

Гібридні порошкові лакофарбові системи

дата публікації: 2025.02.21



Термореактивні ПЛС на основі поліефірно-епоксидних (гібридних) плівкоутворювачів були представлені на ринку на початку 1960-х років. Гібридні ПЛС в основному складаються з поліефіру карбоксильної групи та епоксидної смоли типу бісфенолу А в якості затверджувача. Дані покриття характеризуються високою стійкістю до лугу та киплячої води, проте мають низьку атмосферостійкість.

Вперше патент, який описує процес виготовлення поліефірних систем, в якому епоксидна смола бісфенолу А використовується в якості затверджувача, був поданий в 1961 році. Проте режим твердіння вказаних покриттів становив близько 2 годин при температурі 205°C, що є неефективним з практичної точки зору.

Знадобився період в 10 років, щоб реалізувати переваги, які пропонує гібридна система в порівнянні з порошковими епоксидними покриттями. У 1971 році компанією Unilever NV було виготовлено гібридну ПЛС за рахунок екструзії з розплаву поліефірної смоли з карбоксильними функціональними групами і епоксидної смоли типу бісфенолу А. Порошкове покриття даної системи отримують шляхом методу електростатичного нанесення з подальшим затвердненням в конвекційній печі протягом 10 хв при 200°C, і воно в результаті характеризується високими механічними властивостями, стійкістю до пожовтіння та має якісний естетичний вигляд з високим показником блиску, а також прийнятне співвідношення ціни та якості.

Це сприяло тому, що дана система стала однією з найпопулярніших серед широкого спектру порошкових покриттів, які використовувались на ринку. Проте чутливість епоксидних смол бісфенолу А до ультрафіолетових променів обмежувала використання гібридних покриттів

лише для приміщень.

Перші спроби отримати порошкові поліефірні покриття, придатні для зовнішнього використання, були сконцентровані на відомій методиці затверднення рідких покриттів, що містять розчинники, де в якості затверджувачів використовуються меламінові смоли. Більше 20 років практичного досвіду, який вже був накопичений рідкими покриттями, що містять меламінові затверджувачі, були гарантією якості використання даних матеріалів на відкритому повітрі. Застосування гексаметоксиметилмеламіну в якості затверджувача для гідроксильних функціональних поліефірів у складі ПЛС було описано в патенті з початку 1970-х років. Проте ряд проблем змусили дану систему дуже швидко зникнути з ринку. Перша – застосування меламінових смол в рідкому стані, що обмежувало одержання порошкових покриттів лише на Z-лопатевих змішувачах, які є неефективними для отримання термореактивних систем. Друга проблема, з якою стикаються виробники та користувачі порошоків, – дефекти поверхні у вигляді пухирів через вивільнення метанолу під час затверднення. Щоб цього уникнути система не повинна каталізуватись, що призвело до повільної швидкості затверднення покриття протягом 30 хв при 200°C.

У 1970-х рр. були також розроблені два різних затверджувачі подібного типу на основі меламіну у твердій формі: тетраметоксиметил бензогуамін і тетраметоксиметилгліколурил. Незважаючи на можливість отримання порошоків методом екструзії, дефекти на поверхні покриття та високі ціни заважали успішній комерціалізації даних систем.

Розробки в напрямку отримання гібридних систем затверджених епоксидними сполуками бісфенолу А та блокованими ізоціанатами були настільки швидкими і успішними, що вони витіснили систему поліефіру/меламіну з ринку, коли вона тільки з'явилась. Це головна причина, чому подальші дослідження аміно-гідроксильної системи припинилися.



Склади гібридних систем. Затверджувач переважно відноситься до компонента ПЛС, який використовується в незначних кількостях для створення матриці, взаємодіючи з функціональними групами плівкоутворювача. Однак, що стосується гібридних ПЛС, то поліефірна та епоксидна смола використовуються в порівнянних кількостях. Так, наприклад, у так званих гібридних системах «50/50» їх кількість у складі порошкової системи рівна. Тому важко розрізнити смолу і затверджувач у цьому випадку.

