

Russian Coatings Journal

ISSN 0130-9013

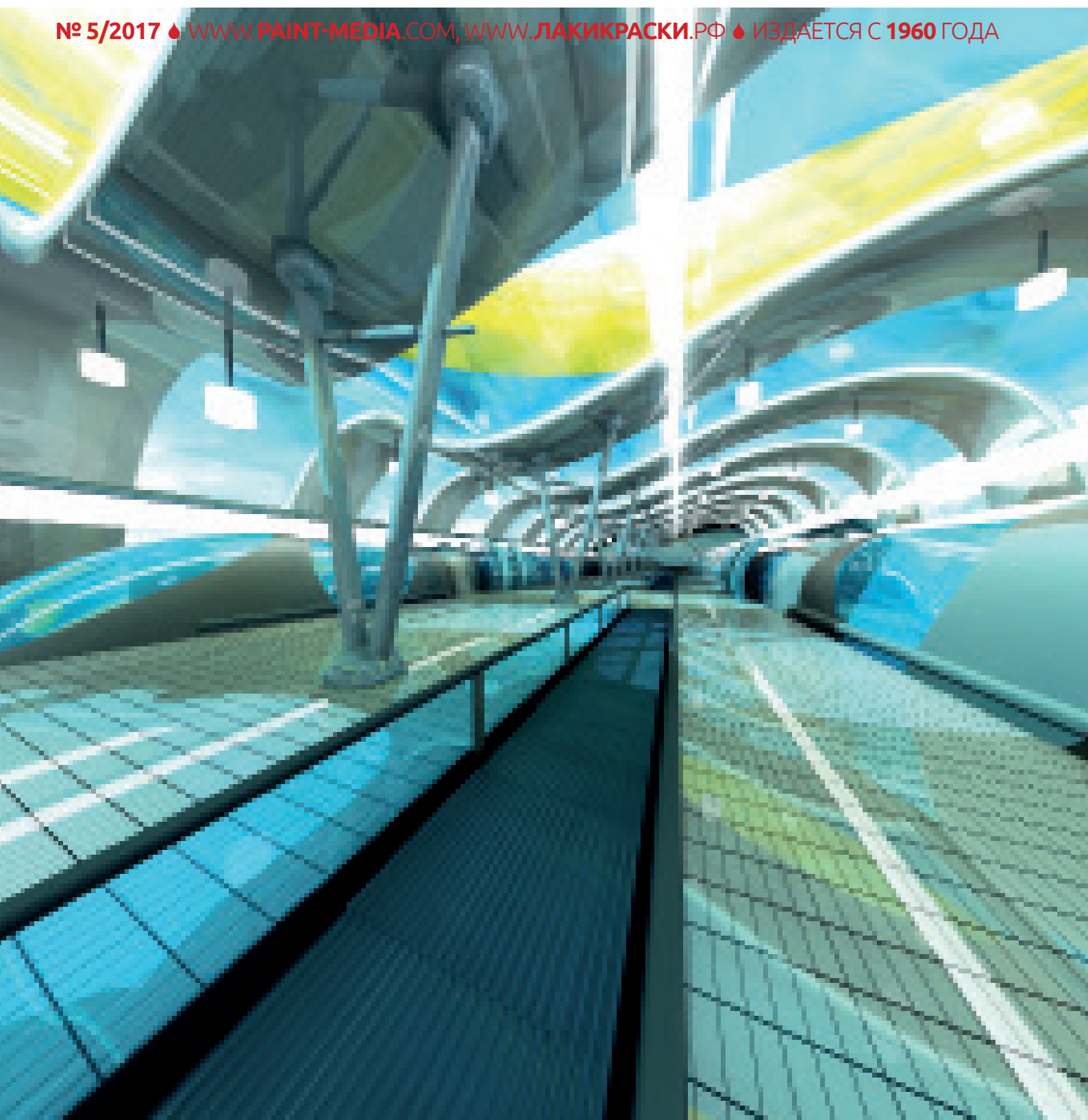
ЛКМ



ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Lakokrasochnyye Materialy i Ikh Primenenie

