

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Лакокрасочные материалы – композиции, способные обеспечить формирование на подложке (металлической, деревянной и др.) покрытий с заданным комплексом свойств.

Лакокрасочные покрытия выполняют защитные функции и обеспечивают необходимый внешний вид изделия, устройства.

Краски, лаки, эмали, покрытия. Терминология.

В состав *красок* входят следующие компоненты: плёнкообразователи, пигменты или растворимые красители, наполнители, растворители, разбавители, а также целевые добавки.

На основе различных плёнкообразователей получают не только краски, но и лаки, эмали, грунтовки, шпатлёвки.

Лаки – растворы плёнкообразователей, а часто и красителей в органических растворителях или воде.

Эмали – суспензии пигментов или их смесей с наполнителями в лаках.

Грунтовки – дисперсии пигментов и наполнителей в растворе или эмульсии плёнкообразователя. Грунтовки служат для обеспечения адгезии покрытия при нанесении красок, эмалей, лаков, а также для придания подложке коррозионной стойкости.

Шпатлёвки в своём составе помимо основного компонента – плёнкообразователя, содержат наполнители и пигменты. Причём содержание наполнителя и пигментов превышает количество плёнкообразователя. Шпатлёвки применяют для заделывания различных дефектов (пор, углублений и т.п.) на окрашиваемой (защищаемой) поверхности.

Число различных слоёв, из которых состоит система покрытия, будет определяться типом подложки и условиями эксплуатации окрашиваемого (защищаемого) объекта. Например, на **рис. 1** приведена схема защитно–декоративного покрытия на стали.

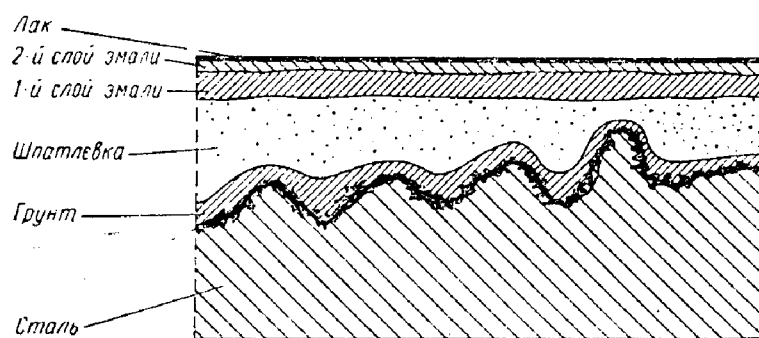


Рис. 1. Схема защитно-декоративного покрытия на стали.

Необходимо учитывать взаимосвязь между слоями, принимая во внимание, что свойства каждого из слоев различны.

Цвет промежуточного слоя должен приблизительно соответствовать цвету верхнего слоя. Обычно, содержание пигментов в промежуточном слое более высокое, так как верхний слой обеспечивает максимальный глянец и максимальную растяжимость.

При использовании грунтовок по стальным подложкам, в их составе обязательно должна быть специальная добавка (в роли последней может быть подобран и соответствующий пигмент), тормозящая коррозионный процесс.

В некоторых случаях для улучшения адгезии и предотвращения сморщивания плёнки грунтовку целесообразно наносить в два слоя.

Плёнкообразователи.

Плёнкообразователи – вещества, образующие на материале (подложке) после высыхания сплошную тонкую твердую плёнку.

Органические плёнкообразователи можно классифицировать, например, в соответствии с их молекулярной массой: олигомерные и полимерные плёнкообразователи.

Олигомерные плёнкообразователи не способны формировать твердые плёнки в обычных условиях без дальнейших химических реакций.

Полимерные плёнкообразователи способны формировать качественные плёнки без дополнительных химических превращений.

К первым относят алкидные смолы, полиуретаны, фенольные смолы, эпоксидные, аминосмолы и др. Примеры вторых – нитроцеллюлоза, виниловые, акриловые полимеры и др.

Природа смол и полимеров для красок, лаков, эмалей, грунтовок, шпатлёвок различного назначения отличается. Это обусловлено различием в природе подложек, в методике нанесения и отверждения, условиями эксплуатации.

Процессы плёнообразования могут протекать в результате испарения растворителя из раствора или испарения одной из фаз эмульсии, причём, при этом может происходить одновременно и процесс полимеризации. Реакция полимеризации может протекать под воздействием температуры, кислорода, катализатора и др.

Красители.

Красителями называют вещества, предназначенные для окраски различных материалов. В течение многих веков применяли всего около трёх десятков природных красителей. В настоящее время используются, главным образом, синтетические красители, их известны многие тысячи.

Глаз человека воспринимает вещества окрашенными, если они поглощают свет в видимой области спектра (400–760 нм), при этом глаз видит предмет окрашенным в цвет, дополнительный к поглощаемому (таблица 1).

Яркие краски обусловлены поглощением света в узком диапазоне, неяркие (например, коричневый, бордо, хаки) – в широком, серая и чёрная окраска – поглощением практически во всей видимой области спектра. Видимая окраска не всегда связана с положением максимума поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$) в видимой области. Для многих веществ $\lambda_{\text{макс}}$ располагается ниже 400 нм, но они, тем не менее, интенсивно окрашены, поскольку их полосы поглощения простираются в видимую область.

Таблица 1.

Цвета и длины волн

Длина волны, нм	Спектральный цвет, поглощенное излучение	Дополнительный цвет (цвет окраски предмета)
400-435	Фиолетовый	Зеленовато-желтый
435-480	Синий	Желтый
480-490	Зеленовато-синий	Оранжевый
490-500	Синевато-зелёный	Красный
500-560	Зелёный	Пурпурный
560-580	Желтовато-зелёный	Фиолетовый
580-595	Желтый	Синий
595-605	Оранжевый	Зеленовато-синий
605-730	Красный	Синевато-зеленый
730-760	Пурпурный	Зелёный

Цвета твёрдого вещества и раствора этого же вещества не обязательно будут одинаковыми или даже близкими из-за различного характера состояния молекул в твердом состоянии и в растворе. Как для органических красителей, так и для органических и неорганических пигментов появление окраски связано с поглощением энергии электромагнитного излучения и переходом молекул в возбужденное состояние.

Пигментные лаки.

Из растворимого красителя можно получить пигмент путём его перевода в нерастворимое производное (за счёт образования соли или комплексных соединений с металлами). Такие нерастворимые производные органических красителей называют пигментными лаками. Для получения пигментных лаков используют кислотные, основные, и протравные красители. Пигментные лаки из кислотных¹ красителей получают переводом их в нерастворимые соли бария, кальция, свинца, марганца и др. Для лакокрасочной промышленности наибольший интерес представляют соли

¹ Кислотные красители в водных растворах диссоциируют с образованием цветных анионов.

азокрасителей. Пигментные лаки из азокрасителей называются азолаки. Из основных² красителей получают лаки (фанали), отличающиеся высокой светостойкостью, яркостью и насыщенностью цвета (применяются для росписи по стеклу). Из протравных³ красителей получают краплаки.

Крашение – сложный физико-химический процесс. Почти при всех вариантах крашения необходимо осуществить более глубокие процессы, чем просто окрасить поверхность подложки, т.е. краситель должен внедриться в окрашиваемый материал и далее удерживаться на нём.

Одним из способов получения стойких окрасок является закрепление красителя с помощью химических реакций. Например, целлюлоза древесины содержит большое число групп – OH, с которыми может взаимодействовать краситель.

Возможно также образование водородных связей, комплексообразование и сорбционное взаимодействие.

Пигменты.

Пигменты представляют собой твёрдые частицы практически нерастворимые в используемых плёнкообразователях, растворителях и разбавителях, способные к диспергированию и обеспечивающие достижение оптимальных свойств, предъявляемых к лакокрасочным материалам и покрытиям.

К основным характеристикам пигментов относят укрывистость, красящую способность (интенсивность), цвет, кристаллическую структуру, дисперсность, смачиваемость, способность к взаимодействию с плёнкообразователем, диспергируемость, свето- и атмосферостойкость, химическую стойкость. Перечень некоторых, наиболее широко используемых пигментов приведен в **таблице 2**.

² Основные красители в водных растворах диссоциируют с образованием цветных катионов.

³ Протравные красители содержат заместители, которые приводят к комплексообразованию с соединениями металлов, которыми обычно предварительно обрабатывается окрашиваемый материал.

Таблица. 2

Наиболее широко применяемые в настоящее время пигменты

<i>Цвет</i>	<i>Неорганические пигменты</i>	<i>Органические пигменты</i>
Чёрный	Технический углерод (сажа)	Анилиновый черный
Жёлтый	Хроматы свинца, цинка, бария, сульфид кадмия, моногидрат оксида железа	Никелевый желтый азокпигмент
Синий, фиолетовый	Ультрамарин, железная лазурь, кобальт синий ⁴	Фталоцианиновый голубой
Зелёный	Оксид хрома (III)	Фталоцианиновый зелёный
Красный	Оксид железа (III), селенид кадмия, свинцовый сурик, красные свинцовые кроны ⁶	Толуидиновый красный
Белый	Оксиды титана, цинка, сурьмы, карбонат свинца	

Укрывистость пигмента обусловлена его природой. Например, диоксид титана рассеивает свет, тогда как сажа поглощает.

Цветные пигменты имеют различную кроющую способность, причём у неорганических пигментов эта способность выше.

Химическая природа пигментов предопределяет их стабильность к действию тепла, растворителей, кислот, щелочей и других химических веществ. Так, пигменты, являющиеся продуктами азоконденсации, имеют исключительную термостойкость и стабильность к растворителям.

Пигменты могут быть кристаллическими и аморфными.

Форма и размер первичных частиц пигмента влияет на их способ упаковки в плёнке и оказывает влияние на оттенок цвета пигмента и полученного покрытия.

⁴ Ультрамарин – $(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2)_x \cdot \text{Na}_2\text{S}_n$; железная лазурь – $3\{[\text{Fe}_4(\text{CN})_6] \cdot 0,6\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\}$; кобальт синий – $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; красные свинцовые кроны $(\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO})$.

Влияние размера частиц пигмента на *укрывистость* можно рассмотреть на примере льда. В виде массивной глыбы – материал прозрачен, но в виде порошка становится белым и непрозрачным (на границе лёд - воздух возникает многократное преломление из-за различий их показателей преломления).

Размер частиц также влияет на оттенок цвета. Более мелкие частицы пигментов (менее 0,40 мкм) более яркие, с более чистым оттенком.

Интенсивность окраски также зависит от размера частиц пигмента. Для органических пигментов чем меньше размер частицы для одного того же класса пигментов, тем выше интенсивность (хотя зависимость различна для разных пигментов).

От размера частиц зависит и блеск покрытия. Блеск достигается при размерах частиц пигмента не превышающих 0,3 мкм (правильно выбранной концентрации). Большие размеры частиц уменьшают блеск, вплоть до получения матовой плёнки.

Чем больше разница между показателями преломления пигмента и среды, в которой он диспергирован, тем выше укрывистость. Так, например, диоксид титана имеет более высокую кроющую способность, чем оксид цинка.

Природа поверхности частицы пигмента является её наиболее важной особенностью. Она определяет лёгкость диспергирования пигментов, стабильность готовой жидкой краски.

Чем более полярными и гидрофильными являются молекулы пигмента, тем они лучше диспергируются и обеспечивают большую стабильность красящего состава. Неорганические пигменты в целом значительно более полярны и гидрофильны, чем органические.

Модификация поверхности пигментов проводится с целью улучшения таких свойств как их *смачиваемость* и *диспергируемость* в выбранных

смолах и растворителях или разбавителях, стабильность краски, стойкость к флокуляции⁵.

Растворители.

Растворители – это органические (чаще всего) молм неорганические (например, вода) летучие жидкости, применяемые для перевода плёнообразователей в состояние, пригодное к нанесению на поверхность, и для регулирования вязкости лакокрасочного материала.

Разбавители в сочетании с растворителями способны регулировать вязкость систем.

Вода в водных системах может быть истинным растворителем для некоторых пигментов, однако она редко является растворителем для основного компонента – плёнообразователя.

В качестве растворителей используют широкий ряд органических жидкостей, причём тип растворителя зависит от природы плёнообразователя. Растворяющая способность не единственный критерий, по которому выбирают растворитель. Следует учитывать и скорость испарения, запах, токсичность, горючесть, стоимость.

При изготовлении и использовании лакокрасочных материалов в различных отраслях промышленности в мире ежегодно применяется до 10 млн. тонн летучих органических соединений. Нитроцеллюлозные, карбамидо- и меламино-алкидные, полиуретановые материалы содержат до 80 % растворителей.

При выполнении отделочных работ пары растворителей, попадая в атмосферу, оказывают негативное воздействие на здоровье человека и окружающую среду.

Поэтому в настоящее время наметились следующие тенденции:

⁵ Флокуляция – вид коагуляции, при которой частицы дисперсной фазы образуют рыхлые хлопьевидные агрегаты (флокулы).

- производство и применение материалов с высоким сухим остатком (более 60 %);
- производство материалов практически не содержащих растворителей (с содержанием их менее 5 %);
- производство композиций на водной основе.

При использовании водорастворимых плёнкообразователей можно полностью или частично исключить применение органических растворителей. Водорастворимые плёнкообразователи бывают природные и синтетические. К природным относятся казеин, животный клей, крахмал, декстрин, камеди. К синтетическим водорастворимым плёнкообразователям относятся корбоксилированные полиэфиры, мочевино- и меламиноформальдегидные смолы, водорастворимые алкидные смолы и др. Растворимость водорастворимых плёнкообразователей обусловлена достаточным содержанием полярных групп; $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, $-COONa$.

Для отверждения водорастворимых плёнкообразователей требуется, как правило, высокотемпературный режим, при котором происходит химическое взаимодействие с участием функциональных групп.

Широкого применения водоразбавляемые лакокрасочные материалы не нашли, т.к. использование воды увеличивает время сушки и требует дорогостоящего оборудования.

Кроме того, выделяющиеся при сушке пары воды могут вызвать образование дефектов на поверхности покрытия. Из-за высокой температуры испарения воды при горячей сушке требуются большие затраты тепла.

В ходе эмульсионной полимеризации или сополимеризации образуются латексы⁶. К синтетическим латексам относят сополимеры стирола с бутадиеном, сополимеры производных акриловой и метакриловой кислот (преимущественно из сложных эфиров), полимеры и сополимеры винилхлорида и винилиденхлорида.

⁶ Высокомолекулярные соединения при подходящих условиях могут быть получены в высокодисперсном коллоидном состоянии. Дисперсии полимеров в нерастворяющих их жидкостях, большей частью в воде, называют латексами.

В состав водно-дисперсионных лакокрасочных материалов помимо плёнкообразователей и пигментов входят различные добавки специального назначения – эмульгаторы, стабилизаторы, загустители, диспергаторы, антисептики, ингибиторы коррозии и др.

Эмульгаторы и стабилизаторы обеспечивают устойчивость водных дисперсий полимеров. Эти компоненты по своей природе являются поверхностно-активными веществами (ПАВ). Причём, эмульгаторы, как правило, применяются в процессе получения водной дисперсии, а стабилизаторы вводятся в готовую дисперсию для усиления действия эмульгаторов.

Для стабилизации готовых материалов применяют *защитные коллоиды* (поливиниловый спирт, карбоксиметилцеллюлозу).

Диспергаторы также являются ПАВ, в готовой краске они стабилизируют пигментные частицы. Примером диспергатора является натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы.

Загустители повышают вязкость составов, чтобы получить покрытие необходимой толщины. Обычно в качестве загустителей применяют водорастворимые высокомолекулярные соединения.

Порошковые краски.

Порошковые краски – это порошковые композиции из твёрдого плёнкообразователя, пластификатора⁷, пигмента, отвердителя и других добавок.

Применяются порошковые краски для получения защитных, декоративных и других покрытий по металлу, бетону, стеклу, керамике и др.

Преимущество порошковых красок – отсутствие загрязнения окружающей среды при их нанесении. Но для их производства и нанесения

⁷ Пластификатор способствует расплавлению порошка при более низких температурах и увеличивает эластичность покрытия.

необходимо специальное оборудование, процесс окрашивания взрыво- и пожароопасен. В быту порошковые краски использовать нельзя.

Для получения порошковых красок используют термореактивные и термопластичные плёнкообразователи. Термопластичные порошковые композиции перед нанесением диспергируют в воде, и водные порошковые суспензии наносят методом электроосаждения.

Наполнители и целевые добавки.

Наполнители оказывают существенное влияние на свойства покрытий. Обычно наполнители, повышают адгезию к подложке, водостойкость и твёрдость покрытий, понижают проницаемость.

Наполнители представляют собой белые или слабоокрашенные неорганические соединения. От белых пигментов наполнители отличаются сравнительно низким показателем преломления: 1,4 – 1,75. Поэтому наполнители в неводных лакокрасочных материалах не обладают *укрывистостью*, а в вододисперсионных красках могут использоваться как пигменты. Наполнители значительно дешевле большинства пигментов, поэтому их часто добавляют для удешевления краски. К некоторым пигментам, например, к диоксиду титана можно добавлять до 80 % (масс.) наполнителя (например, карбоната кальция).

В качестве наполнителей используются также гипс, ангидрит, мел, кремнезём, диатомит, глина, тальк, слюда.

В качестве целевых добавок используют сиккативы, отвердители, ускорители. *Сиккативы* способствуют образованию плёнки и регулируют скорость этого процесса.

Отвердители добавляют к некоторым полимерным материалам для получения неплавкого, нерастворимого продукта.

Ускорители – химические соединения, вводимые для повышения скорости отверждения.