость покрытий. Кислотные катализаторы, применяемые в ремонтных лакокрасочных материалах, могут также снижать адгезию покрытий.

В качестве катализаторов используют следующие кислоты (в порядке уменьшения их силы):

- 1) *n*-толуолсульфокислота;
- 2) додецилбензолсульфокислота;
- 3) динонилнафталиндисульфокислота;
- 4) динонилнафталинсульфокислота;
- 5) фосфорная кислота;
- 6) фенилфосфорная кислота;
- 7) бутилфосфорная кислота;
- 8) дибутилфосфорная кислота;
- 9) малеиновая кислота;
- 10) монобутиловый эфир малеиновой кислоты.



Для улучшения стабильности при хранении органо- и водораствляемых составов, содержащих достаточно сильные кислотные катализаторы (сульфоновые или фосфорные кислоты), применяют так называемые «блокированные» катализаторы. «Блокирование» основано на нейтрализации кислот аминами, т. е. применении образующихся солей аминов. В качестве аминов используют диметиламиноэтанол, триэтиламин, диизопропиламин и др.

При нормальной температуре в нейтрализованных кислотах содержится мало протонов, поэтому отсутствует каталитическое воздействие на реакции аминсоединения. При нагревании соли аминов разлагаются, амин испаряется, а высвобождающаяся кислота начинает оказывать каталитическое действие. Время и температура разложения солей аминов определяют не только начало протекания реакций отверждения, но в значительной мере и кинетику процесса. Существуют также другие «блокированные» кислоты, например  $\beta$ -гидроксиэфир на основе кислоты и монооксида, распадающийся при достаточно высоких температурах.

### *Составление рецептур лакокрасочных материалов горячей сушки*

#### **ЗАДАЧА № 2.6**

В табл. 2.10 представлена рецептура эмали горячей сушки. Рассчитать степень пигментирования и ОКП.

Таблица 2.10

#### **Рецептура автомобильной эмали белого цвета для глянцевых покрытий**

Компонент	Рецептура, % (г)	Рецептура на сухое вещество, % (г)
Тощая алкидная смола (70%)	43,4	30,4
Частично этерифицированная меламиновая смола (70%)	14,5	10,2
Диоксид титана (рутил)	32,4	32,4
Диспергирующая добавка	0,4	—
Бутилгликоль	4,1	—
Терпеновый углеводород	4,0	—
Модифицированное силиконовое масло (1%)	1,2	—
<i>Итого</i>	100,0	73,0

*Исходные данные:* в рецептуре применяется сочетание тощей гидроксилсодержащей алкидной смолы, модифицированной насыщенными жирными кислотами (плотность – 1,2 г/см<sup>3</sup>), с бутанолизированной меламиноформальдегидной смолой (плотность – 1,5 г/см<sup>3</sup>), содержащей реакционноспособные метилольные группы. Диспергирование диоксида титана (плотность – 4,1 г/см<sup>3</sup>) облегчается введением небольшого количества диспергирующей добавки. Для регулирования растекания применяют модифицированное силиконовое масло. В качестве растворителей используют комбинацию полярных и неполярных растворителей средней молекулярной массы.

*Решение:* рассчитаем степень пигментирования и ОКП:

$$C_{T_{\text{пигм}}} = \frac{32,4}{30,4 + 10,2} = \frac{0,8}{1};$$

$$\text{ОКП} = \frac{\frac{32,4}{4,1}}{\frac{32,4}{4,1} + \frac{30,4}{1,2} + \frac{10,2}{1,5}} \cdot 100 = 19,6\%.$$

Водоразбавляемые лакокрасочные материалы находят все большее применение в строительстве, промышленности и быту. Это обусловлено прежде всего экологическими (снижение эмиссии органических растворителей) и экономическими (вода дешевле и доступнее, чем органические растворители) причинами.

Замена органических растворителей водой вызывает ряд трудностей, так как вода обладает совершенно иными физическими и химическими свойствами по сравнению с органическими растворителями. Кроме того, преобладающее число известных пленкообразователей нерастворимо в воде, и лишь небольшое число растворимых пленкообразователей образует в воде прозрачные (истинные, или молекулярные) растворы. Большинство водных растворов пленкообразователей являются в различной степени мутными. В результате проявления гидрофобных свойств при растворении образуются ассоциаты или вторичные дисперсии. Один и тот же пленкообразователь в зависимости от химической структуры, типа заместителя или рН среды может находиться в виде молекулярного раствора, в ассоциированном виде, в состоянии коллоидного раствора или вторичной дисперсии.

Все виды указанных систем в той или иной мере используют для получения водоразбавляемых лакокрасочных материалов. Наибольшее применение получили водные дисперсии полимеров и олигомеров. Это многофазные системы, в которых одна из фаз (дисперсная) состоит из макроскопических твердых или жидких частиц пленкообразователей, пигментов и других компонентов, другая (дисперсионная среда) – из жидких, не совместимых с ними веществ, главным образом воды и растворенных в ней других летучих компонентов.

Еще несколько десятилетий назад на рынке были только водно-дисперсионные краски, изготавливаемые из латексов синтетических полимеров (бутадиен-стирольный, полимеры и сополимеры винилацетата, акриловые сополимеры и др.), формирующие покрытия

за счет физических процессов в естественных условиях. В настоящее время ассортимент водно-дисперсионных красок существенно расширился. Появились материалы на основе искусственных латексов: алкидные, карбамидо- и фенолоформальдегидные, эпоксидные, полиуретановые и другие холодной и горячей сушки, отверждаемые не только физически, но и химическим путем. Эти материалы существенно потеснили органорастворимые составы: они получили широкое признание не только в строительстве, но и в промышленности для антикоррозионной защиты металлических изделий и объектов.

### 3.1. Материалы, формирующие покрытия в результате физических процессов

Основой этих материалов служат латексы синтетических полимеров. По эксплуатационным характеристикам покрытий наилучшими являются латексы акрилового и стирол-акрилового типов. Они и получили наибольшее распространение во всех странах. Массовая доля пленкообразователя (полимера) в промышленных продуктах составляет 5–70%.

Другой важный компонент водно-дисперсионных красок – пигменты и наполнители. В зависимости от их природы, стоимости и объемной концентрации получают покрытия с разной фактурой поверхности, блеском, различного назначения (для внутреннего или наружного применения) (табл. 3.1).

Таблица 3.1

#### Внешний вид покрытий и назначение составов с различным значением ОКП

Наименование	Материал	ОКП, %	Массовая доля пленкообразователя, %
Низкопигментированные составы			
Внешний вид покрытий	Глянцевые	10–15	70–65
	Полуглянцевые	15–30	65–38
	Шелковисто-матовые	30–40	38–33
Высокопигментированные составы (краски)			
Назначение	Для наружных работ	40–60	33–21
	Для внутренних работ (стандартный вариант)	60–80	21–10
	Для внутренних работ (удешевленный вариант)	80–90	10–5

Водно-дисперсионные составы, как правило, содержат много компонентов. Кроме пленкообразователя и пигментов, в них присутствуют многочисленные добавки, обеспечивающие стабилизацию, консервацию, регулирующие пенообразование составов, улучшающие пленкообразование и свойства покрытий.

В табл. 3.2 указан перечень компонентов, входящих в состав типовых водно-дисперсионных красок.

Таблица 3.2

**Компоненты водно-дисперсионных красок**

Назначение компонента	Природа компонента
Дисперсионная среда	Вода
Пленкообразователь	Полимер, олигомер
Пигмент	Диоксид титана
Наполнитель	Мел
Реологические добавки	Полимеры, эфиры целлюлозы, неорганические силикаты
Диспергаторы	Полиакрилаты, полифосфаты
Пеногасители	Углеводородные и силиконовые добавки
Консервирующие агенты	Фунгициды, биоциды
Коалесценты	Труднолетучие органические растворители
Стабилизаторы pH	Аммиак, гидроксид натрия и др.
Коррозионно-активные добавки для металлических подложек	Ингибиторы коррозии

При изготовлении водно-дисперсионных красок диспергируют только диоксид титана (рутил) и наполнители; краски других цветов получают путем колерования белых красок колеровочными пастами (концентратами пигментов).

Формирование покрытий на основе водно-дисперсионных красок, в отличие покрытий из органорастворимых материалов, подчиняется другим закономерностям. При испарении воды полимерные частицы сначала уплотняются до образования упаковки шаров (рис. 3.1), а затем круглые полимерные частицы под влиянием капиллярного давления жидкости деформируются до ромбических додекаэдров, которые в результате диффузии молекул пленкообразователя постепенно теряют границу раздела (коалесцируют).

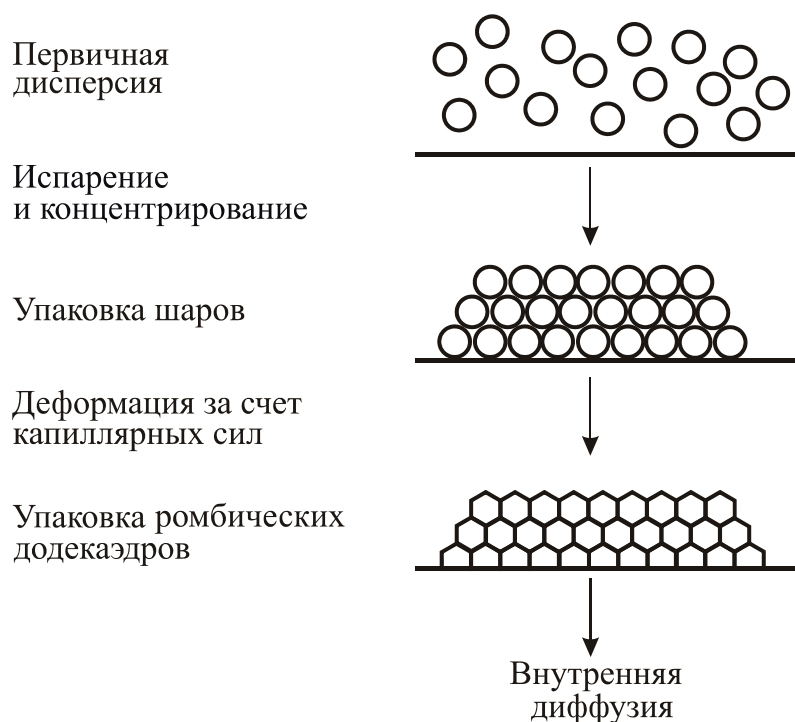


Рис. 3.1. Процесс пленкообразования водных дисперсий

Водные дисперсии термодинамически нестабильны, при формировании пленки система необратимо переходит в термодинамически устойчивое состояние. При этом образуются несшитые термопластичные покрытия, набухающие в растворителях.

Коалесценция частиц при формировании пленки из водных полимерных дисперсий происходит лишь при температурах, превышающих минимальную температуру пленкообразования (МТП), ниже которой полимер находится в стеклообразном состоянии и не способен образовывать пленку. МТП полимерных дисперсий, как правило, составляет от  $-5$  до  $+25^{\circ}\text{C}$ . Для водных дисперсий, применяемых в составе красок промышленного назначения, МТП значительно выше. Низкое значение МТП указывает на эластичность полимера; такие дисперсии формируют покрытия с пониженными прочностными свойствами. Дисперсии, у которых температура стеклования полимера выше комнатной, условно называют некоалесцирующими. Такие дисперсии требуют внешней пластификации (например, введения фталатов) или добавления вспомогательных веществ – коалесцентов (труднолетучих органических растворителей). В присутствии пластификаторов процесс образования пленки нередко может проходить без добавления коалесцентов.

К веществам, способствующим пленкообразованию, предъявляются следующие требования:

- 1) обеспечивать растворение или набухание полимерных частиц;
- 2) не влиять на стабильность полимерной дисперсии;
- 3) иметь низкую растворимость в воде;
- 4) быстро испаряться из пленки после ее формирования;
- 5) отсутствие запаха;
- 6) безопасность для окружающей среды.

Границу между веществами, способствующими растворению, и веществами, благоприятствующими пленкообразованию, можно провести лишь условно (табл. 3.3). Например, бутилгликоль может вести себя как вещество, способствующее и растворению, и пленкообразованию одновременно.

Таблица 3.3

**Соединения, способствующие формированию покрытий**

Вещество	Скорость испарения (для диэтилового эфира – 1)	Растворимость в воде, % (по массе)
<i><b>Вещества, способствующие пленкообразованию</b></i>		
Тексанол (рис. 3.2)	5000	0,05
Бутилглицоляцетат (БГА)	137	1,5
Бутилдиглицоляцетат (БДГА)	>3000	6,5
<i><b>Вещества, способствующие растворению</b></i>		
Бутилгликоль	119	Неограниченная
Бутилдиглицоль (БДГ)	1200	То же
<i><b>Средство для удержания воды</b></i>		
1,2-Пропиленгликоль	1000	Неограниченная

1,2-Пропиленгликоль не является веществом, способствующим пленкообразованию и растворению полимера. В водно-дисперсионных красках часто используется как средство для удержания воды, его присутствие удлиняет время формирования покрытия.

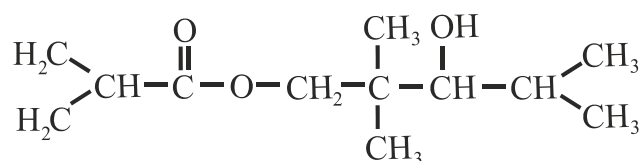


Рис. 3.2. Тексанол  
(2,2,4-триметил-1,3-пентадиол-1-изобутират)

Веществом, способствующим пленкообразованию, может служить даже нерастворимый в воде обычный бензин, применяемый самостоятельно или в сочетании с другими растворителями (например, смесь 1 : 1 с тексанолом).

Следует учитывать возможное влияние этих добавок на вязкость составов из-за набухания полимерных частиц, взаимодействия с реологическими добавками.

### 3.1.1. Краски на основе полиакриловых дисперсий

Большинство водно-дисперсионных составов образует матовые или полуматовые покрытия. Это связано с дисперсионным состоянием материала и в некоторой степени с проявлением тиксотропных свойств. В настоящее время задача получения глянцевых покрытий во многом решена.

Блеск покрытий на основе водно-дисперсионных составов определяется главным образом тремя факторами:

- 1) содержание пигмента (ОКП < 20%);
- 2) размер частиц полимерной дисперсии (< 0,1 мкм);
- 3) использование специальных реологических добавок (загустителей), не ухудшающих растекание и не вызывающих структурообразование композиций, как это наблюдается в случае силикатов (например, гидрофобно-модифицированных этиленоксидуретанов).

При получении таких составов сначала проводят диспергирование пигментов, а затем в пигментную пасту вводят полимерную дисперсию; в противном случае существует риск коагуляции композиции за счет больших усилий сдвига при диспергировании.

*Водно-дисперсионная краска для покрытий с повышенным блеском.* В табл. 3.4 представлена рецептура краски для внутренних работ, образующая покрытия с повышенным блеском и состоящая из следующих компонентов:

- диспергатор на основе полиакрилата натрия (45%);
- антивспенивающий агент на основе углеводов и гидрофобной пирогенной кремниевой кислоты (100%);
- регуляторы рН – аммиак и АМР-90 (2-амино-2-метил-1-пропанол);
- средство для удержания воды – пропиленгликоль;
- загуститель – гидрофобно-модифицированный этиленоксидуретан, ассоциативно действующая реологическая добавка (40%);



- пленкообразователь – стирол-акриловая дисперсия (47%, размер частиц ~ 0,12 мкм, МТП ~ 11°C);
- коалесценты – бутилгликоль и метоксибутанол;
- загуститель – гидрофобно-модифицированная анионорастворимая (набухаемая) эмульсия, ассоциативно действующая реологическая добавка (30%, рН = 3,0).