№ 5/2017 ♦ WWW.PAINT-MEDIA.COM, WWW.ЛАКИКРАСКИ.РФ ♦ ИЗДАЕТСЯ С 1960 ГОДА



ЛКМ

RUSSIAN COATINGS
JOURNAL

№ 5

MAY 2017

Issued since 1960, monthly, double-blind peer-reviewed

www.paint-media.com • journal@paint-media.com • +7 499 272 45 70 • 8 985 193 97 79

Editor-in-chief: Andrutskaya O.M. om@paint-media.com

Editorial Board:

Antipov E. M., Professor, Head of Department "Chemical technology of polymeric film-forming systems", D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, antipov@ips.ac.ru

Babkin O. E., Dr. tech. sci., Professor, head of Department "Technology of polymers and composites", St.Petersburg State University of Film and Television, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russian Federation, obabkin@rambler.ru

Indeikin E. A., Professor of the Department "Chemical technology of organic coatings" Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russian Federation, indeikinea@ystu.ru

Kaverinsky V.S., Ph.D. tech. sci., Consultant, Yaroslavl, Russian Federation, dvk1@rambler.ru

Kvasnikov M. Yu., Dr. tech.sci., Professor, Chemical technology of composite coatings, D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, kvasnikovm@mail.ru

Kudryavtsev, B. B., Ph.D. chem.sci., Consultant, Moscow, Russian Federation, bkudryavcev@mail.ru

Kuleshova, I. D., Ph.D. chem.sci., Deputy General Director, LLC "Prime Top Industry", Moscow, Russian Federation, IrinaD_Kuleshova@mail.ru

Manerov, Vladimir B., Ph.D. chem.sci., RCSA (Russian Coating Scientific Association), Yaroslavl, Russian Federation, vmanerov@yarli.ru

Mashlyakovskiy, Leonid N., Ph.D. chem.sci., Professor, Head of Department "Chemical technology of organic coatings" St. Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russian Federation, orgpokr@lti-gti.ru

Mashlyakovskiy, Leonid N., Ph.D. chem.sci., Professor, Head of Department "Chemical technology of organic coatings" St. Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russian Federation, orgpokr@lti-gti.ru

Mashlyakovskiy, Leonid N., Ph.D. chem.sci., Professor, Head of Department "Chemical technology of organic coatings" St. Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russian Federation, orgpokr@lti-gti.ru

Stepin S. N., D. chem. sci., Head of Department Kazan National Research Technological University, Department of Chemical Technology of Varnishes and Paint Coatings, Kazan, Russian Federation, stepin@kstu.ru

СОДЕРЖАНИЕ

4, 56 НОВОСТИ

ЭКОНОМИКА И СТАТИСТИКА

8 Рынок строительных лакокрасочных материалов: проблемы и пути их решения

28 Рост цен на сырье — очередной вызов лакокрасочной промышленности

СЫРЬЕ. ПОЛУПРОДУКТЫ И МАТЕРИАЛЫ

15 Тенденции рынка строительных лакокрасочных материалов и новинки WACKER

21 Новое акриловое связующее для беспроблемных фасадных покрытий по минеральным поверхностям с расширенным окрасочным сезоном — М. Сэше, С. Айро, К. Бод, Э. Буссо, д-р А. Фрим, Р. Жуков

33 Защитные лакокрасочные материалы на основе алкидных смол — Ю. В. Галкина

36 Пигменты для 2К-полиуретанов в ассортименте АО «Афая» — Л. Ю. Бузинер

40 Фотохимические реакции на поверхности полимеров и покрытий — д.т.н. А. С. Дринберг, к.х.н. А. В. Павлович

ЭКОЛОГИЯ И РЕСУРСОБЕРЕЖЕНИЕ

30 За опасным диоксидом титана — дифенилолпропан... Кто следующий?

СОБЫТИЯ

46 Инвестиции в производство промышленных красок. Возможности и перспективы Свердловской области

48 «ИНТЕРЛАКОКРАСКА-2017» демонстрирует оживление рынка

53 ВАШ НАВИГАТОР

CONTENT

4, 56 NEWS

ECONOMICS AND STATISTICS

8 The market for construction coating materials: problems and ways of their solution

28 Rising prices for raw materials is a new challenge to the coatings industry

RAW MATERIALS, INTERMEDIATES AND PRODUCTS

15 Market trends for construction paints and novelties of WACKER

21 A new pure acrylic binder for problem-free, exterior masonry coatings with extended application window— Secher M., Airaud C., Baude C., Bousseau E., Ph.D. Fream A., Zhukov R.

33 Protective coating on the basis of alkyd resins — Galkina Ju. V.

36 Pigments for 2K-polyurethanes in the product line AO «AFAYA» — Buziner L. Yu.

40 Photochemical reactions on the surface of polymers and coatings — Ph. D. Drinberg A. S., Ph. D. Pavlovich A. V.

ENVIRONMENT AND RESOURCE

30 Diphenylolpropane followed by dangerous titanium dioxide, what is next?

EVENTS

46 Investments in the production of industrial paints. Opportunities and prospects of the Sverdlovsk region

48 INTERLAKOKRASKA-2017 shows the revival of the market

53 YOUR NAVIGATOR

PHOTOCHEMICAL REACTIONS ON THE SURFACE OF POLYMERS AND COATINGS.

Dr.Sc. Drinberg A. S. Holding company "Pigment", Sankt-Peterburg, Russia

Ph D. Pavlovich A. V. Smolenskiy lakokrasochniy zavod, Smolensk Russia

The mechanisms of photochemical aging of organic coatings under the influence of UV rays with wavelength $\lambda = 250-400$ nm are considered. Factors that accelerate the photochemical aging of polymers and coatings are established: the oxygen concentration, the kind of pigment and binder in the coating, the temperature, moisture, internal stresses, the nature of the substrate. The main types of UV protectors used at present are determined: 2-hydroxybenzophenones; 2-hydroxyphenyltriazoles; 2-hydroxyphenyltriazines; oxalanilides. The mechanism of photodegradation of plastics in the World Ocean is described. It was found that the effect of UV radiation exerts a decisive influence on the photodegradation of plastics. The mechanism and principles of the action of self-cleaning coatings were studied by the creation of photocatalyst films based on the anatase form of TiO_2 . It is established that for the effective work of self-cleaning coatings the film thickness should be 20-30 nm.

Keywords: photochemical aging, UV radiation, anatase form TiO_2 , chalking, light stabilizers, photostabilizers, UV protectors, UV absorbers, ZASS, photodegradation of plastics, self-cleaning coatings, photocatalytic films

ВВЕДЕНИЕ

Разрушение полимеров и органических покрытий при эксплуатации в атмосферных условиях связано со сложным комплексом реакций фотоокислительной деструкции, в иницировании которых важную роль играют поглощение солнечного ультрафиолетового (УФ) излучения и окислительные процессы, протекающие под влиянием кислорода воздуха.

УФ-лучи ($\lambda=250-400$ нм), составляющие значительную часть солнечного излучения, оказывают сильное деструктурирующее и разрушающее воздействие на полимеры и лакокрасочные покрытия (ЛКП).

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ФОТОХИМИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ

Реакции фотохимического разрушения полимеров на поверхности обусловлены присутствием в их макромолекулах различных хромофорных групп, способных поглощать свет. В том случае, когда энергия возбужденного состояния превышает прочность химической связи в полимерной цепи, макромолекулы распадаются.

Основная реакция фотодеструкции — это разрыв макромолекул. Ее механизм определяется строением как главной цепи, так и природой боковых заместителей, в частности характером распределения хромофорных групп вдоль цепи. Когда эти группы расположены в непосредственной близости одна от другой, квантовый выход разрыва цепи невысок — это связано с миграцией энергии возбуждения и дезактивацией возбужденных состояний. Если же хромофорные группы находятся на большом расстоянии друг от друга, то интенсивность этих фотофизических процессов резко снижается, и квантовый выход разрыва цепи возрастает.

Поглощение полимерами света происходит только при равенстве энергии кванта разности энергий

между основным и возбужденным состоянием молекулы, поэтому поглощение световой энергии происходит селективно. Энергия кванта, поглощенная молекулой, может рассеиваться или передаваться другим молекулам. С уменьшением длины волны полимеров переходят в активное, или возбужденное, состояние. При этом возможна трансформация энергии или ее излучение.

В первом случае световая энергия переходит в химическую, и возможен разрыв соответствующих связей (по слабым местам, например, по двойным связям), приводящий к образованию низкомолекулярных продуктов деструкции.

Во втором случае возбужденная молекула может вызвать излучение с другой (обычно большей) длиной волны, например, в виде тепловой энергии, что в свою очередь вызывает цепную реакцию фотохимического разложения полимера [1].

На рис. 1 и 2 приведен процесс фотохимического разложения алкидного покрытия. Без дополнительной защиты такое покрытие может полностью разрушиться за 4 года.

Значительное влияние на молекулярно-кинетические параметры фотохимических реакций макромолекул также оказывает развитие вторичных темновых процессов деполимеризации. Эти процессы фотохимической деструкции идут в отсутствие УФ-воздействия на полимер, за счет наличия в нем активных радикалов, например, ночью или в тени. Малая сегментальная подвижность значительно увеличивает время жизни триплетно-возбужденных состояний и повышает стационарную концентрацию групп, находящихся в этих состояниях, а также вызывает ярко выраженный эффект клетки и увеличивает время жизни образующихся радикалов.

ФАКТОРЫ, УСКОРЯЮЩИЕ ФОТОХИМИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ

Процесс деструкции резко ускоряется и усложняется при избытке кислорода или озона — при этом образуются разнообразные продукты окисления, нарушающие целостность покрытия.

Повышение температуры значительно ускоряет процесс фотохимической деструкции, при этом наблюдается уменьшение массы материала пленки.

Избыточная влага также способствует процессу фотохимической деструкции.

При воздействии внутренних растягивающих напряжений происходит разрыв макромолекул пленки ЛКП.

Природа металла, на который нанесен ЛКП, также сильно влияет на процессы разрушения покрытия.

На рис. 3 приведена зависимость уменьшения массы акрилового полимера от продолжительности воздействия УФ-излучения (мощность — 31,4 Вт/м²). Из представленных данных следует, что интенсивное воздействие УФ-излучения на полимер вызывает потерю массы более чем в 2 раза, а повышение температуры ускоряет эти процессы.

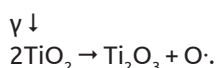
На рис. 4 приведены наиболее распространенные пленкообразователи и смолы, используемые в лакокрасочной промышленности в порядке уменьшения их УФ-стойкости [2].



Рис. 1. Процесс фотохимического разложения покрытия

1. МЕЛЕНИЕ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

В «чистом» пленкообразователе, без пигмента, как правило, в любом случае происходит фотоокислительная деструкция: по двойным связям, карбонильным группам, бензольным кольцам и т. п. [3]. Но при введении пигмента, обладающего фотохимической активностью (например, анатазная форма TiO₂), этот процесс ускоряется — под действием УФ-излучения на границе пигментной частицы начинается следующая реакция:



Выделившийся свободный кислород дополнительно окисляет пленкообразующее вещество, усиливая деструкционные процессы, в результате которых частицы пигментов в верхних слоях покрытия оголяются (рис. 5), приводя к изменению цвета и разрушению самого покрытия. Это явление называется мелением [4].



Рис. 2. Фотохимическое разложение алкидного покрытия (эмаль ПФ-115)

Наибольшую фотохимическую активность проявляют титанаты, оксиды свинца и сульфид кадмия.

Из-за химических свойств пигмента его фотохимическую активность полностью устранить нельзя, но ее можно уменьшить за счет модификации пигментов соединениями тяжелых металлов (Zn, Al, Mg), хотя лучше всего для ответственных ЛКМ подбирать фотохимически инертные пигменты и наполнители.

Из-за химических свойств пигмента его фотохимическую активность полностью устранить нельзя, но ее можно уменьшить за счет модификации пигментов соединениями тяжелых металлов (Zn, Al, Mg), хотя лучше всего для ответственных ЛКМ подбирать фотохимически инертные пигменты и наполнители.

УФ-ПРОТЕКТОРЫ

Для защиты ЛКП от воздействия света вводят специальные вещества, которые называют УФ-протекторами, свