

В.М. ВОЛОСЮК, канд. техн. наук, **Л.В. ПАНТЕЛЕЄВА**,
Ю.К. ШЕВЧЕНКО, НТУ «ХП»

НОВІ ПОЛІУРЕТАНОВІ КОМПОЗИЦІЇ ДЛЯ ПОКРИТТІВ З ВИСОКИМ ВМІСТОМ НЕЛЕТКИХ РЕЧОВИН

У статті повідомляється про розробку поліуретанових пігментованих композицій для покриттів з високим вмістом нелетких речовин (~ 85 %). Визначені основні фізико-механічні властивості покриттів (твердість, адгезія, міцність при ударі, еластичність), а також паропроникність і водопоглинання плівок. Методом вимірювання електродного імпедансу досліджені захисні властивості покриттів.

The information about the formulation of high solid (~ 85 %) pigmented polyurethane compositions for coatings is given in this paper. The basic physico-mechanical properties of coatings (e.g. hardness, adhesion, impact resistance, flexibility) as well as water vapour permeability and water absorption of films have been measured. Protective properties of coatings have been investigated by means of electrode impedance measurement.

У зв'язку з підвищенням вимог до охорони навколишнього середовища з 1 січня 2008 р. у країнах Євросоюзу почали діяти більш жорсткі нормативи викидів ЛОС (летких органічних сполук) щодо виробництва лакофарбових матеріалів (ЛФМ): максимальний вміст ЛОС в ЛФМ на основі органічних розчинників повинен бути у межах від 100 г / л (для внутрішніх покриттів стін та стелі) до 750 г / л (для ґрунтовок) [1]. Ця проблема може бути вирішена розробкою нового покоління ЛФМ без розчинників або з високим вмістом нелетких речовин.

Поліуретани (ПУ) – найбільше перспективні плівкотвірні матеріали для ЛФМ із високим вмістом нелетких речовин. Вони мають гарні й легко регульовані технологічні властивості: низьку в'язкість, достатню життєздатність й здатність тужавіти на холоді з утворенням високоміцних і стійких до абразивного зносу покриттів, що не поступаються по властивостях традиційним ПУ ЛФМ [2], при цьому практично відсутня емісія в довкілля летких органічних розчинників, зменшується вибухо – й пожежонебезпека, знижуються енерговитрати при формуванні покриттів. Їх можна наносити методом безповітряного розпилення одразу завтовшки до 300 мкм, навіть у закритих приміщеннях і всередині ємностей та резервуарів [3, 4].

Основною метою даної роботи була розробка ПУ композиції з високим вмістом нелетких речовин (~ 85 %) для захисних покриттів з оптимальними експлуатаційними властивостями, внаслідок чого були досліджені двоком-

понентні ПУ композиції на основі поліолів – нових синтезованих поліестерів (ПЕ), модифікованих олією:

– ПЕ 1 – середня молекулярна маса ($M_{\text{м.сер.}}$) = 439; еквівалентна молекулярна маса ($M_{\text{м.екв.}}$) = 175; середня функціональність ($f_{\text{сер.}}$) = 2,5 ;

– ПЕ 2 – $M_{\text{м.сер.}}$ = 638; $M_{\text{м.екв.}}$ = 269; $f_{\text{сер.}}$ = 2,375;

– ПЕ 3 – $M_{\text{м.сер.}}$ = 854; $M_{\text{м.екв.}}$ = 366; $f_{\text{сер.}}$ = 2,33;

– ПЕ 4 – $M_{\text{м.сер.}}$ = 900; $M_{\text{м.екв.}}$ = 300; $f_{\text{сер.}}$ = 3,

і поліізоціанату ПЦ (товарного продукту). Як каталізатори тужавіння застосовували діазобіциклооктан (DABCO) – від 0,01 до 0,05 мас. % по основі (ПЕ + ПЦ) і сикатив СО – 1 – від 0,05 до 0,5 мас. % по основі (ПЕ + ПЦ).

У ході дослідження фізико-механічних властивостей покриттів:

– часу висихання до ступеня 3 при температурі (20 ± 2) °С (ГОСТ 19007-73);

– адгезії методом ґратчастих надрізів (ГОСТ 15140-78, розд. 2);

– твердості плівки по маятниковому приладу М-3 (ГОСТ 5233-89);

– міцності плівки при ударі по приладу типу У-1 (ГОСТ 4765-73);

– еластичності плівки при згинанні по шкалі ШГ-1 (ГОСТ 6806-73);

– межі міцності при розтягуванні, відносного подовження при розриванні та модуля пружності (ГОСТ 18299-72), було встановлено, що найкращі властивості у ПУ композиції на основі ПЕ 4 при стехіометричному співвідношенні, що дорівнює:

ПЕ : ПЦ = 300 ($M_{\text{м.екв.}}$ ПЕ – 4) : 140 ($M_{\text{м.екв.}}$ ПЦ) = 10 : 4,67; і при використанні DABCO як каталізатора тужавіння (не більше 0,015 мас. % по основі (ПЕ + ПЦ), оскільки це знижує життєздатність композиції).

Подальші дослідження були спрямовані на оптимізацію складу композиції та технології її одержання. Отже співвідношення ПЕ : ПЦ варіювалося від 10 : 4 до 10 : 6; товщина одержаного покриття – від 80 до 300 мкм; час тужавіння до ступеня 3 – від 30 до 60 хвилин.

Визначено, що оптимальним є співвідношення ПЕ : ПЦ = 10 : 4,8; при якому покриття мають такі фізико – механічні властивості:

– твердість плівки – (0,56 – 0,6) умовних одиниць;

– адгезію – 1 бал;

– міцність плівки при ударі – 50 см;

– еластичність плівки при згинанні – 1 мм;

– межю міцності при розтягуванні – 17,55 МПа;

– відносне подовження при розриванні – 94,7 %;

– модуль пружності – 211,4 МПа.

При співвідношенні ПЕ : ПЦ = 10 : 6 у покриттів найбільша твердість – 0,65 умовн. од., але недостатня еластичність – 2 бали.

Досліджені захисні властивості пігментованих ПУ композицій (загальна кількість пігментів і наповнювачів – від 30 до 50 мас. % по основі (ПЕ + ПЦ):

- КМ 1 (ПЕ : ПЦ = 10 : 5) – пігменти ($\text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$) + 36 % кальциту;
- КМ 2 (ПЕ : ПЦ = 10 : 5) – непігментована;
- КМ 3 (ПЕ : ПЦ = 10 : 5) – пігменти ($\text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$) + 20 % слюди;
- КМ 4 (ПЕ : ПЦ = 10 : 6) – 33 % кальциту.

Були визначені:

1) вологопоглинання (%) після 21 днів випробувань за ГОСТ 21513-76: КМ 1 – 3,3; КМ 2 – 1,3; КМ 3 – 0,8; КМ 4 – 1,9;

2) паропроникність (г/м · год) за методикою [5]: КМ 1 – $(1,1 - 1,8) \cdot 10^{-6}$; КМ 3 – $0,4 \cdot 10^{-6}$; КМ 4 – $(1,45 - 2,6) \cdot 10^{-6}$;

3) частотна залежність електричного опору (R) та ємності (C) покриттів (при частоті змінного струму 2000, 5000, 10000, 20000 Гц) у вихідному стані та після витримки у воді, 3 % розчині NaCl, 5 % розчинах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, карба-миду і $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, в етанолі – за методом вимірювання електродного імпе-дансу (ГОСТ 9.509-89):

- КМ 1 – покриття не витримали випробувань;
- КМ 3 – після 17 днів випробувань частотна залежність R і C майже не-змінна, порівняно з вихідними значеннями, що характерно для покриттів з високими захисними властивостями;

4) стан покриттів після 1,5 місяців випробувань в агресивних середовищах (візуально):

- у 3 % розчині NaCl і 5 % розчині $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: КМ1 і КМ3 – без змін;
- у 5 % розчині $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і дистильованій воді: КМ 1 і КМ3 – окремі невеликі пухирі;
- у 5 % розчині карбаміду: КМ 1 – пухирі;
- в етанолі: КМ 3 – пухирі.

Висновки

Одержані двокомпонентні ПУ композиції з високим вмістом нелетких речовин (~ 85 %) і захисно – декоративні покриття на їх основі, які мають

високі фізико – механічні властивості, але у покриттів з наповнювачем – слюдою захисні властивості значно вище, ніж у покриттів з кальцитом, внаслідок бар’єрного ефекту.

Частинки слюди мають пластинчасту форму та утворюють більш щільне покриття, ніж сферичні частинки кальциту. До того ж, поверхня кальциту дуже гідрофільна і може утворювати водневі зв’язки з молекулами води, що погіршує вологостійкість покриттів. Вологопоглинання плівок з більш високим вмістом кальциту навіть більше, ніж непігментованих.

Менш гідрофільні, ніж кальцит, пігменти TiO_2 і Cr_2O_3 також забезпечують бар’єрний ефект, тому плівки з кальцитом і пігментами, набагато менше пропускають пари вологи, ніж плівки лише з кальцитом.

Також визначено, що стійкість даних ПК у воді гірше, ніж у розчинах солей, що обумовлено наявністю водорозчинних солей у наповнювачах, а в етанолі відбувається набрякання покриттів.

Це декілька обмежує експлуатаційні можливості розроблених ЛФМ, але в цілому, їх доцільно використовувати для товстошарових покриттів завтовшки 200 – 300 мкм, де передбачається короткочасний контакт із водою та підвищений абразивний знос, а саме: для наливних підлог у побутових і виробничих приміщеннях, для покриттів по нержавіючій сталі (наприклад, барабанів магнітних сепараторів), для зовнішніх покриттів бетону, дахів (поверх руберойду), магістральних трубопроводів, мінераловозів.

Список літератури: 1. Руководство по снижению содержания ЛОС в декоративных покрытиях / [главн. ред. Бричко Александр] // Украинский лакокрасочный журнал. – 2008. – № 1 – 2. – С. 20 – 27. 2. Омельченко С.И. Современное состояние и тенденции развития химии пленкообразующих полиуретанов / С.И. Омельченко // Физикохимия и модификация полимеров: [сб. науч. тр. / отв. ред. Лебедев Е.В. и др.]. – К.: Наукова думка, 1987. – С. 3 – 23. 3. Sams Ray. Solvent-free Polyurethanes: Recent Advances and Future Developments / Ray Sams // Journal of Protective Coatings & Linings. – June 2004. – P. 22 – 27. 4. Hare Clive H. A Review of Polyurethanes : Formulation Variables and Their Effects on Performance / Clive H. Hare // Journal of Protective Coatings & Linings. – November 2000. – P. 34 – 44. 5. Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / Маргарита Ивановна Карякина. – М.: Химия, 1988. – 272 с.

Поступила в редакцию 21.05.09

УДК 504.75.05.

М.Ф. КОЖЕВНИКОВА, В.В. ЛЕВЕНЕЦ, канд. физ.-мат. наук,