Таблица 3.4

**Рецептура низконаполненной белой краски для глянцевых покрытий**

Компонент	Рецептура, % (г)	Состав для диспергирования, % (г)	Постановка на «тип», % (г)
Вода	12,8	12,8	–
Диспергатор	0,8	0,8	–
Пеногаситель	0,2	0,2	–
Консервирующий агент	0,2	0,2	–
АМР-90	0,2	0,2	–
Пропиленгликоль	4,0	4,0	–
Загуститель	2,5	2,5	–
Аммиак	0,3	0,3	–
Диоксид титана (рутил)	21,0	21,0	–
Дисперсия (47%)	53,0	–	53,0
Бутилгликоль	2,0	–	2,0
Метоксибутанол	2,0	–	2,0
Загуститель HASE	1,0	–	1,0
<i>Итого</i>	100,0	42,0	58,0

$$C_{T_{\text{пигм}}} = \frac{21,0}{53,0 \cdot 0,47} = \frac{0,8}{1};$$

$$\text{ОКП} = \frac{\frac{21,0}{4,1}}{\frac{21,0}{4,1} + \frac{53,0 \cdot 0,47}{1,2}} \cdot 100 = 19,8\%.$$

*Водно-дисперсионные краски для внутренних работ.* Относительно дешевые водно-дисперсионные краски для отделки внутренних помещений имеют ОКП > КОКП, что дает возможность получать пористые («дышащие») покрытия. Капиллярное водопоглощение в данном случае может быть относительно высоким, но для внутренних помещений это не играет большой роли.

При составлении рецептур этих красок важным фактором является выбор состава пигментной части. Наряду с диоксидом титана в качестве белого пигмента краски могут содержать большое количество дешевых наполнителей, что существенно влияет на их цену. Это обычно бесцветные неорганические вещества. Показатели преломления различных компонентов лакокрасочных материалов представлены в табл. 3.5.

Как правило, соотношение диоксид титана : наполнитель составляет 10 : 90 для водно-дисперсионных красок для внутренних работ (выше КОКП) и 40 : 60 для высококачественных водно-дисперсионных красок для наружных работ.

Таблица 3.5

**Показатели преломления компонентов лакокрасочных материалов**

Компонент	Показатель преломления
Пленкообразователи (в сухом виде)	1,47–1,68
Наполнители	1,55–1,64
<i><b>Белые пигменты</b></i>	
Оксид цинка	2,00
Сульфид цинка	2,34
Оксид циркония	2,40
Алмаз (для сравнения)	2,42
Диоксид титана (анатаз)	2,55
Диоксид титана (рутил)	2,70
<i><b>Прочие</b></i>	
Вакуум	1,0000
Воздух	1,0003
Вода	1,3300

Важной особенностью высоконаполненных водно-дисперсионных красок является различие в размерах частиц белого пигмента и наполнителя, что обеспечивает более высокую плотность укладки частиц в пленке. В табл. 3.6 приведена типовая рецептура высоконаполненной водно-дисперсионной краски для внутренних работ, состоящая из следующих компонентов:

- диспергатор на основе полифосфата или поликарбосилата;
- загустители – метилгидроксиэтилцеллюлоза и гидрофобно-модифицированный этиленоксидуретан;
- регулятор pH – 25%-ный раствор гидроксида натрия;
- коалесцент – *n*-бутиловый эфир пропиленгликоля;
- пигмент – диоксид титана (плотность – 4,1 г/см<sup>3</sup>);

– наполнители – кальцит (плотность – 2,7 г/см<sup>3</sup>), мел и карбонат кальция (плотность – 2,7 г/см<sup>3</sup>), тальк (плотность – 2,8 г/см<sup>3</sup>);  
 – дисперсия в виде сополимера этилена с винилацетатом (53%, плотность пленки – 1,2 г/см<sup>3</sup>).

Таблица 3.6

**Рецептура высоконаполненной дисперсионной краски для внутренних работ**

Компонент	Рецептура, % (г)	Рецептура на сухое вещество, % (г)
Вода обессоленная	26,9	–
Диспергатор	0,7	–
Загуститель	0,2	–
Загуститель целлюлозный	0,3	–
Пеногаситель	0,1	–
NaOH (25%-ный раствор)	0,1	–
<i>n</i> -Бутиловый эфир пропиленгликоля	0,5	–
Консервирующий агент	0,2	–
Диоксид титана (рутил)	5,7	5,7
Кальцит	29,7	29,7
Мел	12,5	12,5
Карбонат кальция	8,0	8,0
Тальк	9,1	9,1
Дисперсия (53%)	6,0	3,2
<i>Итого</i>	100,0	68,2

Рассчитаем основные характеристики краски без учета добавок:

$$C_{T_{\text{пигм}}} = \frac{5,7 + 29,0 + 12,0 + 8,0 + 9,0}{6,0 \cdot 0,53} = \frac{20,4}{1};$$

$$\text{ОКП} = \frac{\frac{5,7}{4,1} + \frac{29,7}{2,7} + \frac{12,5}{2,7} + \frac{8,0}{2,7} + \frac{9,1}{2,8}}{\frac{5,7}{4,1} + \frac{29,7}{2,7} + \frac{12,5}{2,7} + \frac{8,0}{2,7} + \frac{9,1}{2,8} + \frac{6,0 \cdot 0,53}{1,2}} \cdot 100 = 89,8\%.$$

Соотношение диоксид титана : наполнитель = 5,7 : 59,3 = 8,8 : 91,2.

Столь низкая доля диоксида титана характерна для большинства дешевых водно-дисперсионных красок, применяемых для внутренних работ.

Водно-дисперсионная краска для наружных работ (для окрашивания фасадов). Фасадные покрытия должны иметь высокую воздухо- и паропроницаемость (диффузию паров воды и воздуха), а также низкое водопоглощение. Поскольку вода адсорбируется и концентрируется прежде всего на гидрофильной поверхности подложек (штукатурка, бетон), для снижения адсорбции ее поверхность перед окрашиванием «импрегнируют» – обрабатывают гидрофобизаторами, которые благодаря низкой вязкости капиллярно впитываются в поры подложки, придавая водоотталкивающие свойства и одновременно упрочняя их. Импрегнирующие средства для минеральных подложек часто называют «грунтом глубокого проникновения».

Из импрегнирующих гидрофобизирующих составов особое внимание следует обратить на водные силиконовые эмульсии, которые с экологической точки зрения имеют значительное преимущество перед обычными грунтовками. Как известно, в прошлом более 95% фасадов окрашивали грунтовками, содержащими растворители.

В табл. 3.7 представлена рецептура качественной и достаточно дорогой водно-дисперсионной краски для окрашивания фасадов с ОКП < КОКП, что позволяет на ее основе получать практически не содержащие пор покрытия с низким водопоглощением.

Таблица 3.7

**Рецептура водно-дисперсионной краски для наружных работ**

Компонент	Рецептура, % (г)	Рецептура на сухое вещество, % (г)
Вода	13,7	–
Диспергатор	0,6	–
Аммиак (конц.)	0,2	–
Консервирующий агент	0,3	–
Загуститель	6,6	–
Пеногаситель	0,4	–
Бензин	0,3	–
Бутилдигликоль	1,2	–
Пропиленгликоль	1,2	–
Диоксид титана (рутил)	15,5	15,5
Кальцит	17,5	17,5
Тальк	5,5	5,5
Дисперсия (50%)	37,0	18,5
<i>Итого</i>	100,0	57,0

В состав входят следующие компоненты:

– диспергатор на основе комбинации полиакрилата и полифосфата;

– загуститель – гидроксипропилцеллюлоза и гидрофобно-модифицированный этиленоксидуретан (2%-ный водный раствор);

– пеногаситель на основе углеводорода и гидрофобной пирогенной кремниевой кислоты;

– пигмент – диоксид титана (плотность – 4,1 г/см<sup>3</sup>);

– наполнители – кальцит и тальк (плотность – 2,7 и 2,8 г/см<sup>3</sup> соответственно);

– акриловая дисперсия (50%, плотность пленки – 1,2 г/см<sup>3</sup>).

Рассчитаем основные характеристики краски без учета добавок:

$$C_{T_{\text{пигм}}} = \frac{15,0 + 17,0 + 5,5}{37,0 \cdot 0,5} = \frac{2,1}{1};$$

$$\text{ОКП} = \frac{\frac{15,5}{4,1} + \frac{17,5}{2,7} + \frac{5,5}{2,8}}{\frac{15,5}{4,1} + \frac{17,5}{2,7} + \frac{2,5}{2,8} + \frac{37,0 \cdot 0,5}{1,2}} \cdot 100 = 43,6\%.$$

Соотношение диоксид титана : наполнитель = 15,5 : 23,0 = 40 : 60.

### 3.1.2. Краски на основе силиконовых смол

Для получения силиконовых красок в качестве основы берут обычную полимерную дисперсию, к ней добавляют эмульсию силиконовой смолы в качестве дополнительного пленкообразователя и гидрофобизирующего агента одновременно. Состав смеси может быть различным. К сожалению, на рынке имеются лакокрасочные материалы с низким содержанием достаточно дорогой силиконовой смолы, поэтому более правильным названием этой группы материалов было бы «полимерсиликоновые» или «водно-дисперсионные краски, модифицированные силиконами».

Каждый из компонентов этих составов имеет свои достоинства и недостатки:

– полимерные дисперсии превосходят силиконовые эмульсии по наполняемости пигментами;

– присутствие силиконовой смолы сохраняет воздухо-, паропроницаемость покрытий и одновременно обеспечивает низкое

капиллярное водопоглощение, повышенную водостойкость, в том числе устойчивость к косым дождям.

При разработке состава силиконовых красок необходимо учитывать два основных фактора:

1) степень наполнения: чем больше значение ОКП превышает КОКП, тем более пористое покрытие образуется и тем выше его паропроницаемость и капиллярное водопоглощение (большая паропроницаемость – положительный фактор, высокое капиллярное водопоглощение оценивается негативно);

2) соотношение полимерной дисперсии и силиконовой эмульсии в краске: чем выше содержание эмульсии силиконовой смолы, тем ниже капиллярное водопоглощение (положительный фактор), но тем дороже материал.

В табл. 3.8 представлена примерная рецептура краски на основе силиконовых смол, предназначенной для окрашивания фасадов зданий.

Таблица 3.8

**Рецептура краски на основе силиконовых смол для защиты фасадов**

Компонент	Рецептура, % (г)	Рецептура на сухое вещество, % (г)
Вода	26,4	–
Реологическая добавка	0,3	–
Пеногаситель	0,2	–
Консервирующий агент	0,15	–
Диспергатор	0,45	–
АМР-90	0,1	–
Загуститель	0,7	–
Диоксид титана (рутил)	12,5	12,5
Силикат алюминия (0,035 мкм)	2,0	2,0
Осажденный СаСО <sub>3</sub> (0,3 мкм)	10,0	10,0
Кальцит (2,7 мкм)	10,0	10,0
Кальцит (7 мкм)	15,0	15,0
Слюда (27 мкм)	3,0	3,0
Эмульсия силиконовой смолы (50%)	7,2	3,6
Дисперсия полимерная (50%)	12,0	6,0
<i>Итого</i>	100,0	62,1

В состав краски входят следующие компоненты:

– диспергатор в виде комбинации полифосфата и аммоний-полиакрилата;

- коалесцент – тексанол;
- силиконовая эмульсия (50%, вода : ксилол = 4 : 1);
- стирол-акриловая водная дисперсия в воде (50%);
- загуститель – гидрофобно-модифицированный этиленоксидуретан.
- пигмент – диоксид титана (плотность – 4,1 г/см<sup>3</sup>);
- наполнители – силикат алюминия (плотность – 2,1 г/см<sup>3</sup>), осажденный карбонат кальция (плотность – 2,7 г/см<sup>3</sup>), кальцит с размером частиц 2,7 и 7 мкм (плотность – 2,7 г/см<sup>3</sup>), слюда (плотность – 2,8 г/см<sup>3</sup>).

Пигментная часть состоит из компонентов (пигментов и наполнителей), сильно различающихся по величине частиц.

Рассчитаем основные характеристики краски без учета добавок:

$$C_{T_{\text{пигм}}} = \frac{12,5 + 2,0 + 10,0 + 15,0 + 3,0}{7,2 \cdot 0,5 + 12,0 \cdot 0,5} = \frac{52,5}{9,6} = \frac{5,5}{1};$$

$$\text{ОКП} = \frac{\left( \frac{12,5}{4,1} + \frac{2,0}{2,1} + \frac{10,0}{2,7} + \frac{10,0}{2,7} + \frac{15,0}{2,7} + \frac{3,0}{2,8} \right) \cdot 100}{\frac{12,5}{4,1} + \frac{2,0}{2,1} + \frac{10,0}{2,7} + \frac{10,0}{2,7} + \frac{15,0}{2,7} + \frac{3,0}{2,8} + \frac{(7,2 + 12,0) \cdot 0,5}{1,2}} = 70,9\%.$$

Соотношение диоксид титана : наполнитель = 12,50 : 40,00 = 24 : 76.

Соотношение (по сухому) дисперсия полимера : эмульсия силиконовой смолы = (7,2 · 0,5) : (12,0 · 0,5) = 0,6 : 1.

## 3.2. Материалы, химически отверждаемые в естественных условиях

### 3.2.1. Материалы, формирующие покрытия с участием кислорода воздуха

#### 3.2.1.1. Водоразбавляемые составы на основе алкидных смол.

Отверждение с участием кислорода воздуха свойственно в основном масляным пленкообразователям, содержащим значительное количество звеньев ненасыщенных жирных кислот. Важным классом пленкообразователей этого типа являются алкидные смолы. Поэтому неслучайно актуален вопрос о замене

органических растворителей в их составе на воду, т. е. разработка материалов водоразбавляемого типа.

При решении этой задачи возникает ряд проблем. Одна из них касается гидролиза пленкообразователей.

Водоразбавляемые алкидные смолы – анионостабилизированные пленкообразователи. В большинстве случаев они содержат большое количество карбоксильных групп, нейтрализованных аминами или аммиаком. Так как соединения, содержащие карбоксильные группы, являются слабыми кислотами, значения рН их водных растворов обычно составляют 7,5–8,2. Вследствие этого сложноэфирные группы алкидных смол способны легко гидролизироваться, и, таким образом, водные растворы пленкообразователей и лакокрасочные составы на их основе имеют ограниченный срок хранения.

Алкидные материалы, содержащие растворители, обычно получают на основе фталевого ангидрида. Однако, как показывает практика, именно эфиры *о*-фталевой кислоты особенно чувствительны к гидролизу из-за катализирующего влияния соседних карбоксильных групп. Это проявляется в наибольшей степени, если кислотные группы являются концевыми в молекуле алкидной смолы.

Наиболее простым химическим методом устранения или значительного снижения данного эффекта является введение в цепь алкида звеньев, устойчивых к гидролизу. Если, например, в качестве поликарбоновой кислоты вместо фталевого ангидрида применять изофталевою кислоту, то можно получить алкидные смолы, значительно более стабильные в водных растворах. Еще более стабильные при хранении продукты образуются при использовании тримеллитового ангидрида и этерификации двух его карбоксильных групп в процессе синтеза.

Хорошие результаты по стабилизации алкидных смол дает применение при их синтезе сульфоизофталеовой кислоты и ее солей. При этом для обеспечения их растворимости в воде путем нейтрализации требуется меньшее количество сульфогрупп, чем карбоксильных.

Гидролитическая устойчивость маслосодержащих пленкообразователей улучшается при частичной или полной замене фталевого ангидрида на малеиновый, особенно если при их получении используется не реакция поликонденсации, а диеновый синтез.

Легче решается проблема стабильности водоразбавляемых пленкообразователей, формирующих покрытия с участием кислорода



воздуха, если вместо алкидов применяют, например, карбоксилсодержащие полиуретаны или эпоксиэфиры. Определяющее влияние при этом оказывает тип жирной кислоты-модификатора.

Стабильность водных растворов можно улучшить за счет применения некоторых соразтворителей, например бутилгликоля. Его влияние объясняют тем, что благодаря своему строению он сильнее, чем вода, склонен сольватировать пленкообразователь. Образующиеся при этом коллоидальные частицы содержат меньше воды, и реакция омыления протекает менее активно.

Другой проблемой при использовании водоразбавляемых материалов химического отверждения является низкая скорость их отверждения. Для ускорения отверждения маслосодержащих пленкообразователей, как правило, применяют сиккативы. Но они хорошо растворяются в органических растворителях и не растворяются в воде. Предлагают различные пути решения этой задачи:

1) введение сиккативирующих металлов в молекулы пленкообразователя;

2) введение сиккативов в пигментную часть материалов перед диспергированием, в процессе которого они диффундируют в частицы пленкообразователя и действуют таким же образом, как и в органорастворимых составах;

3) использование сиккативирующих солей, способных к пленкообразованию. При этом чаще всего речь идет о комбинациях металлов (Co-Zn-Ba; Co-Zr-Ca), оптимизированных для водоразбавляемых композиций.

Средства, предотвращающие образование поверхностной пленки при хранении материала в водоразбавляемых окислительных системах, как правило, не используют, так как при применении кетоксимов может происходить их гидролитическое расщепление на кетон и гидроксилламин.

Для водоразбавляемых лакокрасочных систем, отверждаемых с участием кислорода воздуха, в качестве соразтворителей обычно используют бутилгликоль, метоксипропанол, этоксипропанол, бутоксипропанол и изобутанол. Для нейтрализации применяют 25%-ный водный раствор аммиака, диметилэтанолламин (ДМЭА), триэтиламин (ТЭА) и диметиламинометилпропанол (ДМАМП). Агентами розлива чаще всего служат специальные простые полиэферы, модифицированные силиконами, или карбоксилсодержащие акриловые олигомеры. При изготовлении

таких материалов необходимо использовать дистиллированную или обессоленную путем ионного обмена воду.

Водоразбавляемые алкидные смолы, как правило, позволяют получать стабильные дисперсии пигментов. Так как водные композиции склонны к структурообразованию, требуется регулировать их вязкость. Пигменты, проявляющие основные свойства, могут вступать в реакцию с карбоксильными группами пленкообразователя, что может привести к гелеобразованию. К пигментам, проявляющим кислотные свойства, необходимо добавлять нейтрализующие агенты.

На основе водоразбавляемых алкидных смол изготавливают различные лакокрасочные материалы, в первую очередь грунтовки, шпатлевки и эмали для наружных покрытий. Их применяют для защиты металлоконструкций в промышленности и строительстве. Эмиссия растворителей при их использовании по сравнению с составами, содержащими растворители, значительно ниже.

В табл. 3.9 представлена рецептура водоразбавляемой белой эмали для наружных покрытий.

Таблица 3.9

**Рецептура водоразбавляемой белой эмали для наружных покрытий**

Компонент	Рецептура, % (г)	Рецептура на сухое вещество, % (г)	Состав для диспер- гирования, % (г)	Постановка на «тип», % (г)
Водоразбавляемая алкидная смола (75%)	29,2	21,9	12,0	17,2
Триэтиламин	0,7	–	0,7	–
Бутилгликоль	1,1	–	1,1	–
Этоксипропанол	1,3	–	1,3	–
Обессоленная вода	40,7	–	10,6	30,1
Диоксид титана (рутил)	26,0	26,0	26,0	–
Кобальтовый сиккатив (8%)	0,1	–	0,1	–
Циркониевый сиккатив (10%)	0,2	–	0,2	–
Аммиак (25%)	0,5	–	–	0,5
Агент розлива	0,2	–	–	0,2
<i>Итого</i>	100,0	47,9	52,0	48,0

В качестве пленкообразователя в эмали используют тощую алкидную смолу с содержанием специальных жирных кислот 37%

(кислотное число 35–45 мг КОН/г). Подготовленная для диспергирования пигментная часть состоит из диоксида титана и предварительно нейтрализованной триэтиламиноом алкидной смолы, растворенной в обессоленной воде с добавлением бутилгликоля и этоксипропанола. В пигментную часть также вводят сиккатив. Смесь диспергируют в шаровой мельнице в течение 20 мин, после чего в нее вводят в качестве добавок ту же алкидную смолу, нейтрализованную аммиаком и разбавленную обессоленной водой, и агент розлива.

Рассчитаем основные характеристики краски без учета добавок:

$$C_{T_{\text{пигм}}} = \frac{26,0}{21,9} = \frac{1,2}{1};$$

$$\text{ОКП} = \frac{\frac{26,0}{4,1}}{\frac{26,0}{4,1} + \frac{21,9}{1,2}} \cdot 100 = 25,8\%.$$

Вязкость эмали составляет 80–90 с по ВЗ-4, рН 8,2–8,5.

В естественных условиях эмаль высыхает до степени 1 в течение 45 мин, до степени 3 – 4 ч и через 16 ч отверждается полностью.

**3.2.1.2. «Гибридные» системы.** Под водными «гибридными» системами понимают пигментированные лакокрасочные материалы, изготавливаемые на основе смесей водных полимерных дисперсий и водоразбавляемых алкидных пленкообразователей. Такое сочетание позволяет достичь оптимальных свойств материала, сохранив быстрое высыхание, присущее полимерным дисперсиям, и хорошее качество алкидных покрытий. Как правило, при этом не требуется введение в композицию сорастворителя.

Введение полимерной дисперсии в водоразбавляемую алкидную смолу не препятствует отверждению композиции за счет полимеризации. Пленкообразование при этом можно рассматривать как совокупный бинарный процесс физического и химического отверждения двух разнородных пленкообразователей. Пигменты благодаря хорошему смачиванию водоразбавляемым пленкообразователем эффективно встраиваются в состав матричной пленки. Важно, чтобы дисперсия полимера и раствор олигомерного пленкообразователя образовывали стабильную, однородную водоразбавляемую систему и при этом не происходила взаимная коагуляция.

Такие композиции, как правило, требуют введения пеногасителя.

Гибридные системы являются основой для получения многих быстровысыхающих лакокрасочных материалов: грунтовок, шпатлевок и красок наружного применения. Их используют в промышленности для получения антикоррозионных покрытий, а также в строительстве и в быту.

Рецептура гибридной водоразбавляемой красно-коричневой грунтовки промышленного назначения представлена в табл. 3.10. Грунтовка содержит водоразбавляемую алкидную смолу (КЧ = 35–45 мг КОН/г, 75%-ный раствор в разбавителе, плотность пленки – 1,2 г/см<sup>3</sup>) и дисперсию сополимера стирола с бутадиеном (50%-ная в деионизированной воде, плотность пленки – 1,2 г/см<sup>3</sup>). Для повышения коррозионной стойкости покрытий в состав грунтовки входит красный железоксидный пигмент (плотность – 3,9 г/см<sup>3</sup>), тальк (плотность – 2,8 г/см<sup>3</sup>), кальцит (плотность – 2,7 г/см<sup>3</sup>) и фосфат цинка (плотность – 3,5 г/см<sup>3</sup>).

Таблица 3.10

**Рецептура водоразбавляемой грунтовки гибридного типа**

Компонент	Рецептура, % (г)	Рецептура на сухое вещество, % (г)	Состав для диспергирования, % (г)	Постановка на «тип», % (г)
Водоразбавляемая алкидная смола (75%)	16,7	12,5	12,0	4,7
Аммиак (25%)	1,0	–	0,8	0,2
Обессоленная вода	27,2	–	21,0	6,2
<i>n</i> -Бутоксипропанол	1,2	–	1,2	–
Тальк	3,8	3,8	3,8	–
Кальцит	7,7	7,7	7,7	–
Фосфат цинка	7,4	7,4	7,4	–
Оксид железа	6,7	6,7	6,7	–
Кобальтовый сиккатив (8% Co)	0,3	–	0,3	–
Марганцевый сиккатив (9% Mn)	0,2	–	0,2	–
Агент смачивания	0,5	–	0,5	–
Бутилгликоль	1,7	–	–	1,7
Пеногаситель	0,2	–	–	0,2
Бутадиен-стирольная дисперсия (50%)	25,4	12,7	–	25,4
<i>Итого</i>	100,0	50,8	61,6	38,4



Реакция относительно гидрофобных аддуктов изоцианата с водой протекает медленнее, чем с соединениями, содержащими гидроксильные или аминогруппы. Это касается прежде всего алифатических и циклоалифатических полиизоцианатов, в особенности содержащих стерически затрудненные изоцианатные группы. Таким образом, существует возможность отверждать изоцианатами полифункциональные соединения в водных средах.

Реакция изоцианатных групп с водоразбавляемыми пленкообразователями, содержащими карбоксильные группы (по сравнению с гидроксильными), в обычных условиях протекает крайне медленно. При этом очень важно, чтобы полиизоцианат-аддукт (отвердитель) и гидроксилсодержащий пленкообразователь хорошо совмещались друг с другом. Если к водоразбавляемому лаку добавить полиизоцианатный отвердитель, то сначала образуется сравнительно грубодисперсная эмульсия. В результате взаимной диффузии коллоидно-растворимого в воде пленкообразователя и эмульсии полиизоцианата образуются более мелкие частицы, что позволяет обоим компонентам взаимодействовать между собой.

Этот процесс можно интенсифицировать двумя путями. Во-первых, гидрофильной модификацией полиизоцианат-аддуктов, обычно обеспечиваемой за счет взаимодействия части изоцианатных групп с монофункциональными эфирами полиэтиленгликоля (в этом случае, естественно, часть изоцианатных групп расходуется). При введении в водные растворы полиизоцианат-аддуктов, модифицированных таким образом, сразу образуются более мелкие частицы, что обуславливает их более быстрое взаимодействие с пленкообразователями. Этот метод предпочтителен для получения непигментированных (лаковых) пленок с хорошим растеканием и высоким блеском.

Другой способ заключается в том, что применяют очень низковязкие гидрофобные полиизоцианат-аддукты, которые быстро смешиваются за счет диффузионных процессов и реагируют с гидроксилсодержащими пленкообразователями. В качестве таких веществ можно использовать, например, полиизоцианат-тримеры с очень узким молекулярно-массовым распределением или низковязкие по своей природе изоцианат-аддукты.

Представляется возможным также применять полиизоцианат-аддукты в виде раствора в полярном растворителе и затем использовать этот раствор в качестве отвердителя для водоразбавляемых

лаков. Естественно, полярные растворители не должны содержать свободных ОН-групп. В качестве таких растворителей рекомендуются сложные эфиры (например, бутилацетат), простые диэфиры и эфирацетаты пропиленгликоля (например, метоксипропилацетат), а также высшие эфирацетаты этиленгликоля (например, бутилгликоляацетат).

Эти растворители зачастую лишь ограниченно смешиваются с водой. Их задача – снизить вязкость растворов и способствовать диффузии отвердителя в коллоидные частицы или мицеллы пленкообразователя.

Можно также получить отвердители, содержащие поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые будут обеспечивать лучшее и более быстрое распределение полиизоцианат-аддуктов в водной фазе. Естественно, ПАВ не должны препятствовать диффузионным процессам при смешении компонентов.

На эффективность смешения полиизоцианат-аддуктов в водной фазе влияет также тип гидроксилсодержащего пленкообразователя. Низкомолекулярные гидроксилсодержащие пленкообразователи, способные образовывать водные коллоидные растворы, быстрее смешиваются с отвердителем, чем высокомолекулярные, находящиеся в воде скорее в дисперсном состоянии. Водорастворимые полиэфиры смешиваются быстрее, чем акрилаты, пленкообразователи из вторичных дисперсий – быстрее, чем из первичных дисперсий.

В качестве нейтрализующих агентов для них предпочтительно использование третичных аминов (по возможности без других функциональных групп –NH, –OH), например триэтиламина.

Чем меньше полярность, ниже вязкость и реакционная способность полиизоцианата, тем слабее его взаимодействие с водой. Гидрофильные изоцианаты лучше распределяются в водной среде, однако одновременно возрастает их реакционная способность по отношению к воде.

Степень взаимодействия полиизоцианат-аддуктов с водой значительно меньше, чем с пленкообразователями и влагой воздуха [9]. Продукты реакции с водой не столь негативно влияют на свойства покрытий, как это считалось ранее. При использовании гидрофилированных полиизоцианатов или их смесей в составе композиции, однако, следует предусматривать соответствующий избыток полиизоцианата на случай возможного взаимодействия

с водой. Расчетное соотношение изоцианатных и ОН-групп может составлять 1,2–1,5.

*Применение водных двухупаковочных полиуретановых материалов.* Как и органорастворимые, готовые водоразбавляемые двухупаковочные полиуретановые составы имеют ограниченную жизнеспособность. Однако это время нельзя определить путем измерения вязкости, как это делается для органорастворимых материалов. Для многих водоразбавляемых полиуретановых составов после смешения с отвердителем на начальной стадии может наблюдаться даже снижение вязкости. При этом ограничение жизнеспособности системы можно заметить лишь тогда, когда наблюдается значительное ухудшение растекания нанесенного материала. Производители таких двухупаковочных полиуретановых составов должны знать жизнеспособность материалов после смешения, информировать об этом потребителей, а также учитывать, что температура хранения играет решающую роль.

Для водоразбавляемых двухупаковочных полиуретановых композиций также можно использовать катализаторы отверждения, например специальные трудно гидролизуемые комплексы солей металлов. Естественно, при их введении срок жизни составов сокращается. Третичные амины, применяемые как агенты нейтрализации, могут также оказывать каталитическое действие, однако необходимо, чтобы они испарялись в процессе формирования покрытий.

Покрытия на основе водоразбавляемых двухупаковочных полиуретановых лаков, грунтовок, эмалей близки по эксплуатационным свойствам к покрытиям из составов, содержащих растворители. Они имеют высокую химическую стойкость, а при использовании в качестве пленкообразователя алифатических и циклоалифатических полиэфиров также и хорошую атмосферостойкость. Достоинство водоразбавляемых полиуретановых составов – низкая эмиссия растворителей по сравнению с аналогичными составами, содержащими растворитель. Такие материалы представляют интерес прежде всего для потребителей, предъявляющих высокие требования к эксплуатационным свойствам покрытий.

Водоразбавляемые двухупаковочные полиуретановые лаки нашли особенно широкое применение в промышленности при окраске металлических и других изделий, в том числе автотранспорта, где они используются уже в течение длительного времени.



При непрерывном процессе окрашивания с подачей лакокрасочного материала из краскозаготовительного отделения, как на автомобильном производстве, для выпуска готовых полиуретановых составов необходимо применять эффективное смесительное оборудование. При окрашивании полиуретановыми материалами автомобилей, естественно, применяется горячая сушка. При отверждении водоразбавляемых составов нагреванием могут возникнуть дефекты на покрытиях, связанные с особенностями физического поведения воды: образование пузырей и нарушение сплошности пленки. Для недопущения подобных дефектов необходимо применять увеличенное количество сорастворителей и целевых добавок.

Более сложным является применение водоразбавляемых двухупаковочных полиуретановых материалов для ремонтного окрашивания автомобилей. Поэтому водоразбавляемые лакокрасочные материалы пока ограничено используют на предприятиях ремонтного окрашивания автомобилей. Для этой цели рекомендуют органорастворимые полиуретановые составы.

В табл. 3.11 приведена рецептура водоразбавляемой двухупаковочной полиуретановой грунтовки, предназначенной для промышленной окраски металлоизделий.

В качестве основы грунтовки служит водная полиакриловая дисперсия (45%-ная) с содержанием ОН-групп 3,2% (в пересчете на сухое вещество), а в качестве отвердителя – низковязкий тример гексаметилендиизоцианата (содержание NCO-групп 23,0%).

В качестве пигментов и наполнителей выбраны диоксид титана (плотность – 4,1 г/см<sup>3</sup>), желтый железоксидный пигмент (плотность – 3,9 г/см<sup>3</sup>), фосфат цинка (плотность – 3,5 г/см<sup>3</sup>), тальк (плотность – 2,7 г/см<sup>3</sup>), сульфат бария (плотность – 4,3 г/см<sup>3</sup>) и слюда (плотность – 2,7 г/см<sup>3</sup>). Кроме того, в дисперсионной среде присутствуют пеногаситель, диспергатор и водорастворимый ингибитор коррозии. В полиакриловую дисперсию предварительно вводят также смачивающий агент и загуститель. Соотношение NCO : ОН должно составлять 1,5 : 1.