Найбільш поширеними є наступні гібридні ПЛС: 50/50, 60/40, 70/30. Перше число вказує на кількість поліефірного плівкоутворювача, а друге - на кількість епоксидної смоли в порошковій системі. В основному співвідношення між поліефірною та епоксидною смолою залежить від кислотного значення поліефірної смоли та епоксидної еквівалентної ваги затверджувача. В табл. 2.8 наведено найбільш поширені складі гібридних ПЛС.

Таблиця 2.8 – Склади гібридних ПЛС

Найменування компонентів	Вміст компонентів в системах, %		
	50/50	60/40	70/30
“Uralac P 5127” (1)	300	-	-
“Uralac P 5263” (2)	-	360	-
“Uralac P 2450” (3)	-	-	420
Araldite GT 7004” (4)	300	240	180
Діоксид титану	300		

Примітка: 1 – Поліефірна смола з кислотним значенням 69–79; 2 – Поліефірна смола з кислотним значенням 48–58; 3 – Поліефірна смола з кислотним значенням 32–38; 4 – Епоксидна смола-епоксидна еквівалентною вагою 715–835.

Поліефірні смоли для гібридних ПЛС зазвичай характеризуються заданим кислотним числом, показник якого використовують для розрахунку необхідної кількості епоксидного компонента в складі покриття за наступною формулою:

$$EC = R \cdot AV \cdot EEW / 56100 \quad (1)$$

де EC = кількість епоксидної смоли [г], R = кількість поліефірної смоли [г], AV = кислотне значення поліефірної смоли [мг КОН / г], EEW = епоксидна еквівалентна вага епоксидної смоли [г].

У табл. 2.9 представлено типовий склад поліефірної смоли для отримання гібридних ПЛС.

Таблиця 2.9 – Компонентний склад поліефірної смоли для отримання гібридних ПЛС

Найменування компонентів	Вміст, %
Неопентилгліколь	36,4
Терефталева кислота	42,3
Адипінова кислота	4,1
Тримелітовий ангідрид	14,1
Каталізатор	0,3
Вода	2,8

Швидкість реакції між епоксидним компонентом та карбоксильними групами поліефіру досить повільна. Тому в більшості випадків гібридна ПЛС додатково вміщує каталізатор, що сприяє затвердненню покриття протягом 10 хв при температурі 180°C. Як правило, каталізатор вводиться при виробництві поліефірної смоли, забезпечуючи таким чином найбільш рівномірний розподіл каталізатора в системі. Це дуже важливо, оскільки досить важко отримати рівномірний розподіл невеликої кількості каталізатора під час екструзії ПЛС. В якості каталізаторів переважно використовують третинні аміни або четвертинні солі амонію. Крім цього, кристалічні амінокислоти, одержувані ангідридами карбонової кислоти та діамінами, що мають як первинну, так і третинну аміногрупи, також можуть бути використані як латентні каталізатори для гібридних ПЛС.

Авторами було розроблено двоступеневі механізми затверднення, що посприяло зниженню температури тверднення покриття. Так, за допомогою модельної системи, що складається з поліефірної смоли / бісфенолу А / фенольного компонента, було виявлено двоступеневу реакцію покриття, що сприяло її затвердненню при 130°C протягом 20 хв. Це означає, що за рахунок поєднання двох різних механізмів було здійснено значне зниження температури тверднення обох окремих реакцій.



В роботі було досліджено, що порошкові системи 50/50 є більш реакційноздатними, порівняно із системами 70/30, оскільки час гелеутворення збільшується з 98 до 230 с. Збільшення вмісту епоксидної смоли в системі, в цілому підвищує стійкість до киплячої води та хімічну стійкість покриттів, але, з іншого боку, негативно впливає на стійкість до УФ-випромінювання та зносостійкість. Тому також було розроблено гібридні системи, в яких використовується лише 15% епоксидної смоли бісфенолу А, що в свою чергу посприяло отриманню значної стійкості до УФ-випромінювання покриття в поєднанні з відмінною ударною стійкістю.

Таким чином, при зміні співвідношення плівкоутворювача та затверджувача в складі гібридних ПЛС можливе регулювання експлуатаційних властивостей порошкових покриттів.

*Автор статті - Ластівка О.В.,
головний технолог ТОВ «Лаковер»,
к.т.н, доц. кафедри ТБКіВ КНУБА*

Джерело: <http://www.coatings.net.ua/drukujpdf/artukul/1446>