

Лакокрасочные материалы на основе алкидно-уретановых смол

к.х.н. **А.В. Павлович, В.В. Владенков, В.Н. Изюмский**
Смоленский лакокрасочный завод;
В.И. Ярославский, Кристоф Наке
Компания Evonik

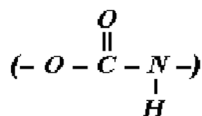
Одним из эффективных способов химической модификации алкидных смол (АС) с целью придания им новых свойств и расширения областей применения является взаимодействие этих продуктов с диизоцианатами. Получаемые при этом материалы — алкидно-уретановые смолы (АУС) — являются в настоящее время наиболее перспективными пленкообразователями алкидного типа и находят самое широкое использование при изготовлении широкого ассортимента современных ЛКМ различного назначения.

Основные закономерности взаимодействия АС с диизоцианатами подробно рассмотрены многими авторами [1—8] и обобщены нами в [9]. В этой же статье приведены результаты совместной работы, проведенной специалистами Смоленского лакокрасочного завода и компании Evonik, по синтезу новых видов уралкидных смол с использованием циклоалифатических диизоцианатов — изофорондиизоцианата (ИФДИ) и 4,4-дициклогексилметандиизоцианата (ДЦГМДИ).

В настоящей публикации рассмотрены пленкообразующие свойства АУС и специфические характеристики ЛКМ на их основе.

Выделим главные отличительные особенности АУС, связанные с их химическим строением.

Введение уретановых связей



в состав алкидных олигомеров способствует прежде всего ускорению высыхания покрытий, а также повы-

шению их твердости, эластичности и износостойкости. Причем эти характеристики улучшаются с повышением содержания в молекулах АУС уретановых группировок. Кроме того, за счет появления в структуре модифицированных смол устойчивых к гидролизу уретановых связей и соответствующего снижения по сравнению с обычными алкидными смолами содержания легко омыляемых сложноэфирных групп заметно повышается устойчивость уралкидов к действию различных химических реагентов, включая соединения щелочного характера [10, 11].

Благодаря пониженному содержанию в АУС гидроксильных групп отвержденные покрытия на основе этих материалов имеют более высокую водостойкость. Отмечается [12], что при низких температурах и повышенной относительной влажности уралкиды высыхают быстрее, чем обычные алкидные материалы. Вместе с тем водопроницаемость покрытий на основе АУС выше, чем у немодифицированных аналогов, вероятно, из-за высокой полярности уретановых групп. Низкое содержание в молекулах АУС карбоксильных групп позволяет этим мате-

риалам полностью совмещаться с пигментами основного характера и обеспечивает хорошую устойчивость таких ЛКМ при хранении.

Свойства уралкидных материалов зависят также от состава исходной алкидной смолы, используемого диизоцианата и соотношения между алкидной смолой и диизоцианатом. Используя при синтезе АУС различные типы ди-изоцианатов и алкидных смол, с одной стороны, и изменяя соотношения между этими реагентами, — с другой, получают многообразные модифицированные продукты, образующие покрытия с различными физико-химическими свойствами (блеск, адгезия, эластичность, химстойкость и др.). Кроме того, указанный подход позволяет целенаправленно регулировать основные эксплуатационные параметры синтезируемых пленкообразователей.

Следует также подчеркнуть, что, в отличие от других видов полиуретановых ЛКМ, уралкидные продукты являются однокомпонентными, характеризуются меньшей токсичностью, легкостью пигментирования и способностью наноситься любым из известных способов. Широкое применение АУС в лакокрасочной промышленности обуслав-

ливается, кроме того, доступностью исходного сырья, их дешевизной по сравнению с другими типами полиуретанов, относительной простотой изготовления, растворимостью в уайт-спирите, стабильностью при хранении, совместимостью со многими другими сырьевыми компонентами красок и эмалей.

Упомянутое выше разнообразие АУС различного строения, а также легкость регулирования в широких пределах эксплуатационных свойств данных пленкообразователей определяют применение уралкидов в самых различных областях лакокрасочной промышленности и обеспечивают при этом соответствие специальным требованиям, обусловленным природой защищаемой поверхности. Главными областями применения АУС в лакокрасочной отрасли являются:

- ЛКМ для изделий из древесины;
- ЛКМ для противокоррозионной защиты металлических поверхностей;
- типографские краски.