Соотношение пленкообразователя и отвердителя 100 : 17,3 или 85,3 : 14,7. При отверждении полиакриловой смолы с содержанием ОН-групп 3,2% полиизоцианатом ( $C_{NCO} = 23,0\%$ ) можно рассчитать изоцианатное число:

$$\text{ИЧ} = \frac{3,2}{23} \cdot 247,1 = 34,4 \text{ г/100 г.}$$

Таблица 3.11

**Рецептура водоразбавляемой полиуретановой грунтовки  
для промышленного применения**

Компонент	Рецептура, % (г)	Рецептура на сухое вещество, % (г)
<b><i>Пигментированный состав</i></b>		
Акриловая дисперсия (45%)	44,1	19,8
Обессоленная вода	7,8	–
Пеногаситель	0,6	–
Диспергатор	0,5	–
Диоксид титана	9,9	9,9
Тальк	2,3	2,3
Сульфат бария	10,4	10,4
Слюда	6,9	6,9
Фосфат цинка	11,6	11,6
Желтый железоксидный пигмент	3,8	3,8
Коррозионно-защитный агент	0,4	0,4
Агент смачивания	0,4	–
Загуститель (10%)	1,3	0,1
<i>Итого</i>	100,0	62,2
<b><i>Отвердитель</i></b>		
Тример ГДИ	59,0	59,0
Бутилацетат	31,0	–
Бутилглицоляцетат	10,0	–
<i>Итого</i>	100,0	59,0

Следовательно, для стехиометрического отверждения 100 г акриловой дисперсии (100%) потребуется 34,4 г полиизоцианата. Пигментированный состав содержит 19,8 г акрилата, следовательно для отверждения необходимо 6,8 г полиизоцианата, а с учетом соотношения NCO : OH (1,5 : 1) – 10,2 г, что соответствует 17,3 г 59%-ного раствора полиизоцианата.

$$C_{T_{\text{пигм}}} = \frac{9,9 + 2,3 + 10,4 + 6,9 + 11,6 + 3,8}{19,8 + 10,2} = \frac{1,5}{1};$$

$$OKP = \frac{\frac{9,9}{4,1} + \frac{2,3}{2,7} + \frac{10,4}{4,3} + \frac{6,9}{2,7} + \frac{11,6}{3,5} + \frac{3,8}{3,9}}{\frac{9,9}{4,1} + \frac{2,3}{2,7} + \frac{10,4}{4,3} + \frac{6,9}{2,7} + \frac{11,6}{3,5} + \frac{3,8}{3,9} + \frac{19,8}{1,2} + \frac{10,2}{1,2}} \cdot 100 = 33,4\%.$$

Грунтовка отверждается при комнатной температуре.

**3.2.2.2. Эпоксидные материалы.** В водоразбавляемых двухупаковочных эпоксидных материалах разбавляться водой могут как основа (эпоксидная смола), так и отвердитель (полиамин или его производные). Любая из упаковок также может содержать пигмент. При использовании пигментов или наполнителей, особенно в материалах, содержащих воду, необходимо обращать внимание на наличие в них водорастворимых солей, которые должны быть в минимальном количестве.

В составе водоразбавляемых материалов используют чаще всего жидкие эпоксидные смолы, способные эмульгироваться в воде, однако возможно применение и твердых смол. Способность эпоксидной смолы эмульгироваться во многом зависит от ее вязкости. Высоковязкие смолы труднее подвергаются эмульгированию, чем низковязкие. Стабильность эмульсий также в значительной степени зависит от вязкости смолы. Наибольшей стабильностью обладают эмульсии средневязких смол. Получаемые эмульсии различаются по размеру частиц, что обуславливает свойства и качество покрытий. При эмульгировании эпоксидных смол значительную роль играют тип и количество эмульгатора. Применение больших количеств гидрофильных эмульгаторов приводит к образованию эмульсий с малым размером частиц. Такие эмульсии образуют лучшие по свойствам покрытия, чем грубодисперсные.

Эмульсии эпоксидных смол имеют ограниченный срок хранения, так как в них может протекать, хотя и медленно, гидролиз с образованием гликолей (рис. 3.4).



Рис. 3.4. Гидролиз эпоксидных смол

Эмульгирование эпоксидных смол происходит по так называемому инверсионному методу (рис. 3.5), при котором сначала получают эмульсию воды в эпоксидной смоле. При дальнейшем добавлении воды происходит фазовая инверсия и образуется эмульсия эпоксидной смолы в воде.

В точке фазовой инверсии наблюдается максимальная вязкость (рис. 3.6). В этом состоянии системы, изменяя величину и продолжительность воздействия сдвиговых усилий, можно влиять на размер частиц эмульсии смолы в воде.

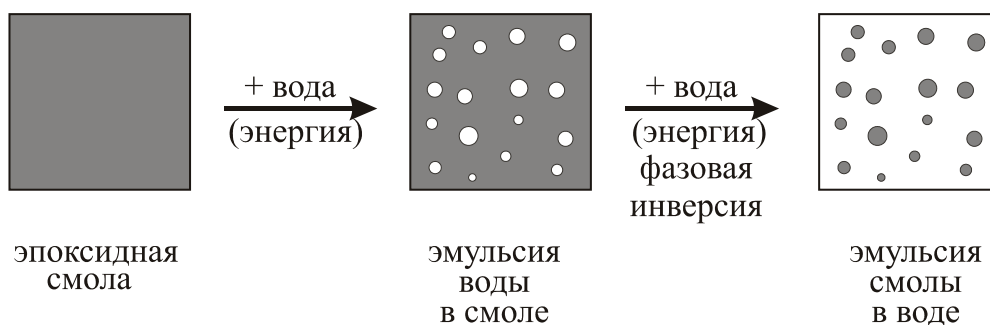


Рис. 3.5. Схема эмульгирования жидких эпоксидных смол в воде (инверсионный метод)

Отверждение эпоксидной смолы в водной эмульсии аминными отвердителями протекает неравномерно. После смешения обоих компонентов отвердитель диффундирует в капельки смолы и начинается процесс взаимодействия на поверхности капли. Чем сильнее смачивается поверхность капли водой, тем медленнее внутрь ее диффундирует отвердитель. В результате в реакцию вступают не все реакционноспособные группы. Так как не вступившие в реакцию аминогруппы (в противоположность эпоксидным) гидрофильны, они могут ухудшать водостойкость покрытий. Поэтому в водоразбавляемые эпоксидные составы вводят несколько меньшее количество аминного отвердителя, чем стехиометрическое.

Вода, являясь очень полярным протоносодержащим растворителем, ускоряет взаимодействие эпоксидной смолы с аминами, что сокращает жизнеспособность водоразбавляемых композиций по сравнению с органорастворимыми. Другим следствием этого является более медленная скорость реакции отверждения в сухой пленке, чем в водной среде.

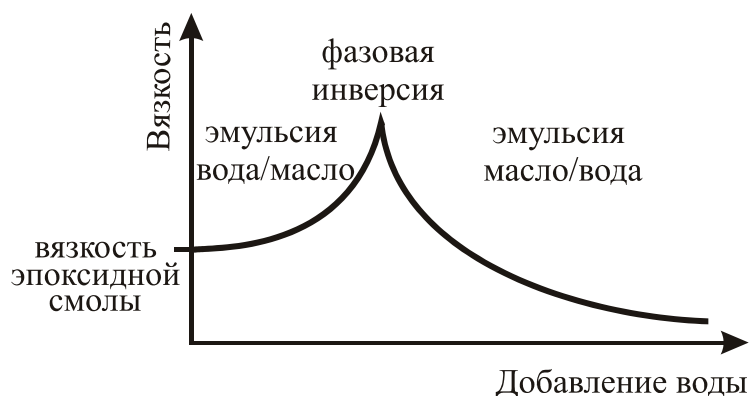


Рис. 3.6. Изменение вязкости системы эпоксидная смола – вода при эмульгировании (инверсионный метод)

Мелкие эмульсионные частицы эпоксидной смолы в связи с большой площадью контакта с водой требуют большого количества эмульгатора. Для того чтобы не ухудшать влагостойкость получаемых покрытий, можно использовать так называемые эпоксисодержащие агенты смачивания. В ходе отверждения они реагируют с аминным отвердителем и встраиваются в трехмерную структуру полимера, при этом исчезают нежелательные свойства эмульгатора.

В табл. 3.12 приведена рецептура водоразбавляемого эпоксидного лакокрасочного материала антикоррозионного назначения, включающего следующие компоненты:

- эпоксидная смола (100%, ЭЧ = 0,525 г · экв., средняя эквивалентная масса 190, плотность пленки – 1,2 г/см<sup>3</sup>);
- активный антикоррозионный пигмент фосфат цинка (плотность – 3,0 г/см<sup>3</sup>) и красный железоксидный пигмент (плотность – 5,0 г/см<sup>3</sup>);
- наполнители тальк (плотность – 2,7 г/см<sup>3</sup>) и тяжелый шпат (плотность – 4,3 г/см<sup>3</sup>);
- реологическая добавка – гидроксипропилцеллюлоза;
- отвердитель на основе модифицированного полиамин-аддукта (80%-ный водный раствор, NH-эквивалентная масса = 165 (на раствор)).

Таблица 3.12

**Рецептура водоразбавляемой двухупаковочной эпоксидной эмали антикоррозионного назначения на основе жидкой смолы**

Компонент	Рецептура, % (г)	Рецептура на сухое вещество, % (г)
<b><i>Основа эмали (компонент А)</i></b>		
Жидкая эпоксидная смола (100%)	36,0	36,0
Фосфат цинка	20,0	20,0
Тальк	13,0	13,0
Гидроксипропилцеллюлоза	0,3	–
Пенегаситель	0,4	–
Вода	30,3	–
<i>Итого</i>	100,0	69,0
<b><i>Отвердитель (компонент В)</i></b>		
Полиамин-аддукт (80%)	31,2	25,0
Красный железоксидный пигмент	20,0	20,0
Тяжелый шпат	13,0	13,0
Вода	10,8	–
<i>Итого</i>	75,0	58,0

Основа эмали и отвердитель окрашены по-разному, что облегчает визуальный контроль качества смешивания компонентов. Можно пигментировать только отвердитель, так как смачивание пигментов раствором отвердителя происходит лучше, чем эмульсией эпоксидной смолы.

Параметры рецептуры рассчитываются следующим образом.

$$C_{T_{\text{пигм}}} = \frac{20,0 + 13,0 + 20,0 + 13,0}{36,0 + 24,8} = \frac{1,1}{1};$$

$$\text{ОКП} = \frac{\frac{20,0}{3,0} + \frac{13,0}{2,7} + \frac{20,0}{5,0} + \frac{13,0}{4,3}}{\frac{20,0}{3,0} + \frac{13,0}{2,7} + \frac{20,0}{5,0} + \frac{13,0}{4,3} + \frac{36,0}{1,2} + \frac{24,8}{1,2}} \cdot 100 = 26,8\%.$$

Количество отвердителя (в растворе), необходимое для отверждения 100 г эпоксидной смолы (твердой), составляет  $\text{NH-экв. масса} \cdot \text{ЭЧ} = 165 \cdot 0,525 = 86,6$ . Тогда для 36,0 г эпоксидной смолы необходимо  $86,6 \cdot 0,36 = 31,2$  г раствора отвердителя. Таким образом, количество отвердителя соответствует стехиометрическому значению.

Для получения составов применяют не только эмульсии, но и дисперсии твердых эпоксидных смол, пример использования которых представлен в табл. 3.13. В рецептуру входят следующие компоненты:

– дисперсия эпоксидной смолы в виде 56%-ного раствора в воде (эквивалентная масса 560 (по сухому), ЭЧ = 0,18 г · экв. (по сухому), плотность пленки – 1,2 г/см<sup>3</sup>);

– активный антикоррозионный пигмент фосфат цинка (плотность – 3,0 г/см<sup>3</sup>) и красный железоксидный пигмент (плотность – 5,0 г/см<sup>3</sup>);

– наполнители тальк (плотность – 2,7 г/см<sup>3</sup>) и тяжелый шпат (плотность – 4,3 г/см<sup>3</sup>);

– аминный аддукт в виде 60%-ного раствора в воде (NH-экв. масса = 225 (в растворе)).

$$C_{T_{\text{пигм}}} = \frac{5,8 + 5,0 + 8,5 + 9,2}{28,0 + 5,7} = \frac{0,85}{1};$$

$$\text{ОКП} = \frac{\frac{5,8}{5,0} + \frac{5,0}{2,7} + \frac{8,5}{4,3} + \frac{9,2}{3,0}}{\frac{5,8}{5,0} + \frac{5,0}{2,7} + \frac{8,5}{4,3} + \frac{9,2}{3,0} + \frac{28,0}{1,2} + \frac{5,7}{1,2}} \cdot 100 = 22,3\%.$$

Таблица 3.13

**Рецептура водно-дисперсионной двухупаковочной эпоксидной  
грунтовки на основе твердой смолы**

Компонент	Рецептура, % (г)	Рецептура на сухое вещество, % (г)
<i><b>Основа эмали (компонент А)</b></i>		
Дисперсия эпоксидной смолы (56%)	50,0	28,0
Красный железоксидный пигмент	5,8	5,8
Гальк	5,0	5,0
Тяжелый шпат	8,5	8,5
Фосфат цинка	9,2	9,2
Коррозионно-защитная добавка	0,9	–
Пеногаситель	0,6	–
Вода	20,0	–
<i>Итого</i>	100	56,5
<i><b>Отвердитель (компонент В)</b></i>		
Аддукт амина (60%)	9,5	5,7

Количество отвердителя (в растворе), необходимое для отверждения 100 г эпоксидной смолы (твердой), составляет  $\text{NH-экв. масса} \cdot \text{ЭЧ} = 225 \cdot 0,18 = 40,5$ .

Тогда для 28,0 г эпоксидной смолы необходимо  $40,5 \cdot 0,28 = 11,34$  г раствора отвердителя. Таким образом, количество отвердителя по рецептуре на 19% меньше стехиометрического значения.

Как видно из табл. 3.12 и 3.13, для получения первого состава (эмали) была использована эмульсия жидкой эпоксидной смолы, а второго (грунтовки) – дисперсия твердой. Эпоксидная эквивалентная масса твердой смолы почти в три раза больше, чем жидкой; соответственно, первая имеет примерно в три раза меньше эпоксидных групп, чем вторая, что сказывается на формировании покрытий. Эпоксидные дисперсии быстрее формируют пленки до отлипа за счет физического высыхания, но медленнее за счет протекания химического процесса, и образуют покрытия с меньшей плотностью сшивки, чем эпоксидные эмульсии.

Водоразбавляемые двухупаковочные эпоксидные материалы широко применяют при окрашивании минеральных подложек (бетон, камень), а также для получения антикоррозионных покрытий на изделиях из стали и других металлов.

Водорастворимые лакокрасочные материалы горячей сушки для промышленного применения появились на рынке в начале 1950-х гг. Особый интерес водорастворимые лакокрасочные материалы горячей сушки приобрели в связи с разработкой метода электроосаждения – сначала анодного, потом катодного. Наибольшее признание этот метод получил в автомобильной промышленности. Первоначально были разработаны грунтовки, в настоящее время также широко производятся эмали.

Причиной задержки промышленного применения водорастворимых материалов явилась достаточно длительная сушка получаемых покрытий. Быстрый нагрев без предварительного удаления воды приводит к образованию дефектов – кратеров и пузырей, получению матовых покрытий. В настоящее время предложены разные пути получения качественных покрытий, например использование органических сорастворителей и других добавок, применение ступенчатого режима отверждения.

Водорастворимые лакокрасочные материалы уже серьезно конкурируют с такими материалами, как составы с высоким сухим остатком, содержащими лишь ограниченное количество растворителей.

В основном применяют анионные или неионные водорастворимые пленкообразователи. Катионных водорастворимых пленкообразователей меньше; из них в основном используют модифицированные эпоксидные и частично специальные акриловые смолы. В качестве нейтрализующего агента они требуют применения органических кислот. Для их полного удаления из пленки необходимы значительно более высокие температуры сушки, чем для удаления аминов из анионных водорастворимых материалов. Поэтому катионные водорастворимые материалы используются лишь там, где можно применять сравнительно высокие температуры сушки (например, на установках электрофорезного нанесения при серийном окрашивании кузовов автомобилей).



Так как почти все водорастворимые лакокрасочные материалы горячей сушки состоят как минимум из двух взаимодействующих между собой компонентов, важно, чтобы при смешении они хорошо совмещались между собой. Только в этом случае можно ожидать хороших свойств отвержденных покрытий. Однако хорошая совместимость компонентов может привести к снижению стабильности составов при хранении. В частности, возможны реакции, приводящие к уменьшению молекулярной массы (например, омыление эфирных групп пленкообразователя) или ее увеличению за счет химического взаимодействия отдельных компонентов. Все это может отрицательно сказаться на качестве покрытий, например ухудшении растекаемости, блеска, механических свойств.

Нежелательные явления при хранении материалов можно уменьшить, если компоненты (пленкообразователь и сшивающий агент) находятся в растворе в коллоидном состоянии или в капсулированном виде. Это увеличивает срок хранения материала и делает стабильным качество покрытий.

