

## Лекція №2

### Тема2. Лакофарбові матеріали на основі поліконденсаційних смол

**Мета.** Ознайомити студентів з лакофарбовими матеріалами на основі поліконденсаційних смол, розглянути класифікацію, синтез, одержання, властивості і застосування алкідних, аміноальдегідних, фенолоформальдегідних, епоксидних, поліефірних, поліуретанових і кремнійорганічних олігомерів і лакофарбових покриттів на їх основі.

#### План

##### Вступ

- 1.1 Алкідні лакофарбові матеріали
  - 1.1.1. Класифікація алкідних смол і лаків на їх основі
  - 1.1.2. Синтез алкідів
  - 1.1.3. Одержання алкідних лакофарбових матеріалів
  - 1.1.4. Властивості і застосування алкідних лакофарбових матеріалів
- 1.2 Аміноальдегідні лакофарбові матеріали
  - 1.2.1. Карбамідноформальдегідні лакофарбові матеріали
    - 1.2.1.1. Синтез карбамідоформальдегідної смоли
    - 1.2.1.2. Одержання карбамідоформальдегідної смоли і лакофарбових матеріалів на її основі
    - 1.2.1.3. Властивості і застосування карбамідоформальдегідних лакофарбових матеріалів
  - 1.2.2. Меламіноформальдегідні лакофарбові матеріали
    - 1.2.2.1. Синтез меламіноформальдегідної смоли
    - 1.2.2.2. Одержання меламіноформальдегідної смоли і лакофарбових матеріалів на її основі
    - 1.2.2.3. Властивості і застосування меламіноформальдегідних лакофарбових матеріалів
- 1.3. Фенолоформальдегідні лакофарбові матеріали
  - 1.3.1. Синтез фенолоформальдегідної смоли
  - 1.3.2. Одержання фенолоформальдегідної смоли і лакофарбових матеріалів на її основі
  - 1.3.3. Властивості і застосування фенолоформальдегідних лакофарбових матеріалів
- 1.4. Епоксидні лакофарбові матеріали
  - 1.4.1. Синтез епоксидної смоли
  - 1.4.2. Класифікація епоксидних лакофарбових матеріалів
  - 1.4.3. Епоксидні лакофарбові матеріали, що містять органічні розчинники
  - 1.4.4. Епоксіефірні лакофарбові матеріали
  - 1.4.5. Рідкі епоксидні лакофарбові матеріали, що не містять летких розчинників
  - 1.4.6. Одержання епоксидних і епоксіефірних лакофарбових матеріалів

- 1.4.7. Властивості і застосування епоксидних і епоксіефірних лакофарбових матеріалів
- 1.5. Поліефірні лакофарбові матеріали
  - 1.5.1. Лакофарбові матеріали на основі ненасичених поліефірів
    - 1.5.1.1. Синтез ненасичених поліефірних смол
    - 1.5.1.2. Склад лакофарбових матеріалів на основі ненасичених поліефірних смол
    - 1.5.1.3. Одержання лакофарбових матеріалів на основі ненасичених поліефірних смол
- 1.6. Поліуретанові лакофарбові матеріали
  - 1.6.1. Двохкомпонентні поліуретанові лакофарбові матеріали
  - 1.6.2. Властивості і застосування поліуретанових лакофарбових матеріалів
- 1.7. Кремнійорганічні лакофарбові матеріали
  - 1.7.1. Синтез поліорганосилоксанів
  - 1.7.2. Одержання кремнійорганічних лакофарбових матеріалів
  - 1.7.3. Властивості і застосування кремнійорганічних лакофарбових матеріалів

## **Зміст лекції**

### **Вступ**

Лакофарбові матеріали на основі синтетичних смол поліконденсаційного типу складають біля 40% від випуску всієї лакофарбової продукції. Найбільше поширення одержали лакофарбові матеріали на основі алкідних смол випуск яких складає біля 65% від випуску продукції на поліконденсаційних смолах і 25% від випуску всієї лакофарбової продукції.

Більшість поліконденсаційних плівкоутворювачів – термореактивні олігомери з молекулярною масою 600 – 4000. До них відносяться алкідні, аміноальдегідні, фенолоальдегідні, епоксидні, кремнійорганічні, поліуретанові і деякі інші смоли, які (за винятком кремнійорганічних) одержують на лакофарбових підприємствах. Поліконденсаційні смоли, як і лаки, які представляють собою розчини цих смол в органічних розчинниках, синтезують в лакових цехах, а пігментовані лаки (емалі, ґрунтовки, шпаклівки) – в емалевих цехах.

Так як лакофарбові матеріали на основі поліконденсаційних смол найбільш поширені з всіх лакофарбових матеріалів, то вивчення їх класифікації, позначення, особливостей синтезу, методів одержання, властивостей, областей застосування має велике значення для оволодіння студентами курсу лакофарбові матеріали.

### **1.1. Алкідні лакофарбові матеріали**

Алкідні смоли (алкідні), що застосовуються у якості плівкоутворюючих речовин у виробництві алкідних лаків і пігментованих лакофарбових матеріалів, представляють собою складні ефіри - продукти взаємодії багато

атомних спиртів з багато основними кислотами або їх ангідридами (головним чином з фталевим ангідридом), модифіковані рослинними маслами і ін.

### **1.1.1. Класифікація алкідних смол і лаків на їх основі.**

По типу спирту, що взаємодіє з фталевим ангідридом, алкідні і лакофарбові матеріали на їх основі поділяються на:

1. гліфталеві (гліцерофталати);
2. пентафталеві (пентаеритритофталати);
3. етрифталеві (етриолофталати).

По природі модифікатора, що застосовується у процесі їх синтезу, алкідні поділяються на:

- алкідні модифіковані висихаючими і напіввисихаючими рослинними маслами (ляним, соняшниковим і ін.);
- алкідні модифіковані жирними кислотами — продуктами гідролітичного розщеплення рослинних масел;
- алкідні модифіковані дегідратованим касторовим маслом; (касторове масло (рицинова олія) – його отримують з насіння рицини).
- алкідні модифіковані сумішшю рослинних масел з каніфоллю (абіетиноювою кислотою);
- алкідні модифіковані невисихаючим касторовим маслом (резили, резиліні смоли);
- алкідні модифіковані синтетичними жирними кислотами (СЖК) переважно фракції С10–С16;
- алкідні модифіковані ненасиченою фракцією жирних кислот соапстоку бавовникового масла;
- алкідні модифіковані дистильованим таловим маслом або жирними кислотами талового масла (ЖКТМ); (Талове масло це побічний продукт целюлозно-паперової продукції. Воно представляє собою суміш одноосновних кислот терпенового ряду (близьких по будові до кислот каніфолі) і одноосновних жирних кислот).
- алкідні: модифіковані синтетичними  $\alpha$ -розгалуженими кислотами С9-С19.

По здатності до висихання алкідні діляться на:

- висихаючі;
- невисихаючі.

По здатності до розчинення алкідні діляться на:

- розчинні в органічних розчинниках;
- ті, що розводяться органічними розчинниками;
- водорозведені.

Більшість алкідних смол відноситься до першого типу.

По жирності, тобто по вмісту масла, алкідні діляться на:

- жирні — з вмістом рослинного масла більше 60%;

- середні, що містять 45-59% масла;
- пісні — 33-44% масла.

Жирні алкідні смоли готують переважно на висихаючих, а пісні на напів - висихаючих маслах.

Найбільше застосування в якості плівкоутворюючих речовин мають алкідні смоли, модифіковані рослинними маслами, їх жирними кислотами і синтетичними кислотами.

Широко застосовуються також різні поєднання алкідних смол з іншими поліконденсаційними і полімеризаційними смолами, а також з нітратами целюлози. Такі суміщені смоли можна умовно назвати алкіднокомбінованими. До них відносяться алкіднокарбамідоформальдегідні, алкіднополіорганосилоксанові і уралкідні смоли, а також алкідностирольні і алкідноакрилові співполімери.

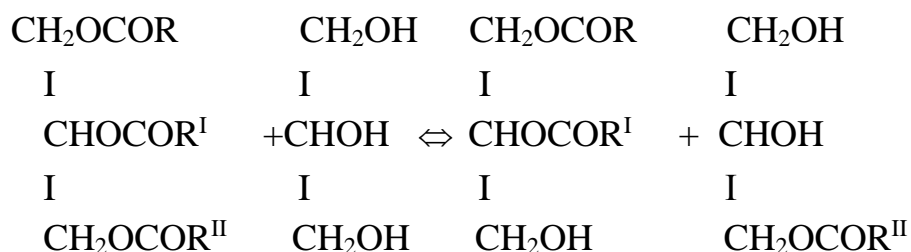
### 1.1.2. Синтез алкідів.

Алкідні смоли одержують методом алкоголіза і рідше жирнокислотним методом.

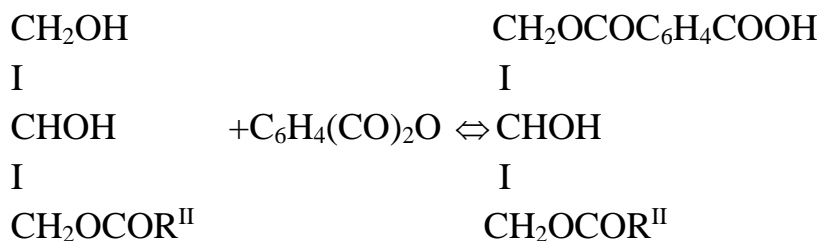
#### Метод алкоголіза.

Синтез смоли по цьому методу включає 3 стадії:

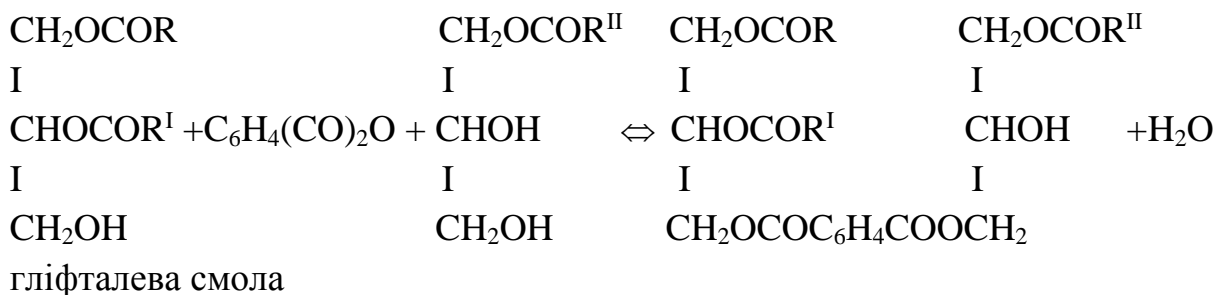
I. Перша стадія — алкоголіз або переетерифікація рослинного масла (тригліцидів його жирних кислот) багатоатомним спиртом — гліцерином при синтезі гліфталевих смол і пентаерітритом при синтезі пентафталевих смол, модифікованих рослинними маслами. Процес ведуть при 240-260°C у присутності каталізатора (кальцинована сода, гліт і ін.) В процесі алкоголізу утворюється суміш неповних ефірів гліцерину, тобто моно- і дигліцеридів при синтезі гліфталеїв і біфункціональних продуктів при синтезі пентафталеїв. Алкоголіз масел гліцерином протікає по схемі:



2. Друга стадія — етерифікація неповних ефірів (гліцеридів) фталевим ангідридом при 200-240°C з утворенням кислого ефіру:

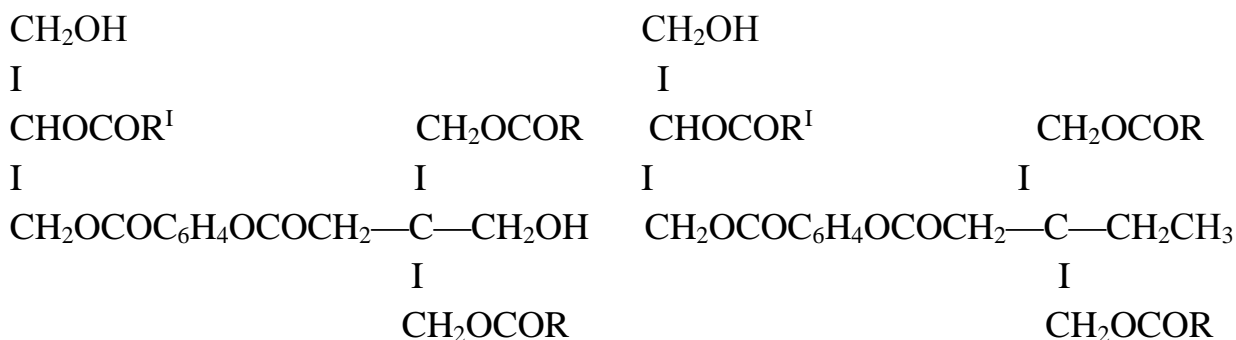


3. Третя стадія — поліетерифікація при 240-260°C з виділенням реакційної води і утворення гліфталевої смоли



Процес контролюють по в'язкості і кислотному числу смоли.

Аналогічним чином протікає синтез пентафталевої і етрифталевої смол:



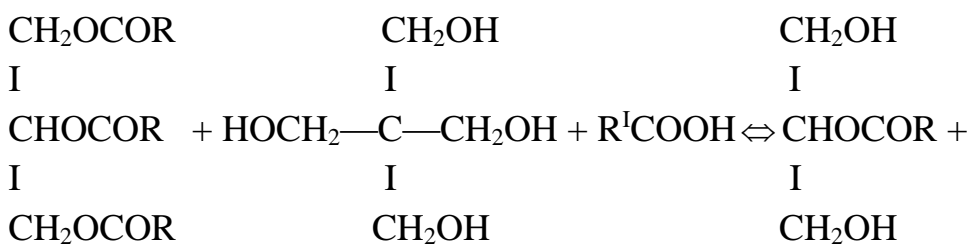
Пентафталева смола

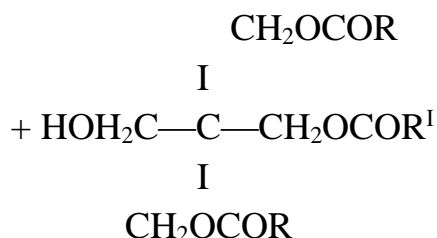
Етрифталева смола

Крім того методом алкоголіза одержують алкідні смоли, що містять каніфоль, тобто алкідні смоли модифіковані рослинними маслами сумісно з каніфоллю. Пентафталеві смоли, що містять каніфоль, у вигляді розчинів в уайт-спіриті застосовуються у якості напівфабрикатних лаків (ПФ-053В, ПФ-053Н) для емалей і в якості основи для товарних лаків ПФ-283, ПФ-587 і ін.

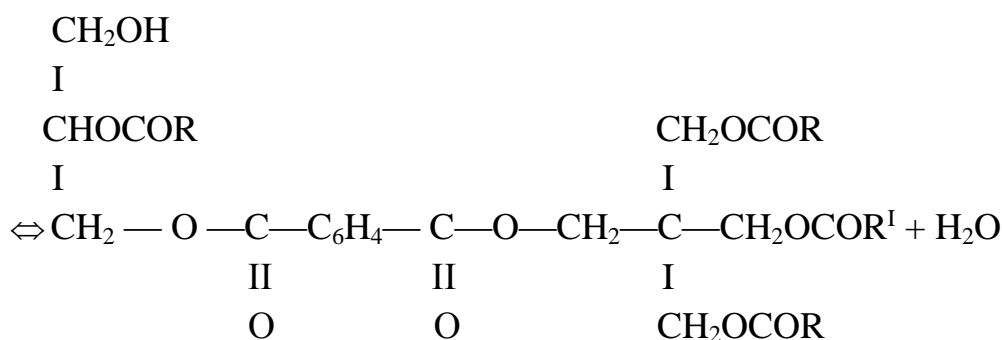
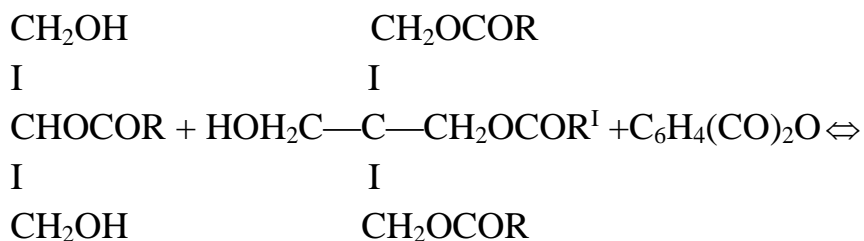
Синтез пентафталевих смол, модифікованих каніфоллю, включає 2 стадії:

Алкохоліз або переетерифікація рослинного масла (тригліцидів його жирних кислот) багатоатомним спиртом — пентаерітрином



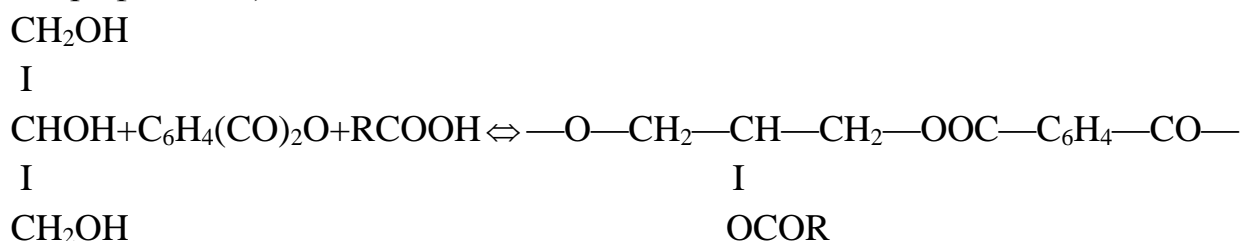


Етерифікація моногліцериду і змішаного триєфіру пентаерітриру жирних кислот і каніфолі фталевим ангідридом з утворенням пентафталевої смоли, модифікованої каніфоллю:



### Жирнокислотний метод

При синтезі алкідів цим способом відбувається утворення неповних ефірів жирних кислот і багатоатомних спиртів (стадія етерифікації з наступною їх поліетерифікацією) по схемі:



Одержані жирнокислотним методом алкідні відрізняються світлістю відтінків, підвищеною еластичністю і адгезією. Однак цей метод рідко застосовується через необхідність попереднього розщеплення масел для одержання ненасичених жирних кислот.

Алкідні відрізняються підвищеною атмосферо-, водо- і луго- стійкістю, добре висихають і утворюють при взаємодії з аміноальдегідними смолами просторові полімери, які застосовуються у виробництві високоякісних лакофарбових матеріалів (наприклад, меламіноалкідних автомобільних емалей).

### 1.1.3. Одержання алкідних лакофарбових матеріалів

Алкідні лаки одержують у вигляді розчинів гліфталевих, пентафталевих і етріфталевих смол в органічних розчинниках. Розрізняють напівфабрикатні

алкідні лаки, що застосовуються, в основному, у виробництві алкідних емалей і готові (товарні) лаки, що використовуються у різних галузях промисловості і в побуті.

При синтезі алкідів у процесі поліетерифікації виділяється вода, яку видаляють шляхом барботажування  $\text{CO}_2$  або  $\text{N}_2$  через реакційну суміш зі швидкістю до 3 м/хв. на  $1 \text{ м}^3$  смоли (блочний спосіб) або азеотропним способом. При азеотропному способі утворену воду відганяють у вигляді азеотропної суміші з ксилолом. Випаровуючись із реактора, ксилол після проходження через холодильник і розділяючу ємність повертається у обезводненому вигляді у реактор для повторення циклу. У реакційній суміші міститься 1—3% ксилолу.

У порівнянні з блочним азеотропний спосіб володіє наступними перевагами:

- збільшується вихід смоли;
- скорочуються втрати фталевого ангідриду;
- смоли мають більш світлий колір;
- значно зменшується кількість стічних вод;
- полегшується очистка реактора.

До недоліків азеотропного методу слід віднести:

- ❖ ускладнення і подорожчання апаратурного оформлення;
- ❖ подовження процесу синтезу жирних алкідних смол;
- ❖ ускладнення контролю виробництва.

При одержанні жирних алкідів, що містять більше 60% висихаючого рослинного масла, а також водорозбавлених алкідів застосовують блочний спосіб, а при одержанні пісних алкідів (33-44% масла) — азеотропний. Для одержання алкідів середньої жирності придатні обидва способи.

Синтез алкідів проводять у реакторах, які обігриваються висококиплячими органічними теплоносіями, наприклад дифенільною сумішшю. Обігрів реакторів проводять також електронагрівачами і з допомогою індукційного струму. Реактори мають мішалку, змішувачі теплообмінники, вакуумний пристрій.

Пігментовані лакофарбові матеріали на основі алкідних смол поділяються на гліфталеві і пентафталеві емалі, ґрунтовки, шпаклівки і естріфталеві емалі. Вони представляють собою суспензії пігментів або пігментів з наповнювачами у алкідних напівфабрикатних лаках. В даний час для диспергування пігментів у середовищі плівкоутворюючих речовин найбільше поширення набули бісерні або пісочні млини.

#### **1.1.4. Властивості і застосування алкідних лакофарбових матеріалів.**

Властивості товарних алкідних лаків і емалей, а також утворених ними покриттів, в значній мірі залежать від типу гліфталевих і пентафталевих смол і напівфабрикатних лаків, що входять у їх склад. Висихаючі алкідні холодної і

гарячої сушки служать у якості самостійних плівкоутворювачів для алкідної продукції, а також у якості компонентів у сумішах з різними смолами — для виробництва фенольних, карбамідних, перхлорвінілових і інших лакофарбових матеріалів. Невисихаючі алкідні смоли застосовують, в основному, у сумішах з карбамідними смолами і нітратами целюлози для підвищення адгезії і еластичності покрить.

Від жирності алкідних смол залежить в'язкість розчинів, наносимість лаків і емалей, сумісність їх з маслами, висихання, твердість, блиск, стійкість до дії різних реагентів, а також атмосферостійкість і інші властивості покрить. Смоли з жирністю менше 50% добре розчиняються у ароматичних вуглеводнях, кетонах і складних ефірах. З підвищенням жирності смол зменшується в'язкість їх розчинів, покращується розчинність в уайт-спіриті і інших аліфатичних вуглеводнях, набувається сумісність алкідів з маслами, полегшується наносимість лаків і емалей щіткою і диспергування пігментів, підвищується еластичність і атмосферостійкість покрить; одночасно сповільнюється висихання, знижується твердість і стійкість покрить до дії мінеральних масел.

Найбільшою швидкістю висихання характеризуються лакофарбові матеріали на основі алкідних смол, модифікованих лляним маслом або сумішшю лляного і тунгового масел. Вміст останнього у суміші не повинен перевищувати 15% від маси масел.

Вводимі для модифікації алкідів напіввисихаючі масла зменшують твердість і зносостійкість покрить, але сприяють сповільненню їх старіння.

Пентафталеві лаки і емалі у порівнянні з гліфталевими (аналогічними по степені жирності і типу масла — модифікатора) затверджуються при холодній сушці швидше з утворенням більш водостійких покрить.

Пентафталеві смоли модифіковані висихаючими маслами повинні мати жирність не менше 64%, а модифіковані напіввисихаючими маслами — не менше 58%, щоб запобігти росту їх в'язкості аж до желанітизації.

У склад пісних пентафталевих смол вводять для зниження в'язкості каніфоль або інші одноосновні кислоти.

Модифіковані алкідні лакофарбові матеріали утворюють покриття з хорошими декоративними і захисними властивостями, високою твердістю, атмосферостійкістю і ін. Їх можна довго експлуатувати в атмосферних умовах і всередині приміщень. Тому вони одержали широке поширення в промисловості, на транспорті і для побутових цілей. Асортимент алкідних матеріалів включає близько 15 марок лаків, 50 марок емалей, 20 марок ґрунтовок і декілька марок шпаклівок. Емалі у більшості випадків випускаються різних кольорів. Наприклад, емаль ГФ-230 загального призначення — більше 25 кольорів, емалі ПФ-115, ПФ-223 і ПФ-133 — 20 кольорів кожна і т.д.



## 1.2. Аміноформальдегідні лакофарбові матеріали

На відміну від алкідних смол, що перетворюються після добавки органічних розчинників у товарні і напівфабрикатні лаки, карбамідо- і меламіно- формальдегідні смоли у вигляді розчинів не являються самостійними плівкоутворювачими речовинами у виробництві лаків і інших лакофарбових матеріалів.

Після бутанолізації продуктів поліконденсації карбаміду або меламіну з формальдегідом одержувані смоли набувають сумісність з іншими смолами, маслами і пластифікаторами і розчинність у органічних вуглеводнях, але утворюють крихкі плівки з недостатньою адгезією до металу. Ці суттєві недоліки усуваються після суміщення аміноальдегідних смол з алкідними у певних співвідношеннях. Тому у виробництві карбамідо- і меламіно-формальдегідних лаків, емалей, ґрунтовок і шпаклівок застосовують у якості плівкоутворюючих речовин суміші ксилольного розчину алкідної смоли, переважно резилової, з бутанольним розчином карбамідоформальдегідної (К-411-02 або ін.) або меламіноформальдегідної (К-421-02 або ін.) смоли.

Меламіноформальдегідні лакофарбові матеріали переважають по декоративних і захисних властивостях карбамідоформальдегідні. Особливу цінність представляють високоякісні (біля 15 марок) меламіноформальдегідні емалі, що випускаються у великій кількості і застосовуються для фарбування автомобілів, мотоциклів, велосипедів, приладів, станків і інших виробів, що експлуатуються у атмосферних умовах у помірному, північному і тропічному кліматі.

### 1.2.1. Карбамідоформальдегідні лакофарбові матеріали

В якості плівкоутворюючих речовин у виробництві карбамідоформальдегідних лаків, емалей, ґрунтовок і шпаклівок застосовують суміші алкідних смол і поєднані з ними карбамідоформальдегідні смоли, модифіковані бутанолом, які випускаються у вигляді розчинів у бутанолі, або у суміші бутанолу з сольвентом або ксилолом.

Найбільше поширення має смола К-411-02—розчин бутанолізованої карбамідоформальдегідної смоли у бутанолі, що застосовується після суміщення з алкідними смолами №90 і №135 для виготовлення карбамідних лаків і емалей гарячої сушки. Приблизний склад смоли К-411-02 (в % мас), наступний:

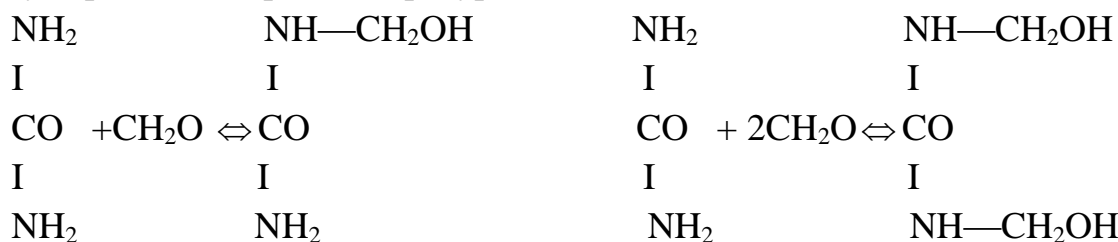
Карбамід	13,7
Фталевий ангідрид -	0,3
Формалін 37%-ний	50,5
Бутанол	34,0
Аміак 25%-ний	1,5

Для одержання матеріалів з пониженою температурою сушки застосовують малобутанолізовану смолу К-411-03 у вигляді розчину у бутанолі.

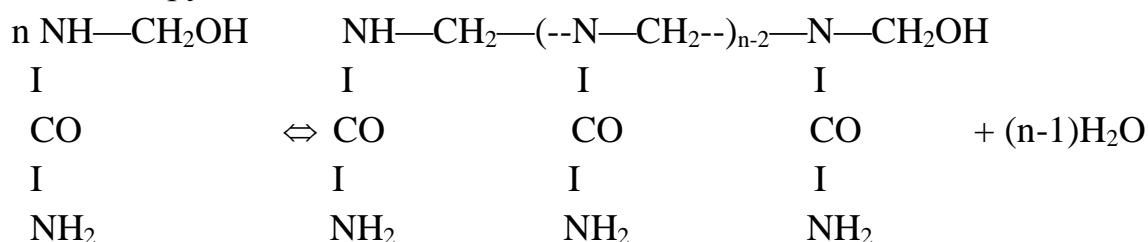
### 1.2.1.1. Синтез карбамідоформальдегідної смоли

Карбамідоформальдегідну смолу одержують в три стадії

1. Утворення моно- і диметилолкарбаміду у нейтральному або слаболужному середовищі при температурі не вище 40°C;

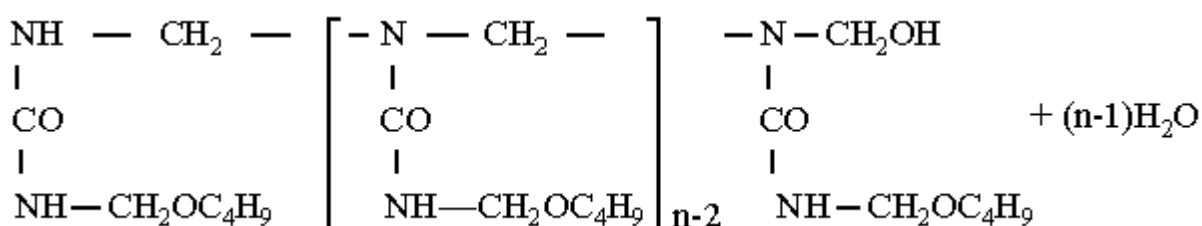
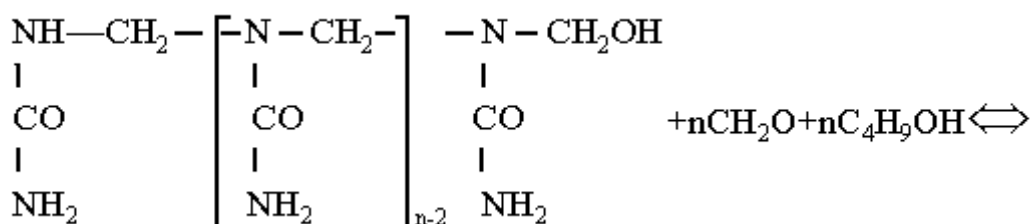


2. Поліконденсація монометилолкарбаміду при 50-90°C з утворенням лінійного полімеру



і із диметилолкарбаміду з утворенням полімерів циклічної будови.

3. Модифікація карбамідоформальдегідних смол бутанолом з утворенням бутанолізованої смоли.



### 1.2.1.2. Одержання карбамідоформальдегідної смоли і лакофарбових матеріалів на її основі

Технологічний процес одержання карбамідоформальдегідної смоли включає наступні стадії:

1. перемішування карбаміду з попередньо нейтралізованим аміачною водою формаліном (37%-ним) без нагрівання до повного розчинення з утворенням метилольних похідних;
2. відгонка у вакуумі при 50-65°C "метилольної води";
3. часткова бутанолізація при 90°C і поліконденсація метилольних похідних карбаміду у кислому середовищі;

4. вакуум-сушка;
5. глибока поліконденсація у вакуумі з одночасною відгонкою надлишку бутанолу;
6. розчинення одержаної смоли у бутанолі і очистка розчину фільтрацією.

Виробництво лаків зводиться до змішування у змішувачі у певному співвідношенні бутанольного розчину карбамідоформальдегідної смоли (переважно марки К-411-02) з ксилольним розчином алкідної смоли і наступною типізацією лаку.

### **1.2.1.3. Властивості і застосування карбамідоформальдегідних лакофарбових матеріалів**

Немодифіковані карбамідоформальдегідні олігомери розчиняються у воді дякуючи присутності гідрофільних метилольних груп і невисокій молекулярній масі олігомери. Для надання розчинності в органічних розчинниках, а також сумісності з іншими плівкоутворювачами проводять етерифікацію метилольних груп спиртами. Розчинність олігомеру підвищується зі збільшенням довжини вуглецевого ланцюга в молекулі модифікуючого спирту, однак зменшується розчинність метилольних похідних в цьому спирті, що значно ускладнює технологію одержання олігомеру. Оптимальні результати були отримані при використанні бутанолу.

Малобутанолізовані карбамідоформальдегідні олігомери характеризуються високою реакційною здатністю і використовуються у лакофарбових матеріалах, які затвердівають при температурі біля 100<sup>0</sup>С або в нормальних умовах у присутності кислих каталізаторів. Олігомери з середньою ступеню бутанолізації відрізняються середньою реакційною здатністю і входять в склад композицій, які затвердівають при 120-130<sup>0</sup>С. При високій ступені бутанолізації затвердіння покриттів відбувається при температурі вище 130<sup>0</sup>С.

Карбамідоформальдегідні олігомери як індивідуальні плівко утворюючі речовини не застосовуються. Їх використовують у якості модифікаторів і зшиваючих агентів для інших синтетичних полімерів. Найбільш часто їх використовують сумісно з алкідними олігомерами.

Карбамідоформальдегідні олігомери в поєднанні з іншими плівко утворюючими речовинами застосовуються у різних композиціях, які наносяться на дерев'яні і металічні поверхні (при фарбуванні приладів, холодильників, пральних машин, велосипедів, деталей автомобілів і ін.). Характерною особливістю карбамідоформальдегідних олігомерів є безбарвність, що має велике значення при використанні їх для виробництва світлих емалей. Матеріали, які наносяться на метал стверджують при високих температурах. Зазвичай їх застосовують у суміші з пісними алкідними олігомерами.

Лакофарбові матеріали на основі карбамідоформальдегідних олігомерів, які наносяться на дерево, повинні затвердівати при звичайній температурі, або

нагріватися до температури не вище 60°C. Для цього в композицію додають кислий каталізатор (хлоридну або фосфорну кислоти). Алкідний компонент грає в основному роль пластифікатора. Як правило з цією метою використовують алкідні олігомери середньої жирності на дегідратованому касторовому маслі. В тому випадку коли кислотний каталізатор активний, що може призвести до затвердіння плівко утворювача в процесі зберігання, кислоти вводять безпосередньо перед застосуванням. Такі лакофарбові матеріали називаються двокомпонентними. В даному випадку одним компонентом є розчин плівко утворювача, другим – розчин кислотного затверджувача у воді, або розчиннику. Такі матеріали застосовуються для лакування лиж, футлярів радіоприймачів, телевізорів і різноманітних меблів.

Емалі і лаки на основі модифікованих карбамідоформальдегідних смол, які затверджуються при 110-140°C, утворюють тверді покриття, що володіють хорошою адгезією до металів, світлостійкістю, декоративними і захисними властивостями при експлуатації в атмосферних умовах. До них відносяться:

1. емаль МЧ-123 чорна, застосовується в основному для фарбування деталей, рам, коліс і радіаторів автомобілів;
2. емалі МЧ-240, МЧ-240 ПМ, МЧ-240 М, МЧ-277 застосовуються для фарбування приладів;
3. емаль МЧ-145, що затверджується при 70-75°C на протязі 50 хв. і застосовується для фарбування дерев'яних платформ вантажних автомобілів і емаль МЧ-181 біла холодної і гарячої сушки, що застосовується для фарбування дерев'яних виробів.

Різнманітний характер застосування карбамідоформальдегідних олігомерів пояснюється їх дешевизною і доступністю. Технологія їх виготовлення порівняно проста.

### **1.2.2. Меламіноформальдегідні лакофарбові матеріали.**

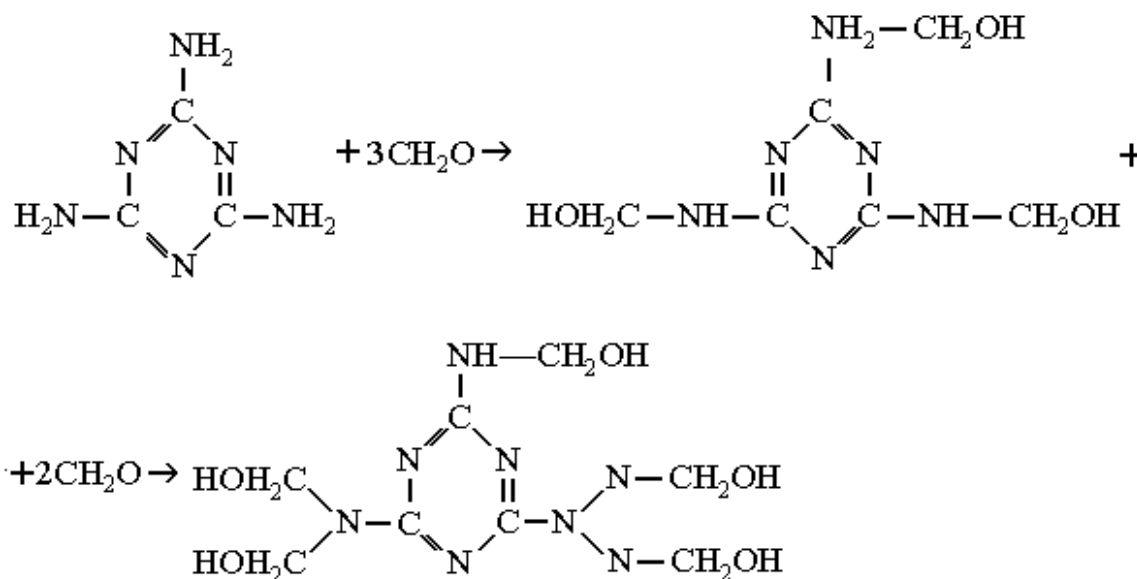
Бутанолізовані меламіноформальдегідні смоли застосовуються у якості напівфабрикатів у виробництві лакофарбових матеріалів тільки у поєднанні з алкідними смолами, що надають плівкоутворюючим сумішам необхідні властивості — адгезію і еластичність. Для виготовлення лаків і емалей гарячої сушки найбільше застосування має бутанолізована смола К-42І-02, суміщена з гліфталевами смолами: №90—розчином невисихаючої смоли і №135—розчином висихаючої смоли. Приблизний склад смоли К-42І-02 (в % мас.) наступний:

Меламін	11,0
Бутиловий спирт	— 37,0
Формалін /37%-ний/	— 50,5
Фталевий ангідрид	— 0,1
Аміак (25%-ний)	— 1,4

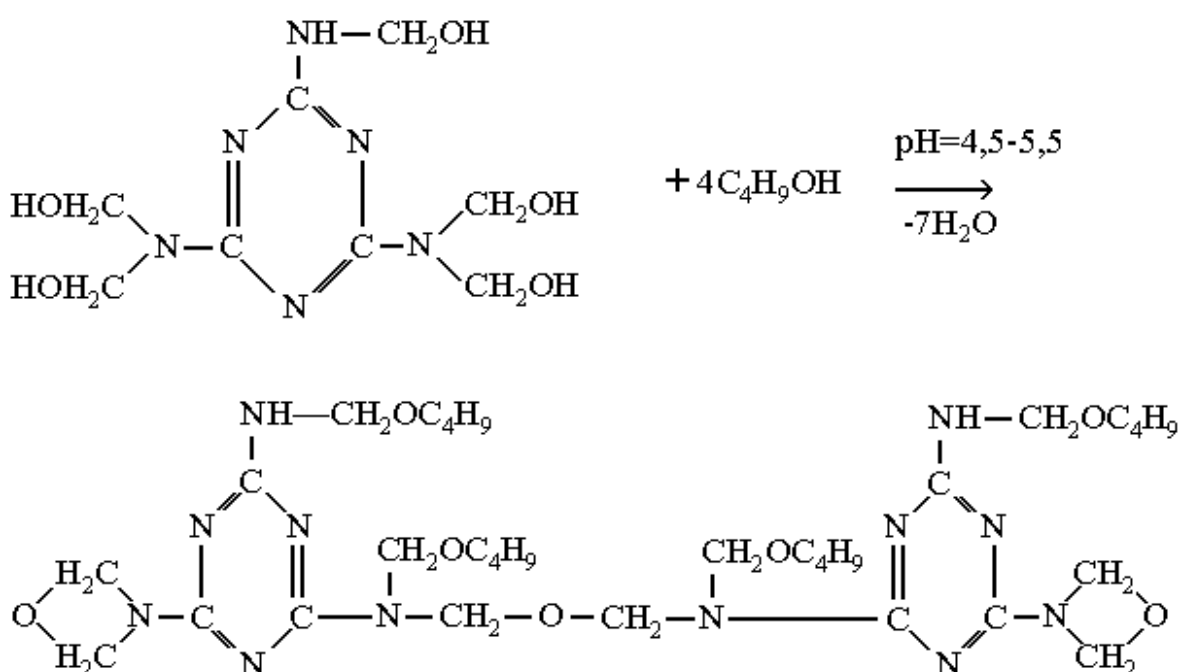
Застосовують також малобутанолізовану смолу К-423-02 у суміші з алкідною смолою ФК-426 для виготовлення лаків і емалей з пониженою температурою сушки.

### 1.2.2.1. Синтез мелаїноформальдегідної смоли

Хімізм одержання мелаїноформальдегідної смоли наступний:



В процесі бутанолізації і поліконденсації метилольних похідних мелаїну утворюється полімер по схемі



### 1.2.2.2. Одержання мелаїноформальдегідної смоли і лакофарбових матеріалів на її основі

Одержання цих смол включає наступні послідовні операції:

1. нейтралізація формаліну аміачною водою;
2. одержання метилольних похідних мелаїну у процесі взаємодії його з нейтралізованим формаліном при 45-60°C;

3. відгонка води у вакуумі, часткова бутанолізація і поліконденсація метилольних похідних меламіну у кислому середовищі, вакуум-сушка;
4. поліконденсація і видалення надлишку бутанолу;
5. розчинення одержаної смоли у бутанолі і очистка її фільтруванням.

Виробництво товарних алкідномеламіноформальдегідних лаків зводиться до перемішування меламіноформальдегідної смоли з напівфабрикатним лаком (гліфталевим або пентафталевим) у певних співвідношеннях і типізації у змішувачі по кольору, в'язкості і вмісту нелетких речовин (з наступним фільтруванням лаку).

Виробництво пігментованих меламіноформальдегідних л/ф матеріалів (емалей і ґрунтовок) включає приготування пігментних замісів у замісочних машинах і дисольверах; диспергування їх на бісерних млинах, фарботерочних машинах або у шарових млинах; складання емалей і ґрунтовок у змішувачах перемішуванням пігментних паст з напівфабрикатними алкідними лаками і меламіноалкідними смолами; типізацію в цих же змішувачах і очистку.

### **1.2.2.3. Властивості і застосування меламіноформальдегідних лакофарбових матеріалів**

Затвердіння меламіноформальдегідних олігомерів відбувається по метилольним і бутоксильним групах. При цьому сильно бутанолізовані смоли затверджуються важче із-за пониженої реакційної здатності бутоксильних груп. Оскільки меламіноформальдегідні олігомери також утворюють крихкі покриття їх використовують у якості модифікаторів інших плівкоутворюючих речовин. При цьому їх часто застосовують у поєднанні з алкідними олігомерами, причому оптимальні результати були отримані при вмісті у суміші біля 35% меламіноформальдегідного олігомери. Алкідні олігомери (пісні і середньої жирності) утворюють дуже стійкі покриття гарячої сушки по металу.

На відміну від карбамідоалкідних меламіноалкідні композиції швидше тверднуть при більш низьких температурах (до 120<sup>0</sup>С).

Для одержання меламіноформальдегідних олігомерів здатних твердіти при нормальній температурі в результаті окислювальної полімеризації, в їх склад можна вводити ненасичені спирти, наприклад аліловий спирт  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ .

У порівнянні з алкідними і карбамідоалкідними, л/ф матеріали на основі сумішей меламіноформальдегідних і алкідних смол володіють більш-високою світло-, атмосферо- і термостійкістю. Меламіноалкідні смоли утворюють покриття здатні зберігати не тільки захисні, але і декоративні властивості (колір і блиск) на протязі тривалого часу у атмосферних умовах у тропічному, північному і помірному кліматі.

Меламіноформальдегідні емалі широко застосовують у автомобільній промисловості для фарбування легкових і вантажних автомобілів ( МЛ-1110, МЛ-І97, МЛ-І2 і т.п.), в станко - і приладобудуванні ( МЛ-242, МЛ-279 і т.п.),

сільськогосподарської техніки, для побутових цілей, а також як бензостійкі емалі.

### 1.3. Фенолоформальдегідні лакофарбові матеріали

У якості плівкоутворюючих речовин у виробництві фенолоформальдегідних лакофарбових матеріалів застосовують фенолоформальдегідні смоли, які представляють собою продукти конденсації формальдегіду (або параформу) з фенолом і його похідними (крезол, ксилолом), алкіл- і арилзаміщеними фенолами (п-трет-бутилфенолом або ін.) з добавкою модифікуючих речовин або без них. Найбільш широко застосовуються наступні фенолоформальдегідні смоли:

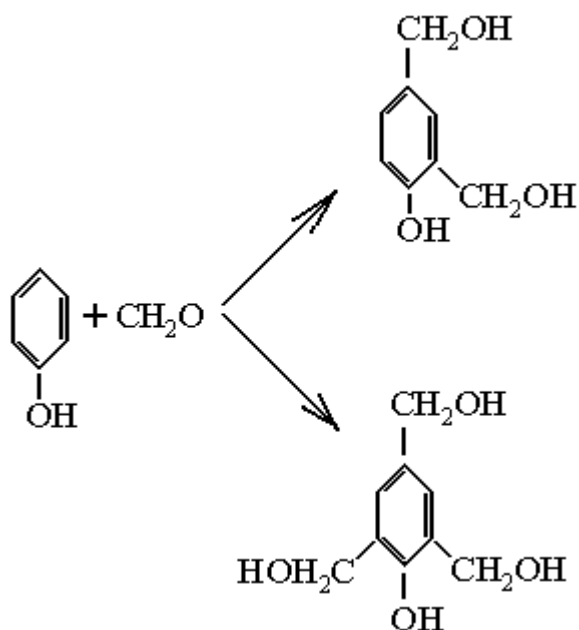
1. немодифіковані смоли на основі алкіл- і арилзаміщених фенолів, так звані 100%-ні фенольні смоли марки 101, 101Л, 106 і ін.;
2. модифіковані рослинними маслами (наприклад, смола 24I);
3. модифіковані каніфоллю (смола ФЛ-326);
4. бутанолізовані— модифіковані бутиловим спиртом, добре сумісні з маслами і розчинні у вуглеводневих розчинниках (наприклад, смола ФПФ-І).

Смолу 101 застосовують для одержання фенольних лаків і емалей, смолу ФПФ-1—для консервних лаків, смолу 24I—для лаків і емалей гарячої сушки, а смолу ФЛ-326—переважно для ґрунтовок.

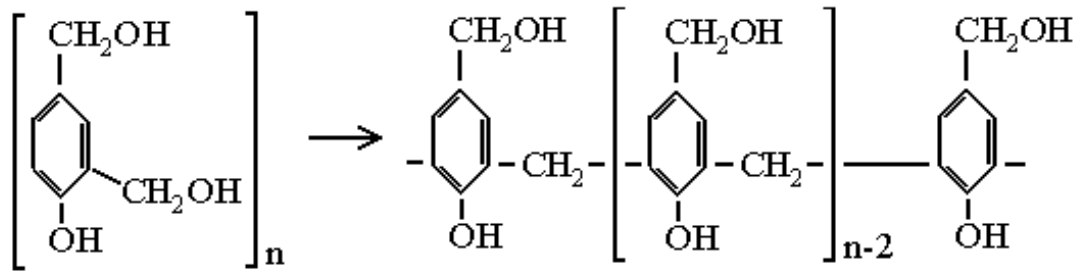
Фенолоформальдегідні смоли, модифіковані сумішшю каніфолі і лляного масла, або одним таловим маслом, використовують для виготовлення бензостійких і електроізоляційних лаків і емалей.

#### 1.3.1. Синтез фенолоформальдегідної смоли

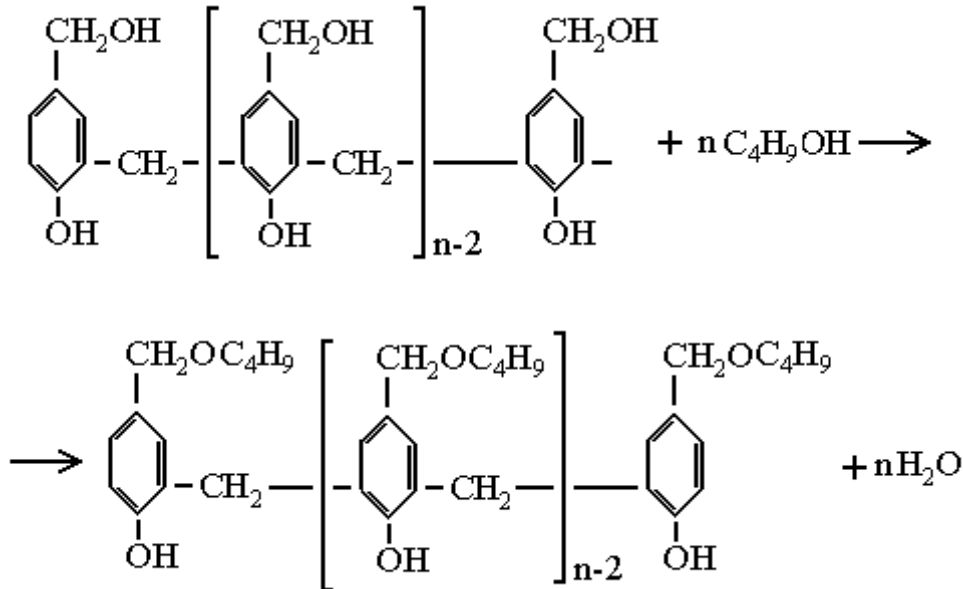
- 1) Утворення ди- і триметилольних похідних фенолу:



- 2) Конденсація фенолоспиртів:



3) Бутанолізація резольної фенолоформальдегідної смоли:



Реакції поліконденсації фенолоспиртів проводиться в присутності кислот (хлоридна, сульфатна, щавлева і інші кислоти) або лужних (аміак, натрій гідроксид, барій гідроксид) каталізаторів. В першому випадку утворюються новолачні смоли, в другому – ре зольні смоли.

Застосовуються лаки і емалі на основі фенольних смол, суміщених з епоксидними поліефірними і ін. смолами. Модифікація фенолоформальдегідних смол гліфталевою або пентафталевою смолою, як і поліефірами, здійснюється суміщенням на холоді їх розчинів. Одержані на основі алкідної і фенольної смол лаки і емалі утворюють бензостійкі (наприклад, емаль ФА-5І04), що застосовується для фарбування бензобаків і радіаторів, і електроізоляційні (лак ФА-97) покриття.

### 1.3.2. Одержання фенолоформальдегідної смоли і лакофарбових матеріалів на її основі

Виробництво фенолоформальдегідних лаків на основі фенольних смол, а також фенолоалкідних і інших суміщених лаків зводиться до добавки у склад смол розчинників або до розчинення смол у органічних розчинниках з введенням добавок або без них. Змішування смол з розчинниками і добавками проводять переважно у змішувачах (рідше у реакторах) з наступною типізацією для досягнення необхідних властивостей лаків.



При одержанні емалей із багатопігментних паст останні диспергують на бісерних млинах, фарботерочних машинах і у шарових млинах, змішують із лаками, розчинниками і добавками і типізують у змішувачах.

### **1.3.3. Властивості і застосування фенолоформальдегідних лакофарбових матеріалів**

Властивості фенолоформальдегідних олігомерів в значній мірі визначаються умовами їх одержання, мольним співвідношенням фенолу і формальдегіду, типом каталізатора, температурним режимом.

Фенолоформальдегідні олігомери відносяться до числа найбільш термостійких органічних полімерів: при температурах до 300<sup>0</sup>С вони практично не зазнають ніяких змін; в основному видаляються непрореаговані залишкові фенол і формальдегід. При більш високих температурах відбувається утворення пероксидів по метиленовій групі з наступним їх розкладом.

Новолачні олігомери мають лінійну структуру, завдяки відсутності вільних метилольних груп. Це тверді крихкі продукти з температурою розм'якшення 70 – 90<sup>0</sup>С. Вони добре розчиняються в спиртах. В неполярних органічних розчинниках новолачні олігомери не розчиняються.

Вони знаходять застосування у виробництві спиртових лаків і політур для покриття по дереву. Покриття на основі новолачних олігомерів крихкі і з часом набувають червонуватого відтінку внаслідок окислення вільного фенолу, що залишився в олігомері при його синтезі. Застосування щавлевої кислоти в якості каталізатора сприяє стабілізації кольору покриття дякуючи відновлюючій дії щавлевої кислоти.

Новолачні олігомери можуть брати участь в реакціях з іншими олігомерами і мономерами з утворенням термореактивних покриттів. Наприклад, при їх взаємодії з епоксидними олігомерами одержуються епоксидно – новолачні лакофарбові матеріали, які володіють надзвичайно високими механічними і захисно – декоративними властивостями.

Покриття на основі резинкових смол володіють високою термостійкістю (можуть тривалий час експлуатуватися при температурах 160 – 170<sup>0</sup>С) високою кислотостійкістю. Резинові олігомери утворюють покриття з високою твердістю, але з невисокими адгезією і еластичністю. Під дією світла покриття темніють і робляться більш крихкими.

В основному резольні олігомери застосовуються для антикорозійного захисту чорних металів, а також при виробництві електроізоляційних лаків, просочуючих матеріалів і клеїв.

Фенолоформальдегідні лакофарбові матеріали утворюють покриття, що володіють хорошою адгезією до металу, твердістю, атмосферостійкістю, стійкістю до дії слабких кислот, лугів, розчинів солей, бензостійкістю, а також високими діелектричними показниками.

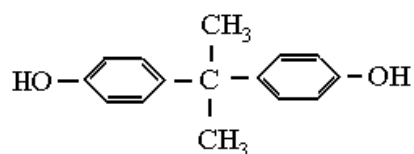
Фенолоформальдегідні лакофарбові матеріали застосовуються для покриття радіодеталей і блоків із різних матеріалів, фарбування радіаторів і бензобаків, для фарбування внутрішніх поверхонь ємностей для захисту від дії нафтопродуктів, гарячої води і інших середовищ, ґрунтування поверхонь із чорних і кольорових металів і сплавів, а також дерев'яних виробів.

#### 1.4. Епоксидні лакофарбові матеріали

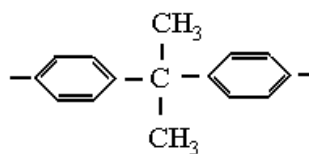
Епоксидні смоли представляють собою продукти взаємодії дифенілолпропану і епіхлоргідрину різної молекулярної маси ( від 600- 900—рідкі смоли до 900-5000—тверді смоли). Вони не здатні при висиханні не тільки на холоді, але й при нагріванні утворювати лакофарбові покриття з необхідними фізико-механічними і експлуатаційними властивостями. Для зшивання епоксидних смол і одержання полімерного покриття в епоксидні лакофарбові матеріали додають модифікуючі смоли або затверджувачі, здатні взаємодіяти з реакційно здатними групами епоксидної смоли.

До епоксидних плівкоутворюючих речовин відносяться також так звані епоксіефіри — продукти етерифікації епоксидних смол жирними кислотами висихаючих рослинних масел.

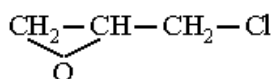
##### 1.4.1. Синтез епоксидної смоли.



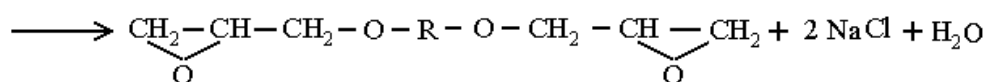
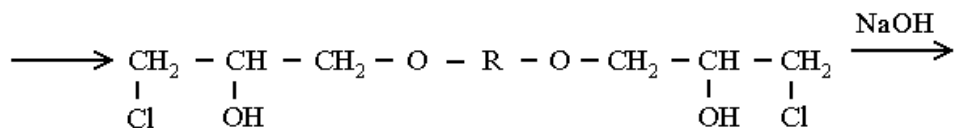
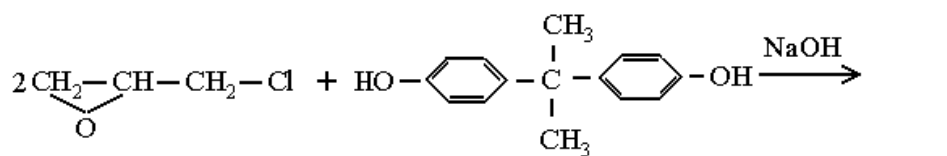
Дифенілолпропан (ДФП) або діан



радикал R

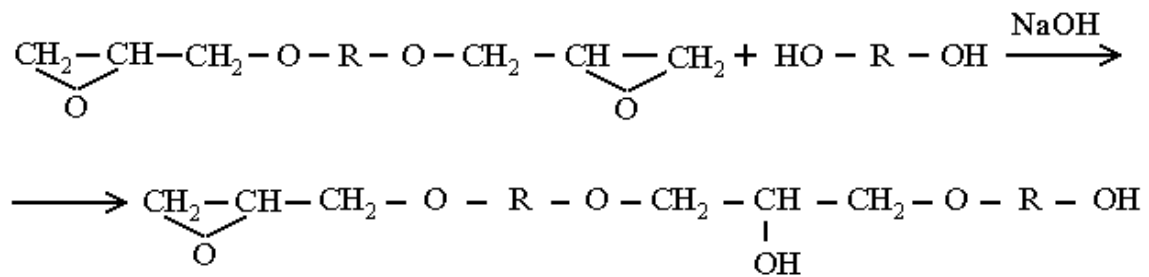


Епіхлоргідрин



Дигліцидовий ефір

дигліциди здатні реагувати з ДФП по кінцевих епоксидних групах зі збільшенням довжини ланцюга



Вільна фенольна група у молекулі утвореного олігомеру може приєднувати молекулу епіхлоргідрину по приведеній вище схемі.

Таким чином ріст ланцюга олігомеру відбувається за рахунок послідовних реакцій приєднання епоксидної групи до фенолу і регенерація її при дегідрохлоруванні.

З ростом ланцюга в молекулі олігомеру збільшується вміст гідроксильних груп.

Епоксидні покриття відрізняються високою адгезією до різних матеріалів, хімічною стійкістю, особливо до лугів, а також добрими електроізоляційними властивостями.

#### 1.4.2. Класифікація епоксидних лакофарбових матеріалів

Епоксидні лакофарбові матеріали діляться на групи в залежності від складу, способу затвердження, типу затверджувача і модифікуючої смоли.

Всі епоксидні лакофарбові матеріали можна розбити на три великі групи:

1. ті, що містять органічні розчинники;
2. ті, що не містять органічних розчинників;
3. водорозбавлені.

До першої групи епоксидних лакофарбових матеріалів відносяться:

1. ті, що затверджуються на холоді амінами, поліамідами, ізоціанатами
2. ті, що затверджуються при нагріванні модифікуючими смолами
  - a) епоксиднофенольні
  - b) епоксидномеламінові
  - c) епоксиднокарбамідні
  - d) епоксіефірномеламінові
3. епоксіефірні, що затверджуються на холоді
  - a) нітроепоксіалкідні
  - b) епоксіефірні з добавкою сікатику
  - c) епоксіефірностирольні .

До другої групи епоксидних лакофарбових матеріалів відносяться:

1. рідкі Б-ЕП, затверджувані на холоді поліамідами, імідазолінами і амідоефірами;
2. порошкові П-ЕП гарячого затвердження.

До третьої групи відносяться лакофарбові матеріали гарячого затвердження

1. епоксидні В-ЕП
2. епоксіефірні В-ЕФ.

### **1.4.3. Епоксидні лакофарбові матеріали, що містять органічні розчинники.**

Ці матеріали діляться на дві підгрупи:

1. двохкомпонентні, що затверджуються на холоді при допомозі затверджувачів;
2. однокомпонентні гарячого затвердження.

Двохкомпонентні епоксидні лакофарбові матеріали складаються із напівфабрикатних лаку, емалі, ґрунтовки або шпатлівки і відповідного затверджувача. Напівфабрикатні матеріали містять епоксидну смолу, розчинники, добавки, що покращують розлив, прискорювачі твердіння (висихання), модифікатори. У пігментовані напівфабрикатні матеріали, крім того, входять пігменти і наповнювачі.

Однокомпонентні епоксидні лакофарбові матеріали гарячого твердіння складаються із епоксидних смол, розчинників з добавкою модифікуючих смол, прискорювачів твердіння і різних інших добавок, а також пігментів і наповнювачів (для емалей і ґрунтовок).

Для одержання двохкомпонентних матеріалів використовують переважно низькомолекулярні (з молекулярною масою 600-900) і середньомолекулярні (з молекулярною масою 1000-2000) епоксидні смоли, що характеризуються відносно високим вмістом епоксидних груп. Значно рідше використовуються у двохкомпонентних системах високомолекулярні епоксидні смоли з молекулярною масою 2500-5000.

Епоксидні смоли які мають у своєму складі реакційноздатні групи двох типів — епоксидні і гідроксильні, здатні взаємодіяти на холоді з амінами, поліамідами, ізоціанатами, а при нагріванні — з сполуками, що містять карбоксильні, алкоксильні, гідроксильні групи, з утворенням полімерів сітчастої структури, що приводить до затвердження покриттів.

Наявність у макромолекулі смоли сильно полярних гідроксильних груп, рідко розміщених вздовж ланцюга, надає епоксидним покриттям поряд з високою адгезією хорошу еластичність. Відсутність у макромолекулі складноефірного зв'язку, що є у макромолекулах більшості поліконденсаційних плівкоутворюючих речовин, забезпечує високу водо- і хімічну стійкість покриттів, особливо у лужному середовищі.

Для одержання однокомпонентних епоксидних матеріалів гарячого твердіння переважно застосовуються високомолекулярні епоксидні смоли з молекулярною масою 2500-5000. Високомолекулярні смоли відрізняються підвищеним вмістом гідроксильних груп (більше 5%) і низьким вмістом

епоксидних груп (менше 3%), а також високою температурою плавлення (до 150°C).

Затвердження цих матеріалів відбувається в результаті взаємодії гідроксильних і епоксидних груп епоксидної смоли з реакційноздатними групами модифікуючих смол при 140-200°C. При цьому утворюється полімерне покриття сітчастої структури.

**Розчинники.** Епоксидні смоли добре розчиняються у кетонах, ацетатах, ефірах, гліколях, спиртах, хлорвмісних розчинниках. У ароматичних вуглеводнях (толуол, ксилол) розчиняються тільки низькомолекулярні рідкі смоли. У аліфатичних вуглеводнях (уайт-спірит, бензин) епоксидні смоли не розчиняються.

**Модифікатори.** У якості модифікаторів для епоксидних лакофарбових систем, які затверджуються на холоді використовують бітумні смоли, низькомолекулярні тіоколи, дивінілацетиленові смоли. Введення модифікаторів дозволяє покращити деякі властивості покриття і зменшує розхід дорогої епоксидної смоли. Для одержання однокомпонентних епоксидних матеріалів гарячого затвердження у якості модифікуючих смол застосовують фенолоформальдегідні, меламіноформальдегідні і карбамідоформальдегідні смоли, які містять гідроксильні, алкоксильні (метилольні) і інші групи, здатні взаємодіяти з реакційноздатними групами епоксидної смоли.

**Затверджувачі.** Для затвердження епоксидних лакофарбових матеріалів на холоді використовують амінні, поліамідні й ізоціанатні затверджувачі.

У якості амінних затверджувачів застосовують гексаметилендіамін (у вигляді 50%-ного спиртового розчину — затверджувач №1), диетилентриамін (ДЕТА), поліетиленполіамін (ПЕПА), адукт гексаметилендіаміну зі смолою Е-40 (затверджувач АБ-4).

У якості поліамідних затверджувачів застосовують розчини низькомолекулярних поліамідів ПО-200, ПО-201, ПО-300 у бутиловому і ізопропіловому спиртах, ксилолі, толуолі і етилцелозольві.

У якості ізоціанатних затверджувачів застосовують продукт 102Т і ін.

Аліфатичні аміни, низькомолекулярні поліаміди і ізоціанати взаємодіють з епоксидною смолою досить швидко — на протязі декількох годин. Життєздатність лакофарбових матеріалів після введення затверджувачів складає від 1 до 24 годин (переважно 4-8 годин) для поліамінів, 8-72 години для поліамідів і 1-6 годин для ізоціанатів.

Життєздатність епоксидних матеріалів залежить не тільки від виду затверджувача, але також, у значній мірі, від концентрації епоксидної смоли у лакофарбовому матеріалі (чим концентрація менша, тим життєздатність більша) і температури, при якій зберігається матеріал після введення затверджувача.

**Пігменти і наповнювачі.** У більшості випадків у епоксидних емалях застосовуються хімічно інертні пігменти, двооксид титану, оксид хрому, залізооксидні, фталоціанінові пігменти, технічний вуглець. У ґрунтовках використовують хромати стронцію, цинку, залізооксидні пігменти, цинковий пил. У якості заповнювачів частіше всього застосовують тальк, барит, азбестову муку і ін. На 1 масову частку епоксидної смоли (рахуючи на 100%-ний продукт) вводять 0,7-1 масових часток пігментів і наповнювачів.

#### **1.4.4. Епоксіефірні лакофарбові матеріали.**

На основі епоксіефірів одержують однокомпонентні лакофарбові матеріали холодної і гарячої сушки. Лакофарбові матеріали холодної сушки виготовляють на епоксіефірах, модифікованих ненасиченими жирними кислотами рослинних масел, поліефірах, модифікованих стиролом і епоксіалкідних смолах, модифікованих нітратом целюлози. Матеріали гарячої сушки одержують на основі епоксіефірів, модифікованих мелаїноформальдегідними смолами.

До епоксіефірів відносять також продукт взаємодії епоксидної смоли з алкідною смолою з високим кислотним числом.

Епоксіефірні смоли одержують на основі епоксидних смол середньої молекулярної маси і жирних кислот висихаючих масел — лляного і дегідратованого касторового.

Вміст жирних кислот у епоксіефірах складає від 30 до 60%.

Розчинниками епоксіефірів служать ксилол і уайт-спірит.

Для прискорення затвердження в склад епоксіефірів вводять сикатив.

Епоксіефірностирольні смоли утворюють покриття, які висихають у природних умовах на протязі однієї години після введення сикативу і прискорювача.

#### **1.4.5. Рідкі епоксидні лакофарбові матеріали, що не містять летких розчинників.**

Ці матеріали відрізняються від всіх епоксидних лакофарбових матеріалів тим, що, як правило, містять реакційноздатний нелеткий розчинник, здатний знижувати в'язкість системи і приймати участь у процесі плівкоутворення після введення затверджувача. Такі матеріали містять майже 100% нелетких речовин. До них відносяться емалі Б-ЕП-42І, ЕП-1155, ЕП-5116 і ґрунтовка Б-ЕП-0126.

У склад рідких епоксидних матеріалів входять рідкі низькомолекулярні епоксидні смоли марок Е-40, ЕД-20, ЕД-І6; нелеткі розчинники — гліцидилові ефіри; затверджувані — поліетиленполіамін, низькомолекулярні поліаміди, імідозоли (затверджувачі 15М, 16М і ін./, аміноефірний затверджувач ДТБ-2; пігменти, наповнювачі, пластифікатори, тиксотропні і інші добавки.

Рідкі епоксидні лакофарбові матеріали двохкомпонентні — один компонент містить епоксидну смолу, другий — затверджувач. Затвердження покриття відбувається після змішування компонентів у звичайних умовах на протязі 24-72 год. Нагрівання до 80°С значно прискорює затвердження

покриття (до 1,5 год.)

#### **1.4.6. Одержання епоксидних і епоксіефірних лакофарбових матеріалів.**

У виробництві епоксидних лакофарбових матеріалів в основному використовують діанові епоксидні смоли наступних марок: Е-40, Е-4І, Е-44, Е-45, Е-49, Е-23, Е-05, Е-05К, Е-20, Е—33р, а також епоксіефіри ЕЕ-42-3 і епоксіалкідні Е-30, Е-30К.

Епоксидні смоли одержують двома методами: низько- і середньо-молекулярні марок Е-40, Е-45, Е-20, Е-33р — методом безпосередньої конденсації дифенілолпропану з епіхлоргідріном, а середньо- і високо-молекулярні смоли марок Е-4І, Е-44, Е-49, Е-23, Е-05К—методом сплавлення низькомолекулярних смол з дифенілпропаном.

Найбільш широко застосовуваний епоксіефір ЕЕ-42-3 представляє собою 50%-ний розчин продукту взаємодії смоли Е-44 середньої молекулярної маси з жирними кислотами лляного масла.

#### **Одержання епоксидних і епоксіефірних лаків.**

Лаки одержують розчиненням епоксидних смол у органічних розчинниках або розведенням їх концентрованих розчинів з наступним змішуванням з розчинами інших смол і потрібними добавками. іноді проводять форконденсацію, піддаючи суміш смол нагріванню при 110-120<sup>0</sup>С на протязі 2-3 годин. Лаки одержують у апараті з нержавіючої або емальованої сталі з якірною або рамного мішалкою, паровим кожухом і зворотнім конденсатором. Розчинення епоксидної смоли проводять при 45-55<sup>0</sup>С. У цьому ж апараті проводять типізацію лаку по в'язкості, вмісту нелетких речовин і інших показниках. Очистку лаку проводять на тарілчастих фільтрах, прес-фільтрах або з допомогою марле - ватного тампону, встановленого всередині розлиального апарату.

#### **Одержання епоксидних і епоксіефірних емалей і ґрунтовок.**

Пігментовані епоксидні і епоксіефірні матеріали одержують диспергуванням пігментів і наповнювачів у епоксидному або елоксіефірному лаках з наступним змішуванням пігментної пасті з іншими компонентами емалі або ґрунтовки (розчини смол, модифікатори, пластифікатори і добавки). Диспергування пігментів і наповнювачів проводять в шаровому або бісерному млинах після попереднього виготовлення замісу в дисольвері. Готову пігментну пасту перекачують шестеренчастим насосом із шарового млина або з приймального бачка бісерного млина у змішувач для складання емалі або ґрунтовки. У змішувачі емаль або ґрунтовку типізують введенням підфарбовуючих: паст для підгонки кольору емалі, розчинників і розчинів нелетких компонентів для досягнення необхідної в'язкості і вмісту нелетких речовин.

Одержання епоксидних шпаклівок проводять у шаровому млині з металічними шарами. що забезпечує швидке одержання густої в'язкої маси.

Диспергування продовжують до одержання шпаклівки з необхідною ступеню дисперсності. Густу в'язку шпаклівку вивантажують із барабана шарового млина під тиском до 0,07 МПа інертним газом.

#### **1.4.7. Властивості і застосування епоксидних і епоксіефірних лакофарбових матеріалів.**

Покриття, які затверджуються амінами на холоді (затверджувач № I, АЕ-4, ДЕТА, ПЕПА), відрізняються стійкістю на протязі тривалого часу до дії води, концентрованих розчинів їдкого натру, розчину аміаку, соди, мінеральних (соляна, сірчана, фосфорна при 18-22<sup>0</sup>С і 60-100<sup>0</sup>С) і органічних (оцтова, лимонна і ін.) кислот, а також до дії аліфатичних (бензин, керосин, уайт-спірит) і ароматичних (толуол, ксилол, сольвент) вуглеводнів, спиртів і рідких харчових продуктів (пиво, вино, деякі фруктові соки і ін.). Ці покриття крім того характеризуються малою усадкою, високими фізико-механічними і електроізоляційними властивостями. Термостійкість цих покриттів — до 160<sup>0</sup>С.

До недоліків покриттів відноситься їх низька світлостійкість (схильність до пожовтіння), втрата глянцеу і міління у атмосферних умовах. Тому епоксидноамінні матеріали рекомендуються, в основному, для одержання хімічно стійких і електроізоляційних покриттів і для фарбування виробів, які експлуатуються під навісом, або всередині приміщень.

Епоксидні лакофарбові матеріали, які затверджуються поліамідами (затверджувачі №2-5), відрізняються стійкістю до дії лугів, кислот (оцтова, сульфатна), морської води. Однак по хімічній стійкості вони поступаються епоксидноамінним. Ці покриття характеризуються високою еластичністю, абразивостійкістю, зберігають глянець і колір. Основна перевага епоксидноамідних матеріалів перед епоксидноамінними — їх менша токсичність, більша життєздатність, підвищена еластичність і кращий декоративний вигляд. Термостійкість покриттів — до 150-200<sup>0</sup>С.

Епоксиднофенольні лаки і емалі утворюють покриття гарячого затвердження з високою бензостійкістю, достатньою хімічною стійкістю і термостійкістю до 250<sup>0</sup>С. Вони витримують тривалу дію розчинів мінеральних кислот і лугів різної концентрації, спиртів, ароматичних і хлорвмісних розчинників. Ними фарбують ємності (бочки, каністри і т.п.) для зберігання і транспортування ряду розчинників і інших агресивних речовин, бляху для виготовлення консервної тари, різноманітну апаратуру для хімічної, текстильної і медичної промисловості.

Епоксидномеламінові і епоксиднокарбамідні лакофарбові матеріали утворюють атмосферостійкі покриття гарячої сушки з високою водо- і хімічною стійкістю. Захисні властивості епоксиднокарбамідних покриттів дещо гірші властивостей епоксидномеламінових. Ці покриття застосовуються для фарбування предметів домашнього вжитку (пральні машини, холодильники і ін.), різноманітної тари, що може експлуатуватися також у тропічних умовах



всередині приміщень.

Епоксіефірні лакофарбові матеріали холодного затвердження по вмісту рослинних масел близькі до алкідних матеріалів. Покриття на їх основі переважають алкіні — по адгезії і водостійкості. Однак вони поступаються епоксидноамінним і епоксиднофенольним покриттям по хімічній стійкості зокрема по стійкості до дії розчинників. Їх застосовують головним чином як ґрунти для ґрунтування металічної поверхні під різні лакофарбові емалі холодної і гарячої сушки у автомобільній, машинобудівельній, кораблебудівельній і інших галузях промисловості. Нітроалкідні матеріали утворюють атмосферостійкі покриття повітряної сушки. Їх застосовують для фарбування кабін, платформ і деталей автомобілів, різного крупно габаритного обладнання, а також для нанесення ліній безпеки на асфальтових дорогах.

Найбільш широко застосовують такі марки епоксидних л/ф матеріалів:

емалі: ЕП-140, ЕП-191, ЕП-255, ЕП-275, ЕП-716;

лаки: ЕП-730, ЕП-733, ЕП-755, ЕП-773, ЕФ-1219;

ґрунтовки: ЕП-09Т, ЕП-057 протекторна, ЕП-094, ЕФ-0121 і т.п.

### **1.5. Поліефірні лакофарбові матеріали**

Поліефіри являються продуктами поліконденсації багатоатомних спиртів і багатоосновними кислот. Велика різноманітність вихідних продуктів дає можливість синтезувати поліефіри з різними хімічними і експлуатаційними властивостями. Поліефіри можуть бути рідкими і твердими, деякі з них можуть тверднути на повітрі при звичайній температурі, а інші тільки при нагріванні. Вони можуть утворювати еластичні або крихкі покриття; плівки деяких з них володіють високими електроізоляційними властивостями. При суміщенні поліефірів з іншими плівкоутворювачами покращуються властивості покриття. Все це, а також доступність більшості сировинних продуктів визначило широке застосування поліефірів в технології лаків і фарб.

В залежності від хімічної будови розрізняють не модифіковані і модифіковані, а також ненасичені (які містять в основному ланцюгу подвійні зв'язки) і насичені поліефіри.

#### **1.5.1. Лакофарбові матеріали на основі ненасичених поліефірів.**

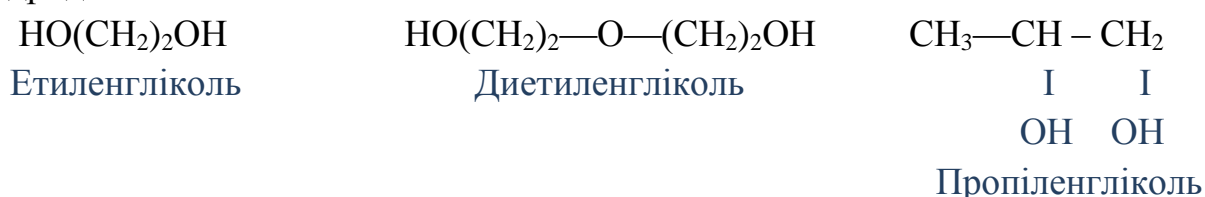
В даний час об'єм випуску лакофарбових матеріалів на основі ненасичених поліефірів складає 9-10% від випуску всіх лакофарбових матеріалів із поліконденсаційних смол. Відмінність цих матеріалів в тому, що у якості основного розчинника застосовуються ненасичені сполуки (мономерні), які здатні в процесі плівкоутворення вступати у реакцію співполімеризації з ненасиченою поліефірною смолою з утворенням сітчатого полімеру. Природно, що при затвердженні мономерні майже не випаровуються із покриття, тому вміст плівкоутворюючих речовин у ненасичених поліефірних лакофарбових матеріалах дуже високий і у деяких лаках досягає 85-97%.

Основне застосування знаходять полієфіри на основі малеїнової кислоти (як правило її ангідриду) і етилен-, діетилен- або пропілен- гліколю з добавкою фталевої кислоти (як правило, фталевого ангідриду).

### 1.5.1.1. Синтез ненасичених полієфірних смол.

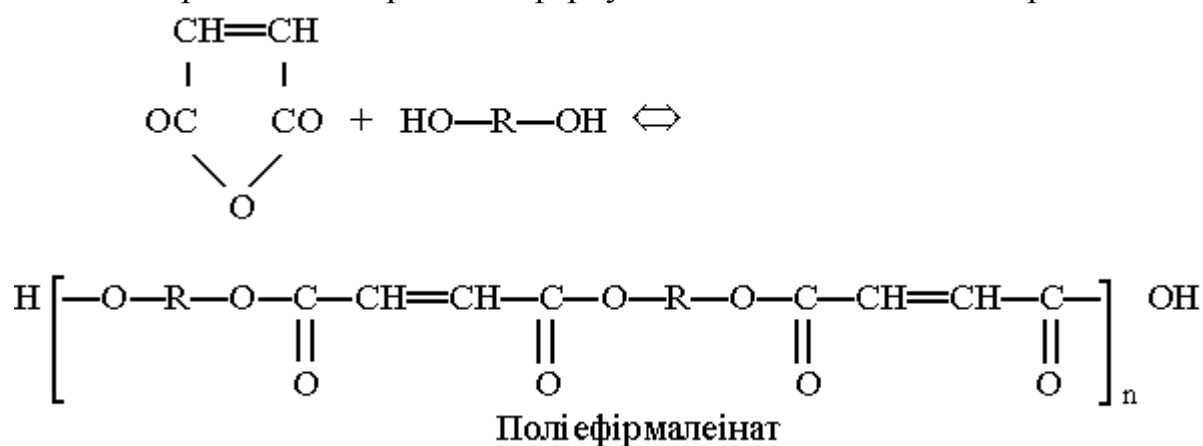
До ненасичених відносяться полієфіри, в основному ланцюгу яких є подвійні зв'язки. В даний час промисловість випускає ненасичені полієфіри на основі малеїнової кислоти або її ангідриду (полієфірмалеїнати), а також на основі акрилових кислот (полієфіракрилати).

Полієфірмалеїнати—полієфіри лінійної будови одержані на основі малеїнової кислоти і гліколей (етиленгліколя, діетиленгліколя, пропіленгліколя) Як правило замість малеїнової кислоти використовують її ангідрид.

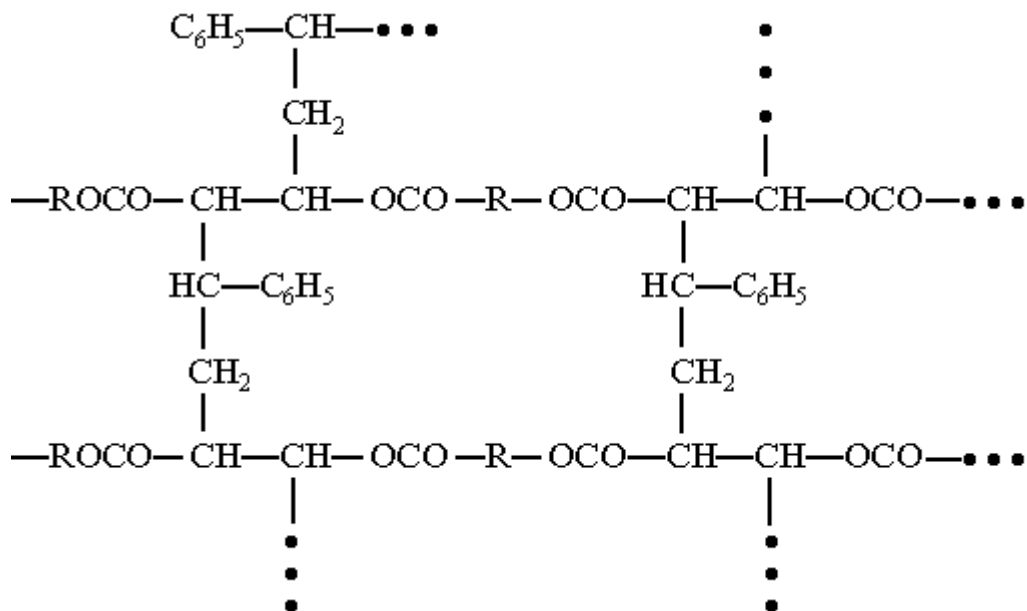


Полієфірмалеїнати не здатні до радикальної гомополімеризації із-за просторових затруднень. Тому для одержання незворотніх покриттів з сітчастою структурою полімеру у полієфірмалеїнати вводять активні ненасичені мономери або олігомери (стирол, триетиленгліколевий ефір метакрилової кислоти (ТГМ-3), алілові ефіри).

Полієфірмалеїнати, як правило, мають невисоку в'язкість і їх не потрібно розводити розчинниками, що дуже важливо з екологічної точки зору. Крім того високий вміст плівкоутворювача (85-97%) у л/ф матеріалі сприяє утворенню покриттів великої товщини (до 300 мкм) при одноразовому нанесенні. Це дозволяє значно скоротити цикл робіт по фарбуванню тих чи інших поверхонь.



У випадку використання стирулу утворюються зшиті полімерні структури наступного виду:



Взаємодія полієфіру з мономером-розчинником і утворення сітчатого полімеру, як правило, відбувається під дією ініціаторів і прискорювачів полімеризації.

В залежності від виду вихідних кислот і гліколей і їх співвідношення, природи мономера-розчинника, ініціатора і т.п. одержують матеріали холодного і гарячого твердіння з заданими властивостями.

Утворення лакової плівки може відбуватися також при взаємодії ненасиченого полієфіру з ненасиченим мономером під дією ультрафіолетового випромінювання, у присутності фотоініціаторів (сенсibilізаторів), в процесі радіаційно-хімічного затвердіння, під дією пучка прискорених електронів. Швидкість висихання залежить від способу ініціювання. Так, якщо під дією окисно-відновної системи лаки висихають у природних умовах на протязі 3 – 24 год., а при гарячій сушці — за 0,5-1,5 год., то лаки, що тверднуть під дією УФ - випромінювання, висихають за 0,5-2 хв.; під дією УФ імпульсного випромінювання за 20-24 сек., а під дією пучка прискорених електронів (ПУЕ) — на протязі 0,3-3 сек.

На основі ненасичених полієфірів одержують переважно лаки для меблів і інших виробів із дерева. Крім того, виробляють, але в значно менших кількостях пігментовані матеріали (емалі, ґрунтовки, шпаклівки).

### 1.5.1.2. Склад лакофарбових матеріалів на основі ненасичених полієфірних смол

В склад лаків входять ненасичена полієфірна смола, що розчинена в мономері, інгібітор (стабілізатор), ініціатор співполімеризації, прискорювач, спливаюча добавка, тиксотропні добавки, добавки для зниження в'язкості і підвищення еластичності і ін. В склад емалей, ґрунтовок і шпаклівок, крім того входять пігменти і наповнювачі.

Ненасичені полієфіри, що застосовуються для одержання лаків, мають невисоку молекулярну масу (1000-2000) і представляють собою в'язкі рідини

або тверді продукти з порівняно низькою температурою плавлення. Для їх одержання, крім перерахованих вище вихідних сполук застосовують тетрагідрофталевий ангідрид, діетиловий ефір триметилолетану, моно аліловий ефір гліцерину.

У якості мономера-розчинника найбільше застосування мають стирол і триетиленглікольметакрилат (ТГМ-3). Стирол обмежено суміщений з рядом ненасичених поліефірів, тому лаки при низьких температурах можуть розшаровуватися. Крім того він відрізняється підвищеною леткістю у звичайних умовах. ТГМ-3 на відміну від стиrolу нелеткий, добре суміщається з ненасиченими поліефірами у любых співвідношеннях з утворенням стабільних складів, але менш реакційноздатний. Тому лаки, що містять ТГМ-3, краще твердіють при підвищеній температурі (60°C).

У якості ініціаторів застосовують переважно пероксид циклогексанону, гідропероксид ізопропілбензолу (гіпериз), гідропероксид третбутилу, пероксид метилетилкетону (1-5% від маси лаку). Ці сполуки розкладаються при 80-100°C, тому у лаки холодного твердіння вводять прискорювачі—в основному стирольний або толуольний розчин нафтенату кобальта (0,01-0,1% сполуки від маси лаку).

Категорично забороняється сумісне зберігання і транспортування ініціаторів з прискорювачами, сикативами, мінеральними кислотами, оксидами і солями марганцю, кобальту. Змішування ініціатора з прискорювачем або перерахованими вище речовинами може привести до вибуху.

Інгібітором (стабілізатором), що попереджує у процесі зберігання напів фабрикатного лаку передчасну полімеризацію реакційноздатних продуктів, служить гідрохінон. Введення гідрохінону у кількості 0,01-0,03% від маси лаку забезпечує його зберігання на протязі чотирьох місяців.

Введення в лак парафіну у вигляді 3%-ного розчину у стиролі приводить до спливання добавки у вигляді поверхневого шару, що попереджує інгібіторну дію кисню повітря на процес плівкоутворення. Після повного висихання лакового покриття парафіновмістний шар зшліфовують, а потім полірують до одержання глянцевого покриття. Парафін вводять у кількості 0,1-0,3% від маси лаку. Лаки, що містять спливаючу добавку, називають парафіновмістними.

Лаки на основі поліефірів, одержані з застосуванням діалілового ефіру триметилолпропану, тетрагідрофталевого ангідриду, або моноалілового ефіру гліцерину, висихають без спливаючої добавки. Такі лаки називаються безпарафіновими.

До тиксотропних добавок, що зменшують стікання лаку з вертикальних поверхонь відносяться: нітрат целюлози (колоксилін), ацетобуритат целюлози і аеросил. Для покращення розливу у склад лаків вводять кремнійорганічні рідини, алкідні невисихаючі смоли, а для зниження в'язкості—розчинники (ацетон, етилацетат, метилетилкетон) у кількості 5-15% від маси лаку.

Пігменти і наповнювачі, що вводяться у лакофарбові матеріали, не повинні взаємодіяти з окисно-відновною системою і знижувати швидкість твердіння покриття. До таких пігментів відносяться двооксид титану, літопон, крони, червоний залізо оксидний пігмент, ультрамарин, а до наповнювачів—барит, мікротальк, крейда і ін.

### **1.5.1.3. Одержання лакофарбових матеріалів на основі ненасичених поліефірних смол**

Одержання поліефірних лаків включає дві стадії: синтез поліефіру і складання лаку. Після загрузки гліколей і ангідридів вміст реактора нагрівають до 170<sup>0</sup>С, витримують 3 години, а потім нагрівають до 200<sup>0</sup>С і витримують при цій температурі на протязі 12-16 годин до досягнення необхідних кислотного числа і в'язкості. Після охолодження смолу вакуумують від залишків толуолу, вводять гідроохінон і зливають у змішувач для одержання розчину смоли. Зі змішувача розчин смоли подають у апарат для складання лаку. Після введення в апарат всіх компонентів і типізації по в'язкості, вмісту нелетких речовин і інших показниках лак очищають. Весь процес одержання смоли і лаку проводять в атмосфері азоту.

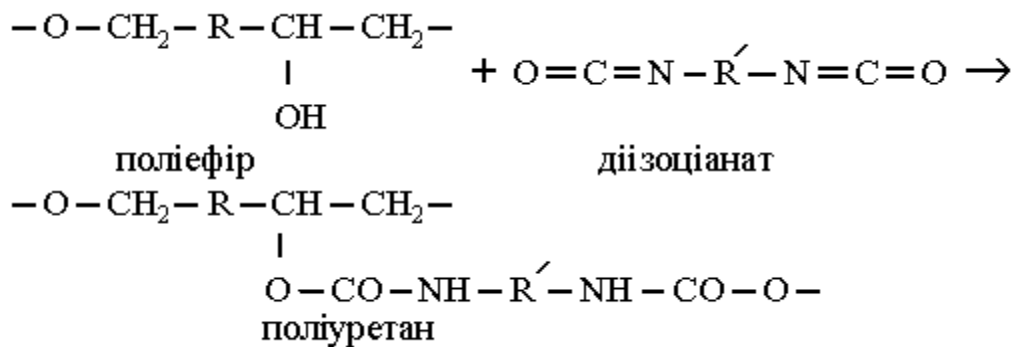
Одержання пігментованих матеріалів зводиться до диспергування пігментів і наповнювачів у шаровому млині і наступним змішуванні у змішувачі з рамною мішалкою пігментної пасти з лаком і іншими компонентами.

## **1.6. Поліуретанові лакофарбові матеріали.**

Поліуретанові лакофарбові матеріали утворюють покриття, що володіють високою абразивною стійкістю, хорошими декоративними властивостями, атмосферо- і водо- стійкістю, стійкістю до дії розчинників і інших хімічних реагентів. Поліуретанові покриття характеризуються високими електроізоляційними показниками і хорошою адгезією до чорних і кольорових металів, дерева, шкіри, пластмас, бетону, штукатурки.

Не дивлячись на високу вартість поліуретанових лакофарбових матеріалів і деякі труднощі при їх застосуванні (двохкомпонентні матеріали, тривалий час твердіння, необхідність захисту ізоціанатів від руйнуючої дії вологи і ін.), вони знаходять все більше поширення. Поліуретанові емалі особливо корисні для створення декоративних антикорозійних покриттів з тривалим строком експлуатації—для фарбування пасажирських залізнодорожних вагонів, літаків, об'єктів міського транспорту. Поліуретанові лаки застосовують для побутових цілей—для оздоблення меблів, лакування підлог і ін.

Основою поліуретанових лакофарбових матеріалів служать гідроксилвмісні насичені поліефіри і ізоціанати, які взаємодіють між собою з утворенням поліуретану наступного складу:



Утворення поліуретанів відбувається в процесі плівкоутворення на холоді при нагріванні, під дією вологи повітря з застосуванням каталізаторів або без них.

Ізоціанати швидко взаємодіють з ефірами на холоді, тому їх вводять у лакофарбовий матеріал перед застосуванням. При використанні для одержання лакофарбових матеріалів форполімерів ізоціанатів з поліолами або так званих блокованих (скритих) ізоціанатів одержують однокомпонентні матеріали.

До поліуретанових лакофарбових матеріалів відносять також уралкідні (алкідно-уретанові) матеріали.

В залежності від складу і способу затвердження поліуретанові лакофарбові матеріали ділять на наступні групи:

1. двохкомпонентні, що затверджуються на холоді або при нагріванні;
2. однокомпонентні, що затверджуються при нагріванні;
3. однокомпонентні, що затверджуються під дією вологи повітря;
4. уралкідні холодної сушки;
5. водорозчинні уралкідні гарячої сушки.

#### 1.6.1. Двохкомпонентні поліуретанові лакофарбові матеріали

Двохкомпонентні матеріали складаються з напівфабрикатного лаку або емалі і другого компоненту—ізоціанату. В склад напівфабрикатного матеріалу входить гідроксилвмісний насичений полієфір, розчинники, каталізатори і інші добавки, необхідні для створення матовості, покращення розливу і інших властивостей покриття. Напівфабрикатна емаль, крім того містить пігменти.

Насичені полієфіри одержують на основі переважно адипінової і фталевої кислот і багатоатомних спиртів—гліколей, гліцерину, триметилпропану і ін. (у вигляді 50%-них розчинів у циклогексаноні). Варіюючи співвідношенням компонентів, можна одержати полієфіри з різним гідроксильним числом. Збільшення вмісту трьохатомних спиртів сприяє підвищенню гідроксильного числа смоли, що, в свою чергу, приводить до одержання низькоеластичних покриттів з високою твердістю.

В якості розчинників застосовують циклогексанон, метилетилкетон, метилізобутилкетон, рідше ацетон, бутил- і етилацетат марки А.

В якості каталізаторів, прискорювачів твердіння покриттів, застосовують

октаат цинку. Для підвищення розливу покриття у напівфабрикатний лак вводять вініфлекс, полівінілбутираль, ацетобуритат целюлози. Для одержання матових покриттів додають високодисперсний оксид кремнію (аеросил).

Пігментами для поліуретанових лакофарбових матеріалів служать двооксид титану (рутилової форми), залізооксидні пігменти (червоні, жовті, чорні), оксид хрому, ультрамарин, деякі сорти технічного вуглецю, фталоціанінові і інші органічні пігменти, які не містять реакційно здатних (по відношенню до ізоціанатів) груп. Пігменти, що містять цинк (білила цинкові, крон цинковий) і свинцеві пігменти не застосовуються. Пігменти повинні містити мінімальну кількість вологи.

У якості ізоціанатного компонента застосовують:

1. продукт 102Т (2,4-толуїлендіізоціанат);
2. продукт Т-65/35 ( суміш ізомерів толуїлендіізоціанату, що містить 65% ізомеру 2,4 і 35% ізомеру 2,6);
3. діетиленглікольуретан (ДГУ) 100%;
4. 70%-ний розчин ДГУ у циклогексанолі;
5. ДГУ-65 на основі продукту Т-65/35;
6. поліізоціанурат Т—40%-ний розчин продукту циклополімеризації 2,4-толуїлендіізоціанату;
7. поліізоціанурат ТГ—50%-ний розчин продукту циклополімеризації ароматичного і аліфатичного діізоціанатів.

Ізоціанатні сполуки слід ретельно оберегати від стикання з вологою повітря, спиртами, моноефіргліколями, фенолами і іншими гідроксил вмісними речовинами

Життєздатність лакофарбових матеріалів після введення в їх склад ізоціанатних сполук складає від декількох до 24 годин. Вона залежить від концентрації плівкоутворюючої речовини, температури зберігання і типу розчинника. Зниження концентрації плівкоутворюючої речовини з 50-60 до 30-40% підвищує життєздатність матеріалу з 3-6 до 12-20 год. Застосування ароматичних розбавлювачів (ксилолу) знижує життєздатність з 16 до 4 год (при вмісті 30% ксилолу у суміші розчинників).

Одержання двохкомпонентних поліуретанових лаків включає синтез полієфіру, складання лаку на його основі і комплектація з відповідною ізоціанатною сполукою. Для одержання напівфабрикатного лаку до розчину синтезованого полієфіру додають попередньо приготовлені і очищені розчини фенолформальдегідної смоли, ацетобуритату целюлози і каталізаторів у циклогексанолі. Потім лак типізують по в'язкості і вмісту нелетких речовин і очищають. Після розфасовки напівфабрикатний лак комплектується відповідним поліізоціанатом.

Одержання двохкомпонентних поліуретанових емалей включає диспергування пігментів у полієфірному лаці і наступне змішування пігментної

пасти з рештою компонентів емалі. Диспергування пігментів проводять у шаровому або бісерному млинах, а змішування компонентів і типізацію у вертикальному змішувачі з рамною або якірною мішалкою. Після очистки емаль комплектують відповідним поліізоціанатом.

До двохкомпонентних поліуретанових лаків і емалей відносяться матеріали марок:

—лаки – УР-171, УР-231, УР-256, УР-277, УР-277М, УР-5112.

—емалі – УР-1161.

### **1.6.2. Властивості і застосування поліуретанових лакофарбових матеріалів.**

Властивості двохкомпонентних поліуретанових лакофарбових матеріалів у значній мірі залежить від типу ізоціанатного компоненту. Матеріали, що містять ароматичні ізоціанати, утворюють покриття з високою твердістю, зносостійкістю, водо- і хімічною стійкістю, а також з хорошою адгезією, але за світлостійкістю і декоративними властивостями вони поступаються покриттям на аліфатичних ізоціанатах. Останні відрізняються високою світлостійкістю, водо- і атмосферо- стійкістю, довго зберігають декоративні властивості при експлуатації в атмосферних умовах; однак вони повільно затверджуються і потребують введення каталізаторів.

Повне затвердіння двохкомпонентних матеріалів відбувається після витримки при кімнатній температурі на протязі 4-5 діб, а на аліфатичних ізоціанатах — до 7 діб. При 80-120<sup>0</sup>С затвердження закінчується через 2 год.

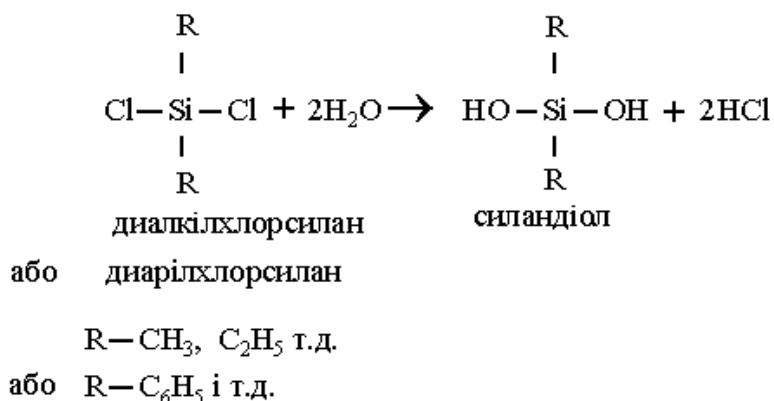
### **1.7. Кремнійорганічні лакофарбові матеріали.**

В якості плівкоутворюючої речовини у виробництві кремнійорганічних лакофарбових матеріалів застосовують розгалужені поліорганосилоксани, що відрізняються високою термостійкістю на протязі тривалого часу (від 200 до 500-700<sup>0</sup>С).

Поліорганосилоксани одержують гідролітичною поліконденсацією алкіл- або арил- хлорсиланів у присутності бутилового спирту. В результаті гідролізу ді- і три- функціональних хлоралкіл- і хлораріл- силанів утворюються гідроксіалкіли і гідроксісилани, які при наступній поліконденсації утворюють розгалужені полімери. Проведення реакції поліконденсації у присутності бутилового спирту сприяє частковій етерифікації гідроксильних груп бутиловим спиртом з утворенням більш стійких бутоксильних груп. Це попереджує передчасне (до нанесення на поверхню) перетворення розгалужених полімерів у сітчасті.



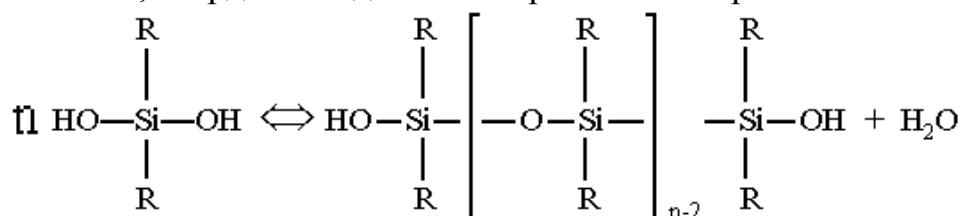
### 1.7.1. Синтез поліорганосилоксанів.



Силандіол легко вступає в реакцію поліконденсації, яка може протікати по різному в залежності від умов проведення. Так, в нейтральному і лужному середовищах переважно протікає міжмолекулярна конденсація, що приводить до утворення лінійних полімерів з кінцевими гідроксильними групами.

У кислому середовищі у значній мірі відбувається конденсація з утворенням циклічних олігомерів переважно шести- і восьмичленних.

Властивості розгалужених поліорганосилоксанів залежить від типу радикалу біля атому силіцію і степені заміщення. Так наявність нижчих алкільних радикалів ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) знижує термостійкість полімеру, але підвищує еластичність покриття. Введення арильних радикалів ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) підвищує термостійкість, твердість і одночасно крихкість покриття.



Для одержання лакофарбових матеріалів, в основному, застосовують поліорганосилоксани, які містять і метильні і фенільні групи, рідше застосовуються поліметилсилоксани і поліфенілсилоксани. Поліметилфенілсилоксани добре розчиняються у толуолі, ксилолі, у їх сумішах з простими і складними ефірами, кетонами, спиртами і хлорованими вуглеводнями. У бензинах, уайт-спіриті і інших аліфатичних вуглеводнях і спиртах поліметилфенілсилоксани розчиняються обмежено.

Кремнійорганічні лаки, які випускаються промисловістю, представляють собою розчини поліметилфенілсилоксанів у толуолі, ксилолі або інших розчинниках з вмістом нелетких речовин від 20 до 70% (мас.).

Поліметилфенілсилоксани поряд з високою термостійкістю володіють морозостійкістю (до мінус 45-60<sup>0</sup>С), гідрофобністю, негорючістю і високими

електроізоляційними показниками. Покриття на основі поліметилфенілсилоксанів стійкі до дії різних хімічних реагентів (2-10%-них розчинів неорганічних кислот, розведених розчинів лугів, солей металів, аміаку, фенолу і ін.), не підлягають мілінню під дією атмосферних факторів, володіють хорошою атмосферо- і волого- стійкістю. Однак кремній- органічним лакофарбовим покриттям на основі поліметилфенілсилоксанів **властиві деякі недоліки**: підвищена крихкість покриттів, що важко усуваються введенням пластифікаторів через їх підвищену леткість при температурі експлуатації термостійких покриттів; слабка адгезія до поверхонь, що захищаються; недостатня стійкість до дії мінеральних масел і вуглеводневих розчинників; схильність покриттів при нагріванні до розм'якшення і зниження твердості, дуже висока температура сушки лаків і емалей на основі поліметилфенілсилоксанів і інших поліорганосилоксанів (біля 200<sup>0</sup>С).

Усунення недоліків досягається шляхом модифікації органічними полімерами, з якими кремнійорганічні сполуки добре суміщаються. Найбільше поширення в якості модифікатора одержали алкідні смоли, введення яких сприяє підвищенню твердості, адгезії і прискорення сушки.

Модифікація поліефіракрилатами і ефірами целюлози дозволяє одержувати покриття холодної сушки підвищеної твердості, але дещо знижує їх термо- і бензостійкість. Кінцеве твердіння таких покриттів з утворенням сітчастого полімеру відбувається у процесі гарячої сушки останнього шару покриття.

Ведення пігментів і наповнювачів у кремнійорганічні лакофарбові матеріали сприяє підвищенню термостійкості покриттів, твердості і механічної міцності. Зокрема, введення алюмінієвої пудри дозволяє підвищити термостійкість покриття до 450-500<sup>0</sup>С тривало і до 700-750<sup>0</sup>С короткочасно.

У склад лаків входить кремнійорганічний полімер, модифікатор, прискорювач висихання і розчинники. У склад емалей і ґрунтовок крім того вводять пігменти і наповнювачі.

У якості плівкоутворюючої речовини застосовують кремнійорганічні лаки модифіковані і не модифіковані ( КО-08; КО-85; КО-815; КО-921 і ін.). Для модифікації використовують поліефіри, коллоксілін, етилцелюлозу.

Прискорювачами висихання служать сикативи, солі карбонових кислот, поліорганосилазани. Як правило, їх вводять перед застосуванням лакофарбового матеріалу, тому що при зберіганні вони можуть викликати утворення нерозчинного продукту, тобто випадання полімеру з розчину.

У якості пігментів застосовують двооксид титану, цинкові білила, залізо оксидні пігменти, оксид хрому, кадмієві пігменти, металічні порошки, переважно алюмінієву пудру; а у якості наповнювачів— тальк, мелену слюду, азбест, барит і ін.

Основними розчинниками служать толуол і ксилол. Для розчинення модифікаторів, які не розчиняються у ароматичних розчинниках ( смола БМК-

5, ефіри целюлози), вводять ацетати, кетони, целлозольви, спирти.

### **1.7.2. Одержання кремнійорганічних лакофарбових матеріалів.**

Кремнійорганічні емалі і ґрунтовки одержують у три стадії: одержання розчину модифікатора (коллоксиліну, ефіру целюлози, смоли БМК-5 і ін.), пігментної пасти і складання емалі або ґрунтовки з наступною типізацією їх і очисткою через ватно-марлевий фільтр або на каліброваному патронному фільтрі.

### **1.7.3. Властивості і застосування кремнійорганічних лакофарбових матеріалів..**

Кремнійорганічні полімери і олігомери крім високої термостійкості володіють рядом унікальних властивостей, до яких можна віднести наступні:

- малу залежність в'язкості від температури, що дуже важливо при експлуатації змащувальних матеріалів;
- зберігання текучості при дуже низьких температурах (нижче мінус 80<sup>0</sup>С);
- хороші електроізоляційні властивості;
- стійкість в атмосферних умовах;
- біологічна інертність;
- водо відштовхуюча дія.

На основі кремнійорганічних полімерів випускають широкий асортимент термостійких, електроізоляційних і атмосферостійких лакофарбових матеріалів. Кремнійорганічні покриття поряд з термостійкістю і високими електроізоляційними показниками володіють підвищеною атмосферо- і тропіко- стійкістю, у тому числі в умовах вологого тропічного клімату. Вони довго зберігають зовнішній вигляд і блиск після тривалої дії високих температур (до 250<sup>0</sup>С), стійкі до окислювальної деструкції і дії сонячної радіації. Кремнійорганічні емалі здатні тривало захищати від атмосферної корозії вироби і споруди із чорних і кольорових металів, бетону і дерева.

Найважливішими представниками кремнійорганічних лакофарбових матеріалів є емалі КО – 81; КО – 83; КО – 84; КО – 86; КО – 88; КО – 811; КО – 813; КО – 818; КО – 822; КО – 859; лак КО – 835; ґрунтовки КО – 052; КО – 001; шпаклівка КО – 0035.

### **Висновки**

1. Найбільше застосування в якості плівкоутворюючих речовин мають алкідні смоли модифіковані рослинними маслами, їх жирними кислотами, а також різні поєднання алкідних смол з іншими поліконденсаційними і полімеризаційними смолами, а також нітратами целюлози.
2. Алкідні смоли одержують методом алкоголізу і жирнокислотним методом.
3. Алкідні лакофарбові матеріали відрізняються підвищеною атмосферо-, водо- і луго- стійкістю, добре висихають, мають хороші декоративні властивості, володіють високою твердістю, еластичністю, адгезією до

поверхні, що захищається. Їх можна довго експлуатувати в атмосферних умовах і всередині приміщень.

4. Висихаючі алкідні холодної і гарячої сушки служать в якості самостійних плівко утворювачів для алкідної продукції, а також в якості компонентів у
5. Карбамідоформальдегідні олігомери як індивідуальні плівко утворюючі речовини не застосовуються. Їх використовують у якості модифікаторів і
6. Малобутанолізовані карбамідоформальдегідні олігомери характеризуються високою реакційною здатністю і використовуються у лакофарбових матеріалах, які затвердівають при температурі біля 100<sup>0</sup>С або в нормальних умовах у присутності кислих каталізаторів. Олігомери з середньою ступенню бутанолізації відрізняються середньою реакційною здатністю і входять в склад композицій, які затвердівають при 120-130<sup>0</sup>С. При високій ступені бутанолізації затвердіння покриття відбувається при температурі вище 130<sup>0</sup>С.
7. Емалі і лаки на основі модифікованих карбамідоформальдегідних смол, які затверджуються при 110-140<sup>0</sup>С, утворюють тверді покриття, що володіють хорошою адгезією до металів, світлостійкістю, декоративними і захисними властивостями при експлуатації в атмосферних умовах.
8. У порівнянні з алкідними і карбамідоалкідними, л/ф матеріали на основі сумішей мелаїноформальдегідних і алкідних смол володіють більш високою світло-, атмосферо- і термостійкістю. Мелаїноалкідні смоли утворюють покриття здатні зберігати не тільки захисні, але і декоративні властивості (колір і блиск) на протязі тривалого часу у атмосферних умовах у тропічному, північному і помірному кліматі.
9. Реакції поліконденсації фенолоспиртів проводиться в присутності кислих (хлоридна, сульфатна, щавлева і інші кислоти) або лужних (аміак, натрій гідроксид, барій гідроксид) каталізаторів. В першому випадку утворюються новолачні смоли, в другому – ре зольні смоли.
10. Фенолоформальдегідні олігомери відносяться до числа найбільш термостійких органічних полімерів: при температурах до 300<sup>0</sup>С вони практично не зазнають ніяких змін; в основному видаляються непрореаговані залишкові фенол і формальдегід. При більш високих температурах відбувається утворення пероксидів по метиленовій групі з наступним їх розкладом.
11. Фенолоформальдегідні лакофарбові матеріали утворюють покриття, що володіють хорошою адгезією до металу, твердістю, атмосферостійкістю, стійкістю до дії слабких кислот, лугів, розчинів солей, бензостійкістю, а також високими діелектричними показниками.
12. Епоксидні смоли представляють собою продукти взаємодії дифенілолпропану і епіхлоргідрину різної молекулярної маси ( від 600- 900—рідкі смоли до 900-5000—тверді смоли). Вони не здатні при висиханні не тільки

на холоді, але й при нагріванні утворювати лакофарбові покриття з необхідними фізико-механічними і експлуатаційними властивостями. Для зшивання епоксидних смол і одержання полімерного покриття в епоксидні лакофарбові матеріали додають модифікуючі смоли або затверджувачі, здатні взаємодіяти з реакційно здатними групами епоксидної смоли.

13. Епоксидні покриття відрізняються високою адгезією до різних матеріалів, хімічною стійкістю, особливо до лугів, а також добрими електроізоляційними властивостями. Наявність у макромолекулі смоли сильно полярних гідроксильних груп, рідко розміщених вздовж ланцюга, надає епоксидним покриттям поряд з високою адгезією хорошу еластичність. Відсутність у макромолекулі складноєфірного зв'язку, що є у макромолекулах більшості поліконденсаційних плівкоутворювачих речовин, забезпечує високу водо- і хімічну стійкість покриттів, особливо у лужному середовищі.
14. Поліефірмалеінати, як правило, мають невисоку в'язкість і їх не потрібно розводити розчинниками, що дуже важливо з екологічної точки зору. Крім того високий вміст плівкоутворювача (85-97%) у лакофарбовому матеріалі сприяє утворенню покриттів великої товщини (до 300 мкм) при одноразовому нанесенні. Це дозволяє значно скоротити цикл робіт по фарбуванню тих чи інших поверхонь.
15. Поліуретанові лакофарбові матеріали утворюють покриття, що володіють високою абразивною стійкістю, хорошими декоративними властивостями, атмосферо- і водо- стійкістю, стійкістю до дії розчинників і інших хімічних реагентів. Поліуретанові покриття характеризуються високими електроізоляційними показниками і хорошою адгезією до чорних і кольорових металів, дерева, шкіри, пластмас, бетону, штукатурки.
16. Властивості двохкомпонентних поліуретанових лакофарбових матеріалів у значній мірі залежить від типу ізоціанатного компоненту. Матеріали, що містять ароматичні ізоціанати, утворюють покриття з високою твердістю, зносостійкістю, водо- і хімічною стійкістю, а також з хорошою адгезією, але за світлостійкістю і декоративними властивостями вони поступаються покриттям на аліфатичних ізоціанатах. Останні відрізняються високою світлостійкістю, водо- і атмосферо- стійкістю, довго зберігають декоративні властивості при експлуатації в атмосферних умовах; однак вони повільно затверджуються і потребують введення каталізаторів.
17. Поліметилфенілсилоксани поряд з високою термостійкістю володіють морозостійкістю (до мінус 45-60<sup>0</sup>C), гідрофобністю, негорючістю і високими електроізоляційними показниками. Покриття на основі поліметилфенілсилоксанів стійкі до дії різних хімічних реагентів (2-10%-них розчинів неорганічних кислот, розведених розчинів лугів, солей металів, аміаку, фенолу і ін.), не підлягають мілінню під дією атмосферних

факторів, володіють хорошою атмосферо- і волого- стійкістю. Однак кремній- органічним лакофарбовим покриттям на основі поліметилфенілсилоксанів властиві деякі недоліки: підвищена крихкість покриття, що важко усуваються введенням пластифікаторів через їх підвищену леткість при температурі експлуатації термостійких покриття; слабка адгезія до поверхонь, що захищаються; недостатня стійкість до дії мінеральних масел і вуглеводневих розчинників; схильність покриття при нагріванні до розм'якшення і зниження твердості, дуже висока температура сушки лаків і емалей на основі поліметилфенілсилоксанів і інших поліорганосилоксанів (біля 200°C).

### Література

1. Лившиц И.Л., Пшияковский Б.И. Лакокрасочные материалы: Справочное пособие—М.: Химия, 1982. – 360 с.
2. Рейбман А.И. Защитные лакокрасочные покрытия—Л.: Химия, 1973. – 336 с.
3. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий—Л.: Химия, 1989. – 384 с.
4. Гольдберг М.И. Материалы для лакокрасочных покрытий.—М.: Химия, 1972. – 344 с.
5. Разработка и применение новых лакокрасочных материалов: Труды ГИПИ ЛКП /Под ред. Л.П.Лаврищева, А.И.Непомнящего, В.В.Верхоланцева и др.—М.: НИИТЭХИМ, 1979. – 97 с.
6. Паттон Т. Технология алкидных смол—М.: Химия, 1970 – 127 с.
7. Казин А.Д., Лебит И.П., Пучкова М.И. Промышленное применение алкидных лакокрасочных материалов—М.: Химия, 1970 – 128 с.
8. Финкельштейн М.И. Промышленное применение эпоксидных лакокрасочных материалов—Л.: Химия, 1983.-120 с.
9. Яковлев А.Д., Здор В.Ф., Каплан В.Н. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе.—Л.: Химия, 1979. – 254 с.
10. Соломон Д.Г. Химия органических пленкообразователей.—М.: Химия, 1971. – 320 с.
11. Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г., Кочнова З.А. Химия и технология пленкообразующих веществ—М.: Химия, 1989 – 480 с.
12. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе—М.: Химия, 1966
13. Орлова О.В., Фомичева Т.Н. Технология лаков и красок: Учебник для техникумов—М.: Химия, 1990 – 384 с.
14. Применение полимерных покрытий для антикоррозионной защиты технологического оборудования нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств: Тематический обзор. Серия: Эксплуатация,

модернизация и ремонт оборудования в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.—М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1986. – 60 с.

15. Санжаровский А.Т. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий.—М.: Химия, 1978. – 183 с.

### **Завдання для самоконтролю.**

1. Алкідні л/ф матеріали. Визначення, класифікація.
2. Одержання гліфталевої смоли методом алкоголіза.
3. Одержання пентафталевої смоли методом алкоголіза.
4. Синтез пентафталевих смол модифікованих каніфоллю.
5. Жирнокислотний метод одержання алкідних смол.
6. Блочний і азеотропний методи видалення води із алкідів.
7. Переваги і недоліки блочного і азеотропного методів видалення води із алкідів.
8. Властивості і застосування алкідних лакофарбових матеріалів.
9. Одержання алкідних лаків, емалей і ґрунтовок. Що таке типізація лаку?
10. Синтез карбамідоформальдегідної смоли.
11. Одержання, властивості і застосування карбамідоформальдегідних лакофарбових матеріалів.
12. Роль бутанолізації карбамідоформальдегідних смол і її хімізм.
13. Синтез мелаїноформальдегідної смоли.
14. Одержання, властивості і застосування мелаїноформальдегідних лакофарбових матеріалів.
15. Синтез резольної фенолоформальдегідної смоли.
16. Одержання, властивості і застосування фенолоформальдегідних лакофарбових матеріалів.
17. Роль бутанолізації деяких поліконденсаційних смол і її хімізм.
18. Синтез епоксидної смоли.
19. Склад, двохкомпонентних епоксидних лакофарбових матеріалів. Коротка характеристика складових.
20. Властивості і застосування епоксидних і епоксиєфірних лакофарбових матеріалів.
21. Синтез ненасичених полієфірних смол.
22. Склад ненасичених полієфірних лакофарбових матеріалів. Коротка характеристика складових.
23. Синтез поліуретанової смоли. Склад двохкомпонентних поліуретанових лакофарбових матеріалів і коротка характеристика складових.
24. Властивості і застосування поліуретанових лакофарбових матеріалів.
25. Синтез поліорганосилоксанів. Склад, властивості і застосування кремнійорганічних лакофарбових матеріалів.