Использование АУС при изготовлении ЛКМ для окраски древесины — одна из наиболее важных областей применения таких материалов [12—16]. ЛКМ на основе АУС предназначены как для окраски изделий из древесины для наружного использования (окна, двери, судовые постройки и др.), так и изделий, находящихся внутри помещений (мебель, паркет и др.). Применение АУС в качестве пленкообразователей в составе ЛКМ указанного типа обусловлено прежде всего высокими прочностными характеристиками уралкидных покрытий (прочность, эластичность, износостойкость), а также стойкостью к чистящим, моющим и дезинфицирующим средствам. Ценными эксплуатационными свойствами уралкидных покрытий для современного производства изделий из древесины, требующего высокой производительности, является быстрая сушка и хорошая способность шлифоваться.

АУС легко совмещаются с другими пленкообразователями и технологическими добавками, что способствует достижению специальных поверхностных свойств готовых изделий. Хорошая пропитывающая способность, особенно влажной древесины, позволяет производить на основе уралкидов антигрибковые материалы, которые также имеют хорошую водостойкость [17]. Благодаря высоким прочностным характеристикам, химстойкости и блеску покрытий АУС применяются также в составах для защиты художественных изделий из древесины [18, 19].

АУС находят широкое применение и при изготовлении антикоррозионных ЛКМ для окраски металлических поверхностей (грунтовок, грунт-эмалей, покрывных эмалей) [12, 13, 16, 20—23]. Основное назначение грунтовок — защита поверхности металла от коррозии. Кроме того, они обеспечивают сцепление между металлической подложкой и последующими слоями покрытия. Антикоррозионное действие грунтовочных покрытий алкидно-уретанового типа определяется следующими факторами:

- высокой адгезией к металлической поверхности;
- активной защитой от коррозии и барьерным эффектом за счет пигментов и наполнителей;
- химстойкостью;
- стойкостью к старению в условиях окружающей атмосферы.

Быстросохнущие грунт-эмали на основе АУС используются, как правило, в качестве самостоятельных защитно-декоративных материалов по металлу, которые обеспечивают долговременную защиту металлических поверхностей от атмосферных воздействий. Отличительная особенность этих ЛКМ состоит в том, что они не требуют дополнительного грунтования поверхности перед окраской и, бла-

LimCarb

Белее Белого!

(863) 231-80-00

www.roshimprom.ru

годаря наличию в своем составе антикоррозионных пигментов и специальных добавок (органические ингибиторы коррозии), могут наноситься на металл, частично пораженный коррозией, предотвращая ее дальнейшее развитие.

Уралкидные эмали применяют для окраски железнодорожного транспорта, сельскохозяйственной, строительной и дорожной техники, а также строительных конструкций различного назначения, где требуются хорошая антикоррозионная защита и быстрое высыхание покрытий. Основными качественными характеристиками покрывных антикоррозионных материалов на основе АУС являются твердость, эластичность, износостойкость, атмосферостойкость, водостойкость, химстойкость, в том числе к действию растворителей.

Широкое применение АУС при производстве печатных красок обусловлено реологическими свойствами этих смол и, в частности, их тиксотропией, что позволяет создавать рецептуры печатных красок, удобные при изготовлении и нанесении. Кроме того, хорошая смачиваемость пигментов модифицированными алкидами дает возможность выпускать на основе последних высоконаполненные печатные краски. Уралкидные пленкообразователи обеспечивают высокую скорость высыхания покрытий на бумаге, уменьшение времени их полного закрепления и позволяют добиться за счет этого высокой скорости печати. При этом сохраняется высокая химстойкость покрытий [12, 13, 24].

При изготовлении и использовании ЛКМ на основе АУС обязательно следует учитывать и некоторые специфические особенности этих материалов, связанные с химической природой входящих в их состав диизоцианатов. В част-

Свойства алкидно-уретановых смол, содержащих ароматические и циклоалифатические диизоцианаты

Показатель	Значение для материалов на основе диизоцианатов					
	ТДИ		ИФДИ		ДЦГМДИ	
Тип диизоцианата	ТДИ		ИФДИ		ДЦГМДИ	
Молярное содержание диизоцианата в основе смолы, %	17,2		14,2		11,8	
Содержание нелетучих веществ, %	47,7		49,5		48,8	
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-4, с	230		195		265	
Способ нанесения покрытия	кисть					
Толщина мокрой пленки, мкм	150		150		150	
Температура сушки, °С	23	80	23	80	23	80
Время высыхания до ст. 3, мин	95	30	105	30	180	30
Толщина отвержденного покрытия, мкм	35—48	39—42	40—42	32—34	33—35	38—42
Адгезия методом поперечных надрезов (ISO 2409), балл	4	4	3	3	4	0
Твердость по Бухгольцу (ISO 2815)	77	71	56	56	67	71
Прочность по Эриксену (ISO 1520), мм	5,5	6	7	7	7,5	7
Твердость по Кёнигу (ISO 1522), с, через						
- 1 сут	34	34	17	21	16	41
- 2 сут	42	41				
- 3 сут			31	35	32	53
- 7 сут	71	68	41	50	45	65
Стойкость покрытия к удару (DIN EN ISO 6272), см	40	40	> 80	> 80	> 80	> 80
Блеск покрытия						
- при 20°	90—91	91	85—86	85—87	85—86	87
- при 60°	95	96	92—93	92—93	93	93
Термостойкость покрытия (ASTM E 313-05):						
- желтизна покрытия (начальная)	7,4	6,9	2,1	1,5	3,8	3,3
- желтизна покрытия после выдержки в течение 2 недель при 50 °С	23,5	-	17,4	-	22,4	-
- блеск покрытия при 20° после выдержки в течение 2 недель при 50 °С	91—92	-	85—87	-	86—87	-
- блеск покрытия при 60° после выдержки в течение 2 недель при 50 °С	96	-	92—93	-	93	-
Ксенотест (ASTM G26):						
- желтизна покрытия (начальная)	7,4	6,9	2,1	1,5	3,8	3,3
- желтизна покрытия после выдержки в течение 300 ч	25,3	-	9,0	-	13,9	-
Стойкость покрытия к действию (ISO 4211), балл:						
- ацетона, 2 мин	2	2	1	1	2	2
- этанола 48 %-ного, 16 ч	2	2	5	3	5	3
- воды, 24 ч	1	1	1	1	1	1
Бензостойкость покрытия в течение 24 ч, балл (ISO 4211)	2	2	2	2	2	2

ности, покрытия, содержащие ароматические диизоцианаты [толуилendiоцианат (ТДИ) и др.], проявляют четко выраженную тенденцию к пожелтению при эксплуатации в атмосферных условиях, что ограничивает их применение особенно в покрывных эмалях светлых оттенков. Покрытия на основе алифатических диизоцианатов (ИФДИ и др.) являются более универсальными и обладают высокой атмосферо- и светостойкостью, длительно сохраняют декоративные свойства под действием атмосферных факторов [9, 11].

В этой связи Смоленским лакокрасочным заводом совместно с компанией Evonik проводятся работы по модификации алкидных смол циклоалифатическими диизоцианатами для улучшения основных эксплуатационных свойств лакокрасочных покрытий, создания новых современных пленкообразователей и расширения областей их применения. В частности, на имеющейся на предприятии опытно-промышленной установке, описанной в [25], налажен выпуск новых видов АУС с использованием в качестве модифицирующих агентов ИФДИ и ДЦГМДИ, выпускаемых компанией Evonik. Особенности синтеза данных смол и некоторые их свойства рассмотрены нами ра-

нее [9]. Полученные новые товарные продукты на основе циклоалифатических диизоцианатов были переданы в лабораторию компании Evonik для изучения основных физико-химических и пленкообразующих свойств. Кроме того, для выявления отличий между уралкидами, содержащими ароматические и циклоалифатические диизоцианаты, также был испытан образец товарной алкидной смолы, модифицированной ТДИ. Результаты проведенных испытаний представлены в таблице.

Как следует из приведенных данных, покрытия на основе АУС, содержащих ТДИ, характеризуются быстрым временем высыхания, высокими прочностными характеристиками (твердость по Кёнигу и Бухгольцу, прочность по Эриксену), термо- и химстойкостью. Покрытия,

LimCarb
Белее Белого!
(863) 231-80-00 www.roshimprom.ru

НОВЫЕ ВИДЫ ПРОДУКЦИИ

включающие циклоалифатические диизоцианаты, несмотря на меньшее содержание модификаторов в составе олигомеров, также имеют хорошие прочностные характеристики, термостойкость и, кроме того, высокую ударную прочность. В свою очередь, светостойкость этих покрытий, которая определена ксенотестом, значительно превосходит таковую для материалов, содержащих ароматический диизоцианат.

Таким образом, модификация алкидных смол циклоалифатическими диизоцианатами компании Evonik позволяет получать новые типы пленкообразователей, образующих покрытия с хорошими эксплуатационными свойствами и прежде всего свето- и атмосферостойкостью. Это ставит АУС в ряд наиболее качественных материалов алкидного типа и значительно расширяет их применение в лакокрасочной промышленности для получения не только декоративных материалов бытового назна-

чения, но и ЛКМ для различных областей промышленности.

Литература

1. *Энциклопедия полимеров*. Т. 1. М.: Сов. энциклопедия, 1972. С. 87—89.
2. *Химическая энциклопедия*. Т. 1. М.: Сов. энциклопедия, 1998. С. 75—85.
3. *Соломон Д.Г. Химия органических пленкообразователей*. М.: Химия, 1971. 320 с.
4. *Паттон Т.К. Технология алкидных смол*. М.: Химия, 1970. 128 с.
5. *Стойе Д., Фрейтаг В. Краски, покрытия и растворители*. СПб.: Профессия, 2007. 528 с.
6. *Майер-Вестус У. Полиуретаны. Покрытия, клеи и герметики*. М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2009. 400 с.
7. *Пот У. Полиэфирные и алкидные смолы*. М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2009. 232 с.
8. *Пронина И.А., Гвоздева Ф.Н. ЛКМ*. 1974. № 1. С. 78—81.
9. *Павлович А.В., Владенков В.В., Изюмский В.Н. и др. Лакокрасоч. пром-сть*. 2010. № 9. С. 38—42.

10. *Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г., Кочнова З.А. Химия и технология пленкообразующих веществ*. М.: Химия, 1981. 448 с.
11. *Гольдберг М.М. Материалы для лакокрасочных покрытий*. М.: Химия, 1972. 344 с.
12. *Пронина И.А., Гвоздева Ф.Н. ЛКМ*. 1974. № 2. С. 84—87.
13. *Яхонтова В.И. Лакокрасочные материалы на основе модифицированных алкидных смол. Обзорн. информ. Сер. «Лакокрасоч. пром-сть»*. М.: НИИТЭХИМ, 1988. 48 с.
14. *Оносова Л.А., Куис О.В., Цейтлин Г.М. Хим. пром-сть сегодня*. 2005. № 6. С. 20—23.
15. Пат. 2298573 RU.
16. Пат. 2346967 RU.
17. Заявка № 2008126129 RU.
18. Пат. 2017779 RU.
19. Пат. 2017780 RU.
20. *Павлович А.В., Изюмский В.Н., Владенков В.В. Лакокрасоч. пром-сть*. 2009. № 7. С. 28—33.
21. Пат. 2374283 RU.
22. Пат. 2351625 RU.
23. Пат. 2373245 RU.
24. Пат. 2066683 RU.
25. *Павлович А.В., Марченков Д.В. Лакокрасоч. пром-сть*. 2007. № 8. С. 20—22.

Компания «Креон» 6 сентября проводит в Москве в отеле «Балчуг Кемпински» Международный форум «ЛКМ в России 2011»

За время работы на нефтехимическом рынке компания «Креон» не раз обращала свое внимание на проблемы производства ЛКМ и сырья для их изготовления. Как и другие сегменты нефтехимического рынка, рынок ЛКМ пережил кризисный период и, несмотря на все трудности, в настоящий момент выходит на путь стабильного развития и роста.

За последние два года рынок ЛКМ претерпел значительные изменения. Появление в отрасли новых крупных игроков, запуск новых отечественных производств привели к перераспределению долей рынка. В период кризиса также изменились позиции некоторых ведущих участников отрасли, образовались новые сегменты рынка.

Мы считаем, что настало время всем участникам отрасли: отечественным и иностранным производителям ЛКМ, поставщикам сырья, трейдинговым компаниям — собраться в одном месте для общения, обмена мнениями о развитии рынка, обсуждения прогнозов.

Эти и многие другие вопросы станут центральными в дискуссиях мероприятия.

Компания «Креон» будет рада видеть на форуме «ЛКМ в России 2011» всех заинтересованных игроков рынка. Участие в работе форума позволит вам получить полную и актуальную информацию о тенденциях рынка ЛКМ, встретиться с основными представителями отрасли.

На форуме будут подняты для обсуждения следующие ключевые темы и вопросы отрасли:

- Отечественный рынок ЛКМ. Сможет ли рынок удержать темпы роста?
- Как он будет развиваться, и кто будет определять это развитие?
- Рост цен на сырье. Готовы ли к этому отечественные производители?
- Стоит ли ожидать падения темпов роста рынка из-за вынужденного подорожания готовой продукции?
- Продолжится ли тенденция вытеснения импорта? Хватит ли на это внутренних ресурсов у отечественных производителей?
- Влияние импорта на развитие производства в России: какие сегменты рынка остаются приоритетными для импортеров?
- Восстановление потребляющих отраслей: насколько вырастет рынок промышленных ЛКМ в 2012 г.?
- Необходимо ли введение ввозных пошлин на импортную продукцию как метода поддержки локального производства?
- Нужна ли отмена ввозных пошлин на импортное сырье, аналогов которого нет в России?
- Необходимость создания единого для всех производителей ГОСТа, регулирующего показатели выпускаемой продукции.

Получить более подробную информацию о мероприятии вы можете по телефону +7 (495)797-49-07 или электронной почте: org@creon-online.ru