#### **4.1. Материалы на основе аминосмол**

Неэтерифицированные или этерифицированные метанолом аминосмолы частично или полностью растворимы в воде. Неэтерифицированные смолы из-за их низкой стабильности при хранении и ограниченной совместимости с другими пленкообразователями обычно не применяют для изготовления водорастворимых лакокрасочных материалов. Значительные преимущества имеют метанолизированные смолы, при этом наилучшими свойствами во многих отношениях обладают меламиноформальдегидные смолы. Эти смолы, содержащие иминогруппы, лучше растворяются в воде, чем частично или полностью метанолизированные мочевиноформальдегидные смолы, в том числе и продукты на основе гексаметоксиметилмеламин (ГМММ-смолы).

Меламиноформальдегидные смолы могут гидролизироваться в водной среде. ГМММ-смолы в щелочных средах более устойчивы. Гидролиз иминогрупп как в кислых, так и в щелочных средах идет по схеме, представленной на рис. 4.1.

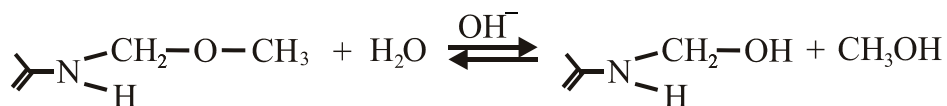


Рис. 4.1. Реакция гидролиза аминосмол

Образующиеся метилольные группы более реакционноспособны, чем метилолэфирные, поэтому реакция может протекать автокаталитически. ГМММ-смолы в сочетании с анионостабилизированными гидроксилсодержащими пленкообразователями в щелочных средах образуют относительно стабильные системы.

Большая часть низкомолекулярных меламиноформальдегидных смол хорошо совмещается с гидроксилсодержащими пленкообразователями как в водных растворах, так и в покрытиях. Из-за структурированности образующихся растворов при получении водных лакокрасочных материалов (повышенная вязкость) необходимо применять большие сдвиговые усилия (особенно при диспергировании), чем для аналогичных систем, содержащих растворитель.

**Сокомпоненты аминосмол.** Вторым пленкообразующим компонентом водорастворимых материалов на основе аминосмол могут быть гидроксилсодержащие алкидные смолы, насыщенные полиэфирные или полиакрилатные, которые наряду с ОН-группами содержат карбоксильные группы. После нейтрализации аминами они становятся водорастворимыми или по крайней мере образуют коллоидные растворы. Предпочтительны относительно низкомолекулярные типы смол, которые даже в состоянии коллоидного раствора хорошо совмещаются с меламиноформальдегидными смолами. Это предопределяет возможность их эффективного взаимодействия при пленкообразовании.

Сочетание алкидных и меламиноформальдегидных смол в водных материалах, как правило, обеспечивает хорошее смачивание пигментов и подложки. Покрытия на их основе имеют хороший блеск и адгезию. Они широко применяются для наружных работ; разработаны эмали и грунтовки этого типа, отверждаемые при нагревании.

Оптимальное сочетание твердости и эластичности покрытий можно достичь при использовании в водных составах горячей сушки насыщенных полиэфиров. Такие составы рекомендуются прежде всего для получения шпатлевок и эмалей.

Акриловые смолы в качестве пленкообразующего сокомпонента в водорастворимых композициях по сравнению с двумя другими вышеназванными типами пленкообразователей обладают более высокой стойкостью к омылению. В связи с линейным строением молекул и их склонностью к образованию клубков в водных средах содержащие их составы напоминают больше дисперсию, чем раствор, в особенности, если применяют смолы с высокой молекулярной массой. Это затрудняет их смешение с отвердителем (аминными смолами) и снижает эффективность сшивки. Водораствавляемые акриловые смолы используют при производстве эмалей и лаков для получения покрытий горячей сушки.

**Средства нейтрализации.** Для нейтрализации карбоксильных групп в водорастворимых пленкообразователях рекомендуется прежде всего N,N-диметиэтаноламин (ДМЭА) и 2-амино-2-метилпропанол (АМП). Триэтиламин (ТЭА) не находит должного применения в указанных составах из-за своей летучести. Аминоспирты имеют преимущество перед аминами в том, что они являются не только средствами нейтрализации, но и играют роль соразтворителей. Устанавливаемые значения pH обычно составляют 7,5–8,5, а степень нейтрализации – 0,75–1,0 моль амина на 1 моль кислотных групп. При столь низких концентрациях ионов водорода в определенной степени могут протекать реакции гидролиза. Взаимодействие аминосмол с гидроксилсодержащими пленкообразователями и между собой в растворе протекает относительно медленно. В процессе горячей сушки нейтрализующие агенты испаряются. Температура и время испарения зависят не только от давления паров применяемого амина, но также от его основности и степени ионизации. Малолетучие амины иногда более предпочтительны, чем более летучие.

**Соразтворители.** В качестве соразтворителей, как правило, используют спирты, простые и сложные эфиры гликолей, а также N-винилпирролидон. Считают, однако, что сложные эфиры при вышеуказанных значениях pH могут омыляться. В то время как метиловый и этиловый эфиры этиленгликоля, а также их ацетаты из-за высокой токсичности практически не применяются, бутилгликоль (бутиловый эфир этиленгликоля) является важнейшим соразтворителем в рецептурах всех водных лакокрасочных материалов горячей сушки. С одной стороны, бутилгликоль стабилизирует коллоидные растворы, с другой – улучшает растекание составов

и блеск образующихся покрытий. Причина этого заключается в следующем: наличие полярной эфирно-спиртовой группы и неполярной бутильной группы. В водных составах бутилгликоль, концентрируясь в основном в частицах пленкообразователя, вытесняет воду и тем самым замедляет его гидролиз. При отверждении покрытий он способствует пленкообразованию, образуя органический раствор, почти не содержащий воды, что практически исключает появление пузырей от испаряющейся воды, способствует хорошему растеканию материала и высокому блеску получаемых покрытий. Эфиры пропиленгликоля по своему действию стоят сразу за бутилгликолем, но являются токсичными продуктами для человека.

В составах горячей сушки можно применять также более высококипящие соразтворители, например диэтиленгликоль и N-винилпирролидон. Они распределяются лучше в водной фазе, чем бутилгликоль. Не смешиваемые с водой растворители (высшие спирты, сложные эфиры, ароматические углеводороды) можно добавлять в водные составы лишь в небольшом количестве. Они быстрее диффундируют в коллоидные частицы пленкообразователей, при нанесении материала уменьшают пенообразование и улучшают растекание.

При выборе соотношения гидроксил- и карбоксилсодержащих пленкообразователей с меламиноформальдегидными смолами в водорастворимых составах справедливо то же правило, что и для составов, содержащих растворители: предпочтительны пределы соотношений 65 : 35 и 85 : 15. Если применяют ГМММ-смолы, то следует использовать сшивающие агенты с низкой молекулярной массой и выбирать соотношения ОН-/СООН-групп пленкообразователей к аминогруппам от 75 : 25 до 85 : 15.

При температурах ниже 160°C отверждение идет в основном за счет ОН-групп. Карбоксильные группы при этом лишь катализируют реакцию аминсмор. Это действие проявляется сильнее, чем для составов, содержащих растворители, так как ионизация карбоксилсодержащих пленкообразователей в водных растворах значительно больше, чем в растворах, содержащих органические растворители. Поэтому отверждение аминных смол в первом случае происходит при более низких температурах, чем во втором.

**Кислотные катализаторы.** В водорастворимых составах также возможно применение кислотных катализаторов для ускорения сушки или снижения ее температуры. Для этой цели

применяют растворимые в воде соли аминов органических и неорганических кислот: сульфоновой, фосфорной, карбоновых. Наиболее подходят кислоты, содержащие гидрофобные кислотные остатки, которые хорошо совместимы с гидрофобными звеньями пленкообразователя. Наряду с *n*-толуолсульфоновой кислотой этому требованию удовлетворяют додецилсульфоновая, нафталинсульфоновая и нафталиндисульфоновая кислоты.

Средствами нейтрализации являются N,N-диметилэтаноламин (ДМЭА), триэтиламин (ТЭА), 2-амино-2-метилпропанол (АМП), морфолин и замещенные оксазолидины. В водорастворимых композициях можно использовать также растворы свободных кислот (без нейтрализации). Однако при этом в состав материалов необходимо добавлять большее количество агентов нейтрализации. Следует отметить, что стабильность лакокрасочных материалов при хранении в результате применения нейтрализованных кислотных катализаторов не улучшается.

Наряду с катализаторами в водорастворимых составах горячей сушки применяют и другие добавки: пеногасители, ингибиторы коррозии, агенты смачивания. Последние требуются не всегда, поскольку анионостабилизированные пленкообразователи из-за их амфифильной структуры нередко являются хорошими агентами смачивания пигментов и подложек.

### *Составление рецептур водорастворимых лакокрасочных материалов на основе аминосмол*

#### **ЗАДАЧА № 4.1**

В табл. 4.1 приведена рецептура водной грунтовки горячей сушки для промышленного применения. Рассчитать массовую долю нелетучих веществ, степень пигментирования, ОКП.

Пленкообразователем грунтовки служит смесь водоразбавляемой тощей алкидной смолы (жирность 29%, 70%-ный раствор в метоксипропанол, плотность пленки – 1,2 г/см<sup>3</sup>) и меламиноформальдегидной смолы (70%-ный раствор в изобутаноле, плотность пленки – 1,5 г/см<sup>3</sup>), частично этерифицированной метанолом. Пигментная часть содержит диоксид титана (плотность – 4,1 г/см<sup>3</sup>), желтый (плотность – 4,0 г/см<sup>3</sup>) и черный (плотность – 4,7 г/см<sup>3</sup>) железооксидные пигменты, трифосфат

алюминия (антикоррозионный пигмент, плотность – 3,5 г/см<sup>3</sup>) и два типа талька с разным размером частиц в качестве наполнителя (тальк I – 6,7 мкм, тальк II – 0,85 мкм, плотность – 2,7 г/см<sup>3</sup>). Для нейтрализации используют N,N-диметилэтаноламин (ДМЭА), соразтворителем является бутилгликоль. Грунтовка содержит также пеногаситель и средство, предотвращающее образование поверхностной пленки.

Таблица 4.1

**Рецептура водорастворимой грунтовки горячей сушки серого цвета для промышленного применения**

Компонент	Рецептура, % (г)	Рецептура на сухое вещество, % (г)
Тощая алкидная смола (70%)	29,8	20,9
Меламиновая смола (70%)	7,5	5,3
Диметилэтаноламин	1,8	–
Диоксид титана	4,8	4,8
Тальк I	6,5	6,5
Тальк II	6,5	6,5
Трифосфат алюминия	3,1	3,1
Желтый железоксидный пигмент	1,5	1,5
Черный железоксидный пигмент	0,2	0,2
Пеногаситель	0,1	–
Средство, препятствующее образованию поверхностной пленки	0,1	–
Бутилгликоль	2,6	–
Обессоленная вода	35,5	–
<i>Итого</i>	100,0	48,8

*Решение:* рассчитанная массовая доля нелетучих веществ представлена в табл. 4.1. Рассчитаем степень пигментирования и ОКП:

$$C_{T_{\text{пигм}}} = \frac{4,8 + 6,5 + 6,5 + 3,1 + 1,5 + 0,2}{20,9 + 5,3} = \frac{0,9}{1};$$

$$\text{ОКП} = \frac{\frac{4,8}{4,1} + \frac{6,5}{2,7} + \frac{6,5}{2,7} + \frac{3,1}{3,5} + \frac{1,5}{4,0} + \frac{0,2}{4,7}}{\frac{4,8}{4,1} + \frac{6,5}{2,7} + \frac{6,5}{2,7} + \frac{3,1}{3,5} + \frac{1,5}{4,0} + \frac{0,2}{4,7} + \frac{20,9}{1,2} + \frac{5,3}{1,5}} \cdot 100 = 25,8\%.$$

## ЗАДАЧА № 4.2

Разработать лакокрасочный материал горячей сушки на основе водоразбавляемой алкидной смолы и термореактивной меламиноформальдегидной смолы и определить ОКП.

*Исходные данные:* соотношение смол должно составлять 100 : 25. В качестве пигментов рекомендовано применять диоксид титана (плотность – 4,1 г/см<sup>3</sup>) и фталоцианиновый голубой (плотность – 1,6 г/см<sup>3</sup>) в соотношении 9 : 1. Степень пигментирования – 0,6 : 1. Массовая доля нелетучих веществ 60%. Пленкообразователь – тощая алкидная смола (75%-ный раствор в смеси бутилгликоля с изобутанолом 1 : 1, плотность пленки – 1,2 г/см<sup>3</sup>) с кислотным числом 40 мг КОН/г и частично этерифицированная метанолом меламиноформальдегидная смола (80%-ный раствор в изобутаноле, плотность пленки – 1,5 г/см<sup>3</sup>).

*Решение:*

1. Рассчитаем рецептуру с учетом исходных данных (рис. 4.2).

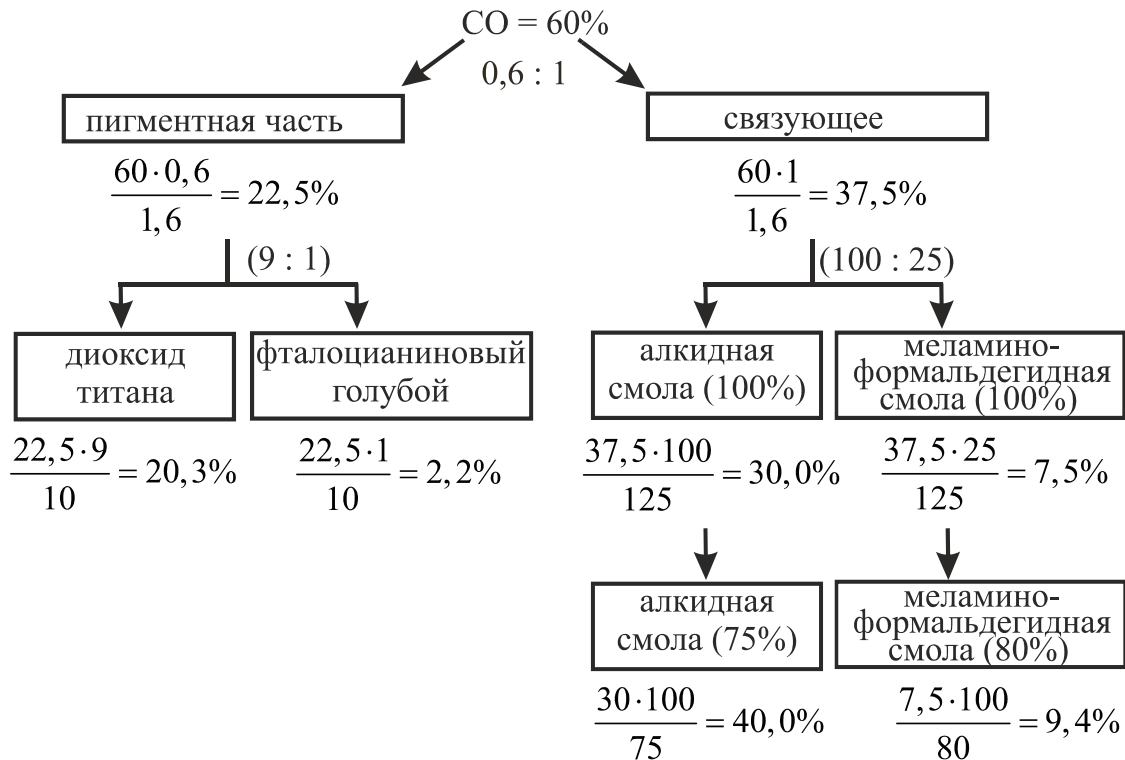


Рис. 4.2. Расчет рецептуры (задача 4.2)

2. Рассчитаем необходимое количество димилэтанолamina  $m_{\text{ДМЭА}}$  (ДМЭА), требуемое для нейтрализации алкидной смолы (в пересчете на 100%-ное вещество):

$$m_{\text{ДМЭА}} = \frac{M_{\text{ДМЭА}} \cdot \text{КЧ}_{\text{АС}} \cdot m_{\text{АС}}}{56\,110},$$

где  $M_{\text{ДМЭА}}$  – молекулярная масса диметилэтанолamina (89 г/моль);  $m_{\text{АС}}$  – масса алкидной смолы (100%), г;  $\text{КЧ}_{\text{АС}}$  – кислотное число алкидной смолы, мг КОН/г.

$$m_{\text{ДМЭА}} = \frac{89 \cdot 40 \cdot 30}{56\,110} = 1,9 \text{ г.}$$

3. В табл. 4.2 составим рецептуру лакокрасочного материала, предусмотрев наличие диспергатора, пеногасителя.

4. Определим ОКП:

$$\text{ОКП} = \frac{\frac{20,3}{4,1} + \frac{2,2}{1,6}}{\frac{20,3}{4,1} + \frac{2,2}{1,6} + \frac{30,0}{1,2} + \frac{7,5}{1,5}} \cdot 100 = 17,4\%.$$

Таблица 4.2

**Расчетная рецептура лакокрасочного материала горячей сушки (задача 4.2)**

Компонент	Рецептура, % (г)	Рецептура на сухое вещество, % (г)
Водоразбавляемая алкидная смола (75%)	40,0	30,0
Меламиноформальдегидная смола (80%)	9,4	7,5
Диоксид титана (рутил)	20,3	20,3
Фталоцианиновый голубой	2,2	2,2
Диметилэтанолaмин	1,9	–
Добавки	2,0	–
Обессоленная вода	24,2	–
<i>Итого</i>	100,0	60,0

Диспергирование осуществляют в нейтрализованной алкидной смоле с добавлением агента смачивания, диспергатора и пеногасителя. Реологические добавки в зависимости от типа вводят либо в пигментную смесь, либо в раствор пленкообразователя. Обязательно измеряют рН до и после диспергирования (полученное значение должно быть равно восьми). При необходимости нейтрализацию проводят путем добавления диметилэтанолamina. Разбавляют водой порциями, каждый раз измеряя вязкость во избежание чрезмерного разбавления. После разбавления еще раз определяют рН и при необходимости состав корректируют.



## 4.2. Материалы, наносимые способом электроосаждения

Способ нанесения водорастворимых лакокрасочных материалов электроосаждением в настоящее время приобрел доминирующее значение в автомобильной промышленности. Окрашивание этим способом обеспечивает экологическую безопасность и экономическую эффективность процесса, особенно при больших объемах окрасочных работ. Способ электроосаждения высокопроизводителен, позволяет окрашивать изделия сложной конфигурации, получать покрытия равномерной толщины с хорошими антикоррозионными свойствами. Для этого, однако, требуются соответствующие водорастворимые лакокрасочные материалы, содержащие пленкообразователи, способные диссоциировать на ионы и обеспечивать высокую электропроводность.

Есть две разновидности способа электроосаждения – анодное и катодное. В зависимости от применяемого метода окраски используют составы на основе разных пленкообразователей – полииономеров. Одни из них при диссоциации образуют полианионы, вторые – поликатионы. Те и другие под действием постоянного электрического тока переносятся на изделие, которое в первом случае является анодом, во втором – катодом. Покрытия получают при нагревании в результате химического отверждения пленкообразователей.

### 4.2.1. Лакокрасочные материалы для анодного электроосаждения

При анодном электроосаждении применяют анионостабилизированные пленкообразующие композиции. Агентами их нейтрализации служат амины. Коллоидно-распределенные компоненты лакокрасочного материала под действием электрического поля движутся к аноду. На аноде за счет электролиза воды образуются протоны и молекулярный кислород, выделяющийся из ванны. Протоны взаимодействуют с анионами пленкообразователя, образуя кислотные группы. Пленкообразователи, содержащие кислотные группы, становятся недостаточно гидрофильными и коагулируют, образуя пленку на аноде. Окрашиваемый металл, например железо, может окисляться с образованием двухвалентных ионов,

которые также вызывают коагуляцию анионов пленкообразователя и осаждаются на изделия в солевой форме.

На катоде за счет электрохимического восстановления воды образуются молекулярный водород и гидроксил-ионы. Гидроксил-ионы взаимодействуют также с ионами аммония – агента нейтрализации, направляющимися к катоду. Для регулирования рН ванны проводят подкисление или циркуляцию раствора через ионообменные смолы (реакции на электродах представлены на рис. 4.3).

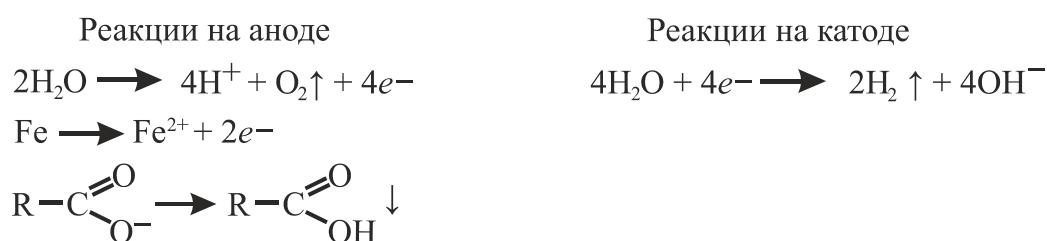


Рис. 4.3. Реакции на электродах при анодном электроосаждении

Принципиально для способа анодного электроосаждения можно применять любые анионостабилизированные пленкообразователи, но одно условие ограничивает их выбор. Поскольку окрашивание в ваннах связано с постоянным добавлением лакокрасочного материала и определенная его часть длительное время находится в ванне, можно использовать только электролитически устойчивые пленкообразователи.

Наибольшее применение получили следующие из них:

- 1) малеинизированные масла (например, льняное масло);
- 2) малеинизированные полибутадиены;
- 3) малеинизированные эпоксиэфиры;
- 4) акриловые смолы с карбоксильными группами.

Малеиновые аддукты – стойкие к омылению пленкообразователи. Для повышения функциональности их обрабатывают полиолами. Благодаря этому пленкообразователь дополнительно к кислотным группам содержит гидроксильные. Кислотные группы для приобретения растворимости в воде нейтрализуются аминами.

Сложноэфирные группы, присутствующие в малеинизированных маслах и эпоксиэфирах, способны омыляться, что является их недостатком.

Сшивающие агенты для этих материалов – фенольные и аминсмолы (меламиноформальдегидные и бензогуанаминовые).

В качестве фенольных смол для получения стабильных составов применяют резола, нерастворимые в воде. Их предварительно смешивают или конденсируют с гидроксилсодержащими пленкообразователями.

Для материалов, наносимых методом анодного электроосаждения, рекомендуют применять аминсмолы, модифицированные гидроксикарбоновыми кислотами, которые являются анионо-водорастворимыми. Однако чаще всего используют смолы на основе гексаметоксиметилмеламин (ГМММ-смолы), которые, как известно, гидролитически устойчивы в щелочных средах.

Классические материалы анодного электроосаждения, применяемые, в частности, для грунтования кузовов автомобилей, содержат в качестве пленкообразователя малеинизированное льняное масло или обработанные диолами малеинизированные полибутадienes, как правило, в сочетании с фенольными смолами в качестве сшивающих агентов. Они отличаются высокой стабильностью, хорошо смачивают пигменты и подложку и образуют эластичные химически и коррозионностойкие покрытия. Температура их отверждения 160–180°C. Покрытия неатмосферостойки и желтеют при эксплуатации. Этот недостаток связан с тем, что они содержат соли железа.

Пленкообразователь осаждается не только в кислой форме, но и в солевой. Поэтому в автомобильной промышленности, начиная с 1970-х гг., постепенно стали применять вместо анодного электроосаждения катодное, которое обеспечивает получение покрытий с более высокой свето- и коррозионной стойкостью. В других отраслях промышленности анодное электроосаждение продолжает широко применяться.

На основе смесей малеинизированных эпоксиэфирных и меламиноформальдегидных смол разработаны грунтовки для анодного электроосаждения, образующие покрытия более высокого качества, отличающиеся хорошей адгезией, коррозионной стойкостью, а также высокой твердостью, блеском и химической стойкостью. Однако и они недостаточно устойчивы к пожелтению.

Для получения стойких к пожелтению покрытий анодного электроосаждения, обладающих одновременно комплексом других

ценных свойств, применяют смеси полиакриловых дисперсий и меламиноформальдегидных смол. Они оказались особенно пригодны для получения однослойных покрытий на промышленных изделиях общего назначения.

**Составление рецептур  
водорастворимых лакокрасочных материалов  
для анодного электроосаждения**

**ЗАДАЧА № 4.3**

В качестве примера приведем рецептуру эмали белого цвета для окрашивания изделий общего назначения (табл. 4.3). Рассчитать соотношение акриловой и меламиновой смол, степень пигментирования, ОКП эмали.

Таблица 4.3

**Эмаль анодного электроосаждения белая для промышленного окрашивания**

Компонент	Рецептура, % (г)	Рецептура на сухое вещество, % (г)
Акриловая смола (70%)	8,6	6,0
ГМММ-смола (90%)	2,2	2,0
Тексанол	0,4	–
Диоксид титана	4,0	4,0
Диметилэтаноламин	0,4	–
Обессоленная вода	84,4	–
<i>Итого</i>	100,0	12,0

*Исходные данные:* пленкообразователь – полиакриловая смола, содержащая карбоксильные и гидроксильные группы, в виде 70%-ного раствора в смеси бутилгликоля и бутанола 1 : 1 (плотность пленки – 1,2 г/см<sup>3</sup>) и ГМММ-смола в виде 90%-ного раствора в бутилгликоле (плотность пленки – 1,5 г/см<sup>3</sup>); пигмент – диоксид титана (плотность пленки – 4,1 г/см<sup>3</sup>).

*Технология изготовления эмали:* пигменты диспергируют в органорастворимой среде в присутствии соразтворителя в диссольтвере или шаровой мельнице в течение 30 мин. Полученную пасту до поступления в ванну электроосаждения нейтрализуют диметилэтаноламином в диссольтвере до степени нейтрализации 60%. Эмаль разбавляют обессоленной водой (содержание пиг-

ментной пасты в эмали 16%), перемешивая в диссольтвере в течение 30 мин.

*Решение:*

1. Рассчитаем соотношение акриловой и меламиновой смол:  
 $6,0 : 2,0 = 3 : 1$ .

2. Рассчитаем степень пигментирования и ОКП эмали:

$$C_{T_{\text{пигм}}} = \frac{4,0}{6,0 + 2,0} = \frac{0,5}{1};$$

$$\text{ОКП} = \frac{\frac{4,0}{4,1}}{\frac{4,0}{4,1} + \frac{6,0}{1,2} + \frac{2,0}{1,5}} \cdot 100 = 13,4\%.$$

Лакокрасочный материал для анодного электроосаждения должен иметь рН ( $8,3 \pm 0,3$ ). Температура ванны  $20\text{--}30^\circ\text{C}$ , удельная электропроводность ( $900 \pm 100$ ) мкСм/см. Продолжительность осаждения  $60\text{--}120$  с при напряжении  $100\text{--}200$  В. Затем следуют промывка осадка и отверждение покрытия в течение 30 мин при  $160^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.2. Лакокрасочные материалы для катодного электроосаждения

Катодное электроосаждение применяют прежде всего при окрашивании автомобилей, однако этот метод можно использовать для отделки любых металлических изделий. Покрытия катодного электроосаждения несколько дороже, чем анодного, но превосходят их по коррозионно-защитным свойствам.

Лакокрасочные материалы катодного электроосаждения по своей природе существенно отличаются от материалов анодного осаждения. Для их получения в основном применяют эпоксидные смолы, хорошо зарекомендовавшие себя в покрытиях антикоррозионного назначения. Для придания эластичности смолы модифицируют, вводя в них полиэфирные, алкилфенольные и другие группы. Функциональность смол также повышают за счет введения ОН- и NH-групп, для чего эпоксидные смолы обрабатывают аминоалканами (N-метилэтаноламин, диэтаноламин) и полиаминами (дипропилентриамин), первичные аминогруппы которых блокированы кетонами (кетиминами), поэтому присоединяться к ним могут только вторичные аминогруппы. Полученный таким

образом аддукт представляет собой амин, который можно нейтрализовать органическими кислотами. В результате этих процессов получают водорастворимый пленкообразователь. Агентами нейтрализации обычно служат уксусная, молочная или муравьиная кислоты.

Наличие ОН- и NH-групп в пленкообразователе обуславливает его химическое превращение в трехмерное состояние, протекающее при нагревании. Но оптимальный вариант их отверждения – применение в качестве отвердителей блокированных изоцианатов. Этот способ получил наибольшее промышленное применение. Реакция отверждения изоцианатами, как известно, катализируется щелочами. Поэтому модифицированные эпоксидные смолы, обладающие основными свойствами, активно взаимодействуют с блокированными изоцианатами в момент их деблокирования. Блокированные изоцианаты не растворяются в воде. Однако они хорошо совмещаются с модифицированными эпоксидными смолами и при возникновении свободных изоцианатных групп быстро отверждают их.

Из полиизоцианатов чаще всего применяют ТДИ-, МДИ-аддукты и МДИ-гомологи. Блокирующими агентами для них служат высшие спирты (предпочтительно 2-этилгексанол) и моноэфиры этиленгликоля. В рецептуры составов, как правило, вводят катализаторы отверждения, обычно дибутилоксид олова, реже – органические соли висмута.

Материал, полученный на основе нейтрализованной модифицированной эпоксидной смолы, пригоден для электроосаждения (это составная часть ванн), но его нельзя использовать для диспергирования пигментов. Для этого получают другой пленкообразователь, состоящий из более низкомолекулярной эпоксидной смолы и четвертичного аммониевого основания. Пигментная паста, содержащая этот аддукт, пигменты (диоксид титана, сажа), наполнители (каолин) и функциональные добавки, представляет собой второй состав, который в смеси с первым (водной дисперсией нейтрализованной эпоксидной смолы) загружают в ванну катодного электроосаждения.

Модифицированные эпоксидные смолы – основной, но не единственный вид пленкообразователей для лакокрасочных материалов катодного электроосаждения. Заслуживают внимания также катодно-стабилизированные пленкообразователи, получаемые по реакции фенолов (в том числе бисфенола А) с формальдегидом

и вторичными аминами или аминспиртами. Эти продукты могут отверждаться как с помощью фенольных смол, так и с использованием блокированных полиизоцианатов.

Другие подобные пленкообразователи получают на основе акриловых смол, содержащих третичные аминогруппы (например, диметиламиноэтилметакрилата). Пленкообразователи акрилового типа также получают по полимераналогичным реакциям. При этом используют эпоксиакриловые смолы и к ним присоединяют третичные или вторичные полиамины, после чего проводят нейтрализацию кислотами.

Применяют также катодно-активные пленкообразователи на основе сополимеров малеинового ангидрида, которые, как известно, могут вступать в реакцию с третичными и вторичными диаминами с образованием имидов, становящихся после нейтрализации водорастворимыми.

Пленкообразователи на основе акриловых смол, как правило, комбинируют с аминосмолами. На их основе получают однослойные покрытия, используемые в качестве грунта под покрытия из других материалов, например эпоксидных.

Несмотря на принципиальные различия применяемых материалов в процессах катодного и анодного электроосаждения имеется много общего.

Катионоактивные пленкообразователи, так же как и анионоактивные, в водных растворах диссоциируют на ионы. Но при нанесении материала методом катодного электроосаждения их направление в электрополе иное: поликатионы движутся к отрицательно заряженному изделию – катоду. На катоде в результате электрохимических реакций восстановления воды образуются молекулярный водород, который улетучивается из ванны, и гидроксил-ионы, взаимодействующие с катионами пленкообразователя и преобразующие его в амин. Аминогруппы делают пленкообразователь недостаточно гидрофильным, что вызывает его коагуляцию и приводит к образованию пленки на катоде (изделии).

На аноде вода за счет электрохимического окисления образует молекулярный кислород, который выделяется из ванны, и протоны, взаимодействующие с агентами нейтрализации с образованием кислотных ионов, движущихся к аноду. Кроме того, на аноде металлы могут окисляться, переходить в ионы и снова восстанавливаться на катоде (реакции на электродах приведены на рис. 4.4).

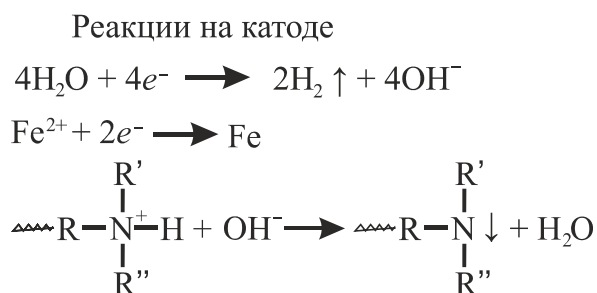
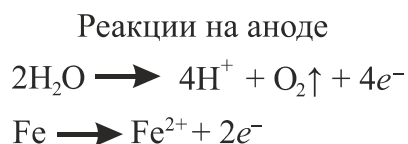


Рис. 4.4. Реакции на электродах при катодном электроосаждении

### *Составление рецептур водорастворимых лакокрасочных материалов для катодного электроосаждения*

#### ЗАДАЧА № 4.4

Рассчитать степень пигментирования, ОКП грунтовки для окрашивания автомобилей методом катодного электроосаждения, состоящей из нейтрализованной водной дисперсии пленкообразователя и обводненной пигментной пасты, которые в определенном соотношении дозируют в ванну электроосаждения.

Пигментная паста представляет собой дисперсию пигментов и наполнителя в растворе пленкообразователя, нейтрализованного уксусной кислотой (плотность пленки – 1,3 г/см<sup>3</sup>). В качестве пигментов применяют диоксид титана (плотность – 4,1 г/см<sup>3</sup>), сажу (плотность – 2,1 г/см<sup>3</sup>), каолин (плотность – 2,6 г/см<sup>3</sup>) и основной карбонат свинца (плотность – 6,4 г/см<sup>3</sup>). В пасту добавляют дибутилоксид олова в качестве катализатора отверждения. Рецептура приведена в табл. 4.4.

Таблица 4.4

#### Рецептура пигментной пасты для грунтовки катодного электроосаждения

Компонент	Рецептура, % (г)	Рецептура на сухое вещество, % (г)
Дисперсионная смесь (70%)	18,5	13,0
Обессоленная вода	34,2	–
Уксусная кислота (90%)	0,5	–
Сажа	0,5	0,5
Основной силикат свинца	4,8	4,8
Каолин	6,8	6,8
Диоксид титана	32,5	32,5
Дибутилоксид олова	2,2	–
<i>Итого</i>	100,0	57,6



*Технология изготовления пигментной пасты:* пигменты и катализатор предварительно смешивают с раствором пленкообразователя, уксусной кислотой и обессоленной водой, затем диспергируют в аппарате с мешалкой до требуемого размера частиц (12 мкм). После установления необходимой массовой доли нелетучих веществ и значения рН данная пигментная паста считается готовой для использования.

Пленкообразователь грунтовочного состава содержит модифицированную эпоксидную смолу (плотность пленки – 1,3 г/см<sup>3</sup>), отвердитель, алкилфениловый эфир полипропиленгликоля (плотность пленки – 1,3 г/см<sup>3</sup>) и пеногаситель. Отвердителем служит смесь ТДИ (плотность пленки – 1,3 г/см<sup>3</sup>) и ГМДИ (плотность пленки – 1,3 г/см<sup>3</sup>) в виде 70%-ного раствора в метилизобутилкетоне (МИБК).

В качестве средства нейтрализации состав содержит уксусную кислоту. После перемешивания растворитель (МИБК, изобутанол) по возможности полностью удаляется вакуумной дистилляцией.

Массовая доля нелетучих веществ регулируется обессоленной водой. Рецептuru пленкообразующей части (дисперсии) приведена в табл. 4.5.

Таблица 4.5

**Рецептура пленкообразующей части (дисперсии)  
для катодного электроосаждения**

Компонент	Рецептура, % (г)	Рецептура на сухое вещество, % (г)
Модифицированная эпоксидная смола (70%)	29,9	20,9
Сшивающий агент ТДИ (70%)	8,1	5,7
Сшивающий агент ГМДИ (70%)	7,0	4,9
Алкилфениловый эфир пропиленгликоля	2,8	2,8
Пеногаситель	0,1	–
Уксусная кислота	0,5	–
Обессоленная вода	51,6	–
<i>Итого</i>	100,0	34,3

Готовая к применению грунтовка для катодного электроосаждения состоит из обессоленной воды, дополнительного количества уксусной кислоты, пленкообразующей дисперсии (плотность пленки – 1,26 г/см<sup>3</sup>) и пигментной пасты. Ее полная рецептура сведена в табл. 4.6.

Таблица 4.6

**Полная рецептура грунтовочного состава ванны  
для катодного электроосаждения**

Компонент	Рецептура, % (г)	Рецептура на сухое вещество, % (г)
Обессоленная вода	45,9	–
Уксусная кислота (10%)	0,1	–
Пленкообразующая часть (34,3%, табл. 4.5)	43,0	14,7
Пигментная паста (57,6%, табл. 4.4):	11,0	6,3
дисперсионная смесь (70%)	2,0	1,4
обессоленная вода	3,8	–
уксусная кислота (90%)	0,1	–
сажа	0,1	0,1
основной силикат свинца	0,5	0,5
каолин	0,7	0,7
диоксид титана	3,6	3,6
дибутилоксид олова	0,2	–
<i>Итого</i>	100,0	21,0

Значение pH необходимо поддерживать равным ( $6,0 \pm 0,3$ ), регулируя его разбавленной уксусной кислотой; массовая доля нелетучих веществ (20%) регулируется добавлением обессоленной воды. При испытании грунтовку наносят на цинк-фосфатированную поверхность стали. Осаждение проводят в течение 2 мин при напряжении 300 В, после чего изделия хорошо промывают под струей воды. Покрытие отверждают в течение 20 мин при  $160^\circ\text{C}$ . Толщина сухой пленки 25 мкм.

*Решение:*

1. Рассчитаем степень пигментирования и ОКП грунтовки для катодного электроосаждения:

$$C_{T_{\text{пигм}}} = \frac{4,9}{14,7 + 1,4} = \frac{0,3}{1};$$

$$\text{ОКП} = \frac{\frac{0,1}{2,1} + \frac{0,5}{6,4} + \frac{0,7}{2,6} + \frac{3,6}{4,1}}{\frac{0,1}{2,1} + \frac{0,5}{6,4} + \frac{0,7}{2,6} + \frac{3,6}{4,1} + \frac{14,7}{1,3} + \frac{1,4}{1,3}} \cdot 100 = 9,3\%.$$

## 5.1. Термопластичные порошковые краски

Пленкообразователями для термопластичных порошковых красок в основном являются следующие полимеры:

- 1) полиэтилен;
- 2) поливинилхлорид;
- 3) полиамиды;
- 4) сополимеры этилена с винилацетатом;
- 5) насыщенные полиэферы.

Термопластичные порошковые краски применяют для получения покрытий, к декоративным свойствам которых не предъявляются высокие требования. Они преимущественно рекомендуются как материалы функционального назначения для получения химически стойких, антифрикционных и других покрытий.

Порошковые краски 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) 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 порошковых красок их применяют чаще всего.

Порошковые краски 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.

Порошковые краски 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.

Порошковые краски на основе *полиэфиров* (линейные сложные ароматические полиэферы) чаще всего наносят электростатическим распылением; при 240–300°C они образуют покрытия, обладающие хорошей адгезией, эластичностью, водо- и атмосферостойкие.

## 5.2. Терморреактивные порошковые краски

### 5.2.1. Эпоксидные краски

Основным сырьем для их получения служат ароматические (диановые) смолы с молекулярной массой 1500–3000, температурой стеклования 50–65°C и температурой размягчения 80–100°C. Реже применяют смолы на основе бисфенола F и новолаков.

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:

- 1) дициандиамид и его замещенные и производные;
- 2) полифенолы;
- 3) ангидриды кислот.

**Дициандиамид** 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, дициандиамид менее реакционноспособен, поэтому требует применения катализаторов. Часто вместо него используют замещенные дициандиамины (арилбисгуаниды), так как они более активны. Если дициандиамид отверждает в течение 15–30 мин при 185–220°C, то его замещенные продукты – в течение 10–15 мин при 150–180°C.

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** – фенолы (например бисфенол А) и их аддукты с эпоксидными смолами. Реакционноспособными 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.

**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-гидроксиэфиров, образуя пространственную структуру.

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. При этом количество применяемого ангидрида меньше стехиометрически рассчитанного.

Покрyтия 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 электростатическим распылением, однако их можно наносить и на установках в кипящем слое.

### **Составление рецептур эпоксидных порошковых красок**

#### **ЗАДАЧА № 5.1**

Примерная рецептура белой порошковой краски для окрашивания бытовой техники и металлической мебели представлена в табл. 5.1. Рассчитаем массовое соотношение между эпоксидной смолой и отвердителем, степень пигментирования и ОКП.

*Исходные данные:* пленкообразователь – эпоксидная смола на основе бисфенола А (эпоксидная эквивалентная масса – 715–835, плотность пленки – 1,2 г/см<sup>3</sup>), отвердитель – производное дициандиамида (NH-экв. масса – 38, плотность пленки – 1,2 г/см<sup>3</sup>), агент розлива – смесь из эпоксидной смолы и полиакриловой смолы в соотношении 9 : 1 (эпоксидная эквивалентная масса – 740–870, плотность пленки – 1,2 г/см<sup>3</sup>); пигментная часть состоит из диоксида титана (плотность – 4,1 г/см<sup>3</sup>) и наполнителей – тяжелый шпат (плотность – 4,3 г/см<sup>3</sup>) и карбонат кальция (плотность – 2,7 г/см<sup>3</sup>).

Таблица 5.1

#### **Рецептура порошковой эпоксидной краски**

Компонент	Рецептура, % (г)
Эпоксидная смола	55,7
Отвердитель (производное дициандиамида)	2,8
Агент розлива (полиакриловая смола в эпоксидной смоле)	2,9
Диоксид титана (рутил)	24,4
Тяжелый шпат	12,7
Карбонат кальция	1,5
<i>Итого</i>	100,0

Краску наносят способом электростатического распыления на фосфатированную поверхность. Получают покрытия толщиной 80–100 мкм. Режим отверждения: 8 мин при 180°С. Покрытие имеет эластичность по Эриксену 9,8 мм.

*Решение:*

1. Рассчитаем массовое соотношение между эпоксидной смолой ( $m_{\text{эп. см}}$ ) и отвердителем ( $m_{\text{отв}}$ ):

$$\frac{m_{\text{эп. см}}}{m_{\text{отв}}} = \frac{55,7 + 2,9 \cdot 0,9}{2,8} = \frac{58,3}{2,8} = \frac{20,8}{1}.$$

2. Рассчитаем ОКП и степень пигментирования:

$$\text{ОКП} = \frac{\frac{24,4}{4,1} + \frac{12,7}{4,3} + \frac{1,5}{2,7}}{\frac{24,4}{4,1} + \frac{12,7}{4,3} + \frac{1,5}{2,7} + \frac{55,7 + 2,9 + 2,8}{1,2}} \cdot 100 = 15,6\%;$$

$$C_{\text{T пигм}} = \frac{24,4 + 12,7 + 1,5}{55,7 + 2,9 + 2,8} = \frac{0,6}{1}.$$

## ЗАДАЧА № 5.2

В табл. 5.2 представлена рецептура порошковой краски для покрытий функционального назначения. Рассчитать мольное соотношение между фенольной и эпоксидной смолами, степень пигментирования и ОКП.

*Исходные данные:* пленкообразователь – эпоксидная смола, модифицированная фенольной новолачной смолой ( $\text{ЭЧ} = 2,6$ , эпоксидная эквивалентная масса – 500–560, плотность пленки –  $1,2 \text{ г/см}^3$ ), отвердитель – аддукт бисфенола А (NH-экв. масса – 240–270, плотность пленки –  $1,2 \text{ г/см}^3$ ), содержащий ускоритель и 2% полиакриловой смолы в качестве агента розлива; пигментная часть состоит из красного железоксидного пигмента (плотность –  $5,1 \text{ г/см}^3$ ) и наполнителя сульфата бария (плотность –  $4,3 \text{ г/см}^3$ ); загуститель – гидрофобизированная пирогенная кремниевая кислота (плотность –  $2,0 \text{ г/см}^3$ ).

Таблица 5.2

### Рецептура эпоксидной краски функционального назначения

Компонент	Рецептура, % (г)
Эпоксидноволачная смола	46,0
Аддукт бисфенола А	24,0
Красный железоксидный пигмент	15,0
Сульфат бария	15,0
<i>Итого</i>	100,0

Порошковую краску наносят в электростатическом поле на металлические изделия, покрытия отверждают при 235°C (температура на изделии) в течение 1 мин. Полученное покрытие характеризуется высокой химической и коррозионной стойкостью.

*Решение:*

1. Рассчитаем мольное соотношение между отвердителем ( $n_{\text{отв}}$ ) и эпоксидной смолой ( $n_{\text{эп. см}}$ ), зная массы отвердителя и эпоксидной смолы в рецептуре и средние значения эквивалентной массы отвердителя и эпоксиды:

$$\frac{n_{\text{отв}}}{n_{\text{эп. см}}} = \frac{\frac{m_{\text{отв}}}{\text{NH-экв. масса}}}{\frac{m_{\text{эп. см}}}{\text{Эп. экв. масса}}} = \frac{\frac{24}{255}}{\frac{46}{530}} = \frac{1,1}{1}.$$

2. Степень пигментирования составляет

$$C_{\text{T пигм}} = \frac{15,0 + 15,0}{46,0 + 24,0} = \frac{0,4}{1};$$

$$\text{ОКП} = \frac{\frac{15,0}{5,1} + \frac{15,0}{4,3}}{\frac{15,0}{5,1} + \frac{15,0}{4,3} + \frac{46,0 + 24,0}{1,2}} \cdot 100 = 9,9\%.$$

### 5.2.2. Эпоксидно-полиэфирные краски

Эпоксидно-полиэфирные (гибридные) краски представляют собой смесь эпоксидной и полиэфирной смол. Последняя содержит свободные карбоксильные группы. Обе смолы должны иметь температуру стеклования не ниже 50°C, поэтому полиэфир является продуктом взаимодействия ароматических карбоновых кислот и относительно короткоцепных полиспиртов. Соотношение полиэфира и эпоксидной смолы в смеси составляет (70 : 30)–(50 : 50).

Стехиометрическое соотношение эпоксиды ( $m_{\text{эп. см}}$ ) и полиэфира ( $m_{\text{полиэф. см}}$ ) рассчитывается по функциональным группам, исходя из кислотного числа полиэфира (КЧ) и эпоксиэквивалентной массы эпоксиды:

$$\frac{m_{\text{эп. см}}}{m_{\text{полиэф. см}}} = \frac{\text{КЧ} \cdot \text{Эп. экв. масса}}{56100}.$$



Так как кислотные группы полиэфира 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 140–200°C.

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.

### *Составление рецептур эпоксидно-полиэфирных порошковых красок*

#### **ЗАДАЧА № 5.3**

В табл. 5.3 приведен примерный состав эпоксидно-полиэфирной краски для декоративных покрытий. Рассчитать мольное соотношение сшивающих компонентов, степень пигментирования и ОКП.

*Исходные данные:* пленкообразователь – насыщенный полиэфир ( $KЧ = 50$  мг КОН/г, плотность пленки –  $1,2$  г/см<sup>3</sup>) и эпоксидная смола (эпоксиэквивалентная масса – 730–820, плотность пленки –  $1,2$  г/см<sup>3</sup>), температура размягчения 95–106°C; пигментная часть содержит диоксид титана (плотность –  $4,1$  г/см<sup>3</sup>) и наполнитель сульфат бария (плотность –  $4,3$  г/см<sup>3</sup>); агент розлива – полиакриловая смола; добавка – бензоин.

**Рецептура эпоксидно-полиэфирной краски (40 : 60)  
для декоративных покрытий**

Компонент	Рецептура, % (г)
Карбоксилсодержащий полиэфир	35,5
Эпоксидная смола	23,6
Диоксид титана (рутил)	30,0
Тяжелый шпат	10,0
Агент розлива	0,6
Бензоин	0,3
<i>Итого</i>	100,0

Краску получают по описанному выше способу. Агент розлива можно предварительно смешивать с эпоксидной смолой в расплаве и применять в виде одного компонента. Покрытия отверждают 15 мин при 180°C.

*Решение:*

1. Соотношение сшивающихся компонентов рассчитывают следующим образом:

$$\frac{n_{\text{Эп. см}}}{n_{\text{полиэф. см}}} = \frac{\frac{m_{\text{Эп. см}}}{\text{Эп. экв. масса}}}{\frac{m_{\text{полиэф. см}} \cdot \text{КЧ}}{56100}} = \frac{\frac{23,6}{775}}{\frac{35,5 \cdot 50}{56100}} = \frac{0,96}{1}.$$

Таким образом, в данном составе есть небольшой стехиометрический избыток полиэфира.

2. Степень пигментирования и значение ОКП

$$C_{\text{Т пигм}} = \frac{30,0 + 10,0}{23,6 + 35,5} = \frac{0,7}{1};$$

$$\text{ОКП} = \frac{\frac{30,0}{4,1} + \frac{10,0}{4,3}}{\frac{30,0}{4,1} + \frac{10,0}{4,3} + \frac{23,6 + 35,5}{1,2}} \cdot 100 = 16,4\%.$$

### 5.2.3. Полиэфирные краски

**5.2.3.1. Карбоксилсодержащие полиэфирные краски.** Основой полиэфирных красок, как и гибридных, являются карбоксилсодержащие полиэфирные. В качестве отвердителя для них в течение длительного времени применяют триглицидилизоцианурат (рис. 5.1).

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

Покрyтия, 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. 5.1). Несмотря на то, что эти соединения менее активны, чем ТГИЦ, с их применением образуются покрyтия, близкие по свойствам покрyтиям, отвержденным ТГИЦ.

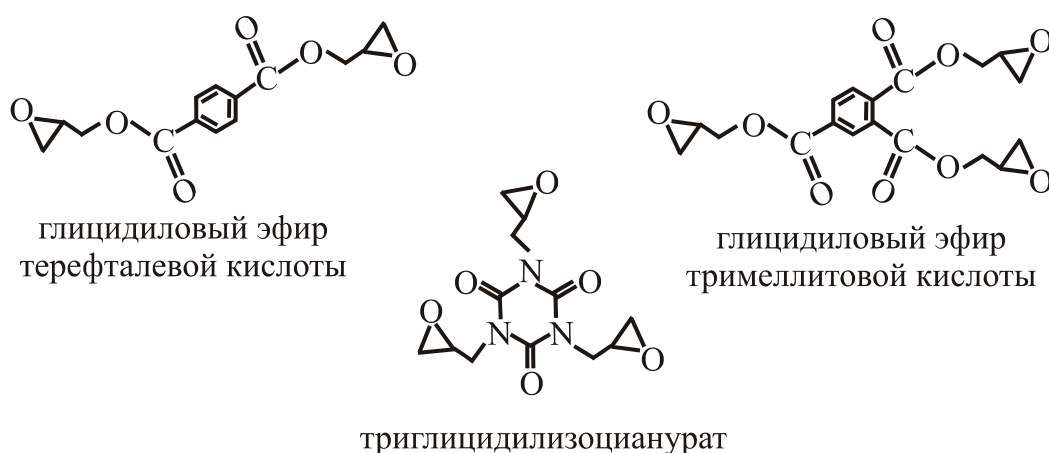


Рис. 5.1. Отвердители для порошковых полиэфирных красок

В качестве отвердителей используют и другие классы соединений. Например, эффективно реагируют с карбоксильными группами β-гидроксиламида алифатических дикарбоновых кислот. Эти продукты малотоксичны, характеризуются относительно высокими температурами плавления (120°C) и не пригодны для низкотемпературного формирования покрyтий. Технически доступным отвердителем является тетраакис-2-гидроксиалкиладипинамид.

Взаимодействие  $\beta$ -гидроксиамидов 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 8–40 мин при 150–200°C. Они обладают столь же высокой атмосферной стойкостью как и покрытия с ТГИЦ.

### *Составление рецептур карбоксилсодержащих полиэфирных порошковых красок*

#### **ЗАДАЧА № 5.4**

Рецептура типовой полиэфирной краски для окрашивания металлических изделий представлена в табл. 5.4. Рассчитать степень пигментирования и ОКП.

*Исходные данные:* пленкообразователь – стабилизированная насыщенная полиэфирная смола ( $KЧ = 32$  мг КОН/г, плотность пленки –  $1,2$  г/см<sup>3</sup>); отвердитель – тетраакис-2-гидроксиалкиладипинамид (плотность пленки –  $1,2$  г/см<sup>3</sup>); пигмент – диоксид титана (плотность –  $4,1$  г/см<sup>3</sup>); добавки: полиакриловая смола (агент розлива), бензоин.

Таблица 5.4

**Рецептура белой краски по металлу для наружных работ**

Компонент	Рецептура, % (г)
Карбоксилсодержащий полиэфир	56,0
Отвердитель	3,0
Диоксид титана	40,0
Агент розлива	0,8
Бензоин	0,2
<i>Итого</i>	100,0

*Решение:* степень пигментирования и значение ОКП

$$C_{T_{\text{пигм}}} = \frac{40,0}{56,0 + 3,0} = \frac{0,68}{1};$$

$$\text{ОКП} = \frac{\frac{40,0}{4,1}}{\frac{40,0}{4,1} + \frac{56,0 + 3,0}{1,2}} \cdot 100 = 16,6\%.$$

*Технология изготовления:* компоненты предварительно смешивают и экструдуют при 100°C. Полученный плав порошковой краски охлаждают, измельчают и просеивают.

**5.2.3.2. Гидроксилсодержащие полиэфирные краски.** Краски на основе гидроксилсодержащих полиэфиров, отверждаемые блокированными полиизоцианатами. Эти полиэфиры имеют относительно низкие значения гидроксильного числа (25–60 мг КОН/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. 5.2).

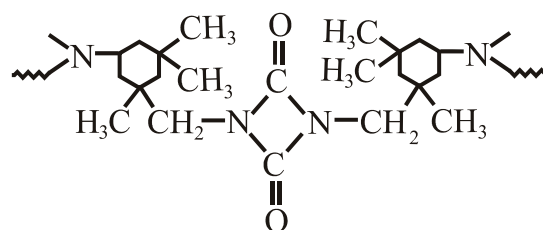


Рис. 5.2. Полиуретдион на основе изофорондиизоцианата

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 (рис. 5.2). 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.

### *Составление рецептур гидроксилсодержащих полиэфирных порошковых красок*

#### **ЗАДАЧА № 5.5**

Белая полиэфируретановая краска для наружного применения имеет состав, представленный в табл. 5.5. Рассчитать соотношение отвердителя и пленкообразователя, степень пигментирования и ОКП.

*Исходные данные:* пленкообразующая часть краски состоит из ароматического полиэфира (ГЧ = 45–55 мг КОН/г, КЧ = 8 мг КОН/г, плотность пленки – 1,2 г/см<sup>3</sup>) и 2-полиуретдиона, полученного на основе изофорондиизоцианата ( $C_{NCO} = 13,5\%$ , плотность пленки – 1,2 г/см<sup>3</sup>); отвердитель и пленкообразователь применяют в стехиометрическом соотношении; пигмент – диоксид титана (плотность пленки – 4,1 г/см<sup>3</sup>), агент розлива – полиакриловая смола; добавка бензоин; катализатор – октоат олова.

Таблица 5.5

#### **Рецептура белой полиуретановой краски для наружного применения**

Компонент	Рецептура, % (г)
Гидроксилсодержащий полиэфир	48,6
Циклоалифатический полиуретдион	13,4
Агент розлива	1,5
Катализатор	1,0
Бензоин	0,5
Диоксид титана (рутил)	35,0
<i>Итого</i>	100,0

*Решение:*

1. Рассчитаем изоцианатное число

$$ИЧ = \frac{ГЧ}{C_{NCO}} \cdot 7,49 = \frac{50}{13,5} \cdot 7,49 = 27,74 \text{ г.}$$

Это означает, что 27,74 г отвердителя необходимо для стехиометрического взаимодействия со 100 г гидроксилсодержащего полиэфира.

Тогда для 48,6 г полиэфира необходимо  $27,74 \cdot 48,6 / 100 = 13,5$  г отвердителя. Следовательно, в рецептуре предусмотрено практически стехиометрическое соотношение изоцианатных и гидроксильных групп.

2. Степень пигментирования и значение ОКП

$$C_{T_{\text{пигм}}} = \frac{35,0}{48,6 + 13,4} = \frac{0,56}{1};$$

$$\text{ОКП} = \frac{\frac{35,0}{4,1}}{\frac{35,0}{4,1} + \frac{48,6 + 13,4}{1,2}} \cdot 100 = 14,5\%.$$

#### 5.2.4. Полиакриловые краски

Полиакриловые краски 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 дороги, их выпускают в меньших количествах и используют в тех случаях, когда от покрытий требуется особенно хороший внешний вид и высокая атмосферо- и химическая стойкость.

Более других распространены полиакриловые краски на основе эпоксидно-акриловых смол (или глицидилсодержащих полиакрилатов), представляющих собой сополимеры с мономерами,

содержащими эпоксидные группы. Практически во всех случаях при сополимеризации в качестве сомономера используется глицидилметакрилат (рис. 5.3).

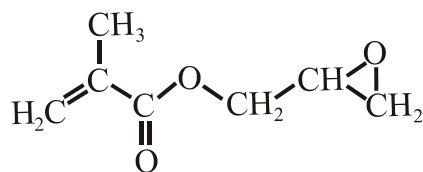


Рис. 5.3. Глицидилметакрилат

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

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 β-гидроксиэфиры, способные в свою очередь снова взаимодействовать с ангидридами. 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.



В табл. 5.6 представлена рецептура эпоксидно-акрилового лака для окрашивания автомобилей, который содержит эпоксидно-акриловую смолу (эп. экв. = 660), полиангидрид додецилдикарбоновой кислоты (карбоксииквивалент = 106) и триметилпропан в качестве сореагента (экв. масса = 44,7); добавка бензоин, средство для удаления воздуха, светостабилизатор – смесь гидроксифенилбензотриазола и стерически затрудненного пиперидина.

Таблица 5.6

**Рецептура порошкового лака для окрашивания автомобилей**

Компонент	Рецептура, % (г)
Эпоксиакриловая смола	73,3
Полиангидрид додецилдикарбоновой кислоты	20,3
Триметилпропан	1,6
Бензоин	0,4
Деаэратор	0,4
Гидроксibenзотриазол	2,4
Стерически затрудненный пиперидин	1,6
<i>Итого</i>	100,0

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

Полиакриловые порошковые краски можно получать не только на основе эпоксидноакриловых 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, гидроксиалкиламида, эпоксидные смолы. При отверждении этих пленкообразователей эфирами поликарбоновых кислот или гидроксиалкиламидами образуются светостойкие 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.

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 из 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 другие.



## ЛИТЕРАТУРА

### Основная

1. Мюллер, Б. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур / Б. Мюллер, У. Пот. – М.: Пэйнт-Медиа, 2007. – 237 с.

2. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Т. Брок, М. Гротэклаус, П. Мишке. – М.: Пэйнт-Медиа, 2007. – 548 с.

3. Фрейтаг, В. Краски, покрытия и растворители. Состав, производство, свойства и анализ / В. Фрейтаг, Д. Стойе. – СПб.: Профессия, 2007. – 528 с.

4. Толмачев, И. А. Водно-дисперсионные краски: краткое руководство для инженеров-технологов / И. А. Толмачев, Н. А. Петренко. – М.: Пэйнт-Медиа, 2010. – 106 с.

5. Хайлен, В. Добавки для водорастворимых лакокрасочных материалов / В. Хайлен. – М.: Пэйнт-Медиа, 2011. – 176 с.

6. Прокопчук, Н. Р. Химия и технология пленкообразующих веществ: учебное пособие для студентов вузов / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько. – Минск: БГТУ, 2004. – 423 с.

7. Зомборн, Р. Добавки / Р. Зомборн. – М.: Пэйнт-Медиа, 2005. – 88 с.

### Дополнительная

1. Прокопчук, Н. Р. Химия и физика пленкообразующих веществ / Н. Р. Прокопчук, А. Л. Шутова, П. П. Казаков. – Минск: БГТУ, 2014. – 365 с.

2. Индейкин, Е. А. Пигментирование лакокрасочных материалов / Е. А. Индейкин, Л. Н. Лейбзон, И. А. Толмачев. – Л.: Химия, 1986. – 160 с.

3. Соломон, Д. Г. Химия органических пленкообразователей / Д. Г. Соломон. – М.: Химия, 1971. – 319 с.

4. Сорокин, М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ: учебник для вузов / М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шоде, З. А. Кочнова. – М.: Химия, 1981. – 448 с.

5. Крутько, Э. Т. Химия и технология лакокрасочных материалов и покрытий: учебное пособие для студентов вузов / Э. Т. Крутько, Н. Р. Прокопчук. – Минск: БГТУ, 2004. – 314 с.

6. Дринберг, С. А. Растворители для лакокрасочных материалов: справочное пособие / С. А. Дринберг, Э. Ф. Ицко. – 3-е изд. – СПб.: Химиздат, 2003. – 216 с.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	3
<b>1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ СОСТАВЛЕНИЯ РЕЦЕПТУР ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....</b>	<b>5</b>
1.1. Состав лакокрасочных материалов.....	5
1.2. Классификация лакокрасочных материалов.....	6
1.3. Параметры, учитываемые при составлении рецептур лакокрасочных материалов .....	7
1.4. Влияние объемной концентрации пигментов на свойства лакокрасочных покрытий .....	9
<b>2. ОРГАНОРАСТВОРИМЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ .....</b>	<b>14</b>
2.1. Лакокрасочные материалы естественной сушки.....	14
2.1.1. Лакокрасочные материалы, формирующие покрытия в результате физических процессов.....	14
2.1.2. Материалы, формирующие покрытия в результате окислительной полимеризации.....	15
2.1.3. Двухупаковочные (двухкомпонентные) составы	25
2.1.3.1. Полиуретановые лакокрасочные материалы	26
2.1.3.2. Эпоксидные лакокрасочные материалы .....	36
2.2. Лакокрасочные материалы горячей сушки.....	43
2.2.1. Материалы на основе аминосмол.....	44
2.2.2. Сопутствующие компоненты аминосмол.....	49
2.2.3. Реакции отверждения и их катализ .....	53
<b>3. ВОДОНЕРАЗБАВЛЯЕМЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ</b>	<b>59</b>
3.1. Материалы, формирующие покрытия в результате физических процессов .....	60
3.1.1. Краски на основе полиакриловых дисперсий.....	64
3.1.2. Краски на основе силиконовых смол .....	69
3.2. Материалы, химически отверждаемые в естественных условиях .....	71

3.2.1. Материалы, формирующие покрытия с участием кислорода воздуха.....	71
3.2.1.1. Водоразбавляемые составы на основе алкидных смол.....	71
3.2.1.2. «Гибридные» системы.....	75
3.2.2. Двухупаковочные составы.....	77
3.2.2.1. Полиуретановые материалы.....	77
3.2.2.2. Эпоксидные материалы.....	83
<b>4. ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ</b>	<b>88</b>
4.1. Материалы на основе аминосмол.....	89
4.2. Материалы, наносимые способом электроосаждения.....	97
4.2.1. Лакокрасочные материалы для анодного электроосаждения.....	97
4.2.2. Лакокрасочные материалы для катодного электроосаждения.....	101
<b>5. ПОРОШКОВЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ</b>	<b>107</b>
5.1. Термопластичные порошковые краски.....	107
5.2. Терморезистивные порошковые краски.....	108
5.2.1. Эпоксидные краски.....	108
5.2.2. Эпоксидно-полиэфирные краски.....	112
5.2.3. Полиэфирные краски.....	114
5.2.3.1. Карбоксилсодержащие полиэфирные краски.....	114
5.2.3.2. Гидроксилсодержащие полиэфирные краски.....	117
5.2.4. Полиакриловые краски.....	119
<b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....	<b>123</b>

Учебное издание

**Шутова Анна Леонидовна  
Сабадаха Елена Николаевна**

**ОСНОВЫ  
РЕЦЕПТУРОСТРОЕНИЯ  
ЛАКОКРАСОЧНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

Учебно-методическое пособие

Редактор *Ю. Д. Нежикова*  
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко*  
Корректор *Ю. Д. Нежикова*

Подписано в печать 09.10.2017. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 7,4. Уч.-изд. л. 7,6.  
Тираж 50 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя,  
изготовителя, распространителя печатных изданий  
№ 1/227 от 20.03.2014.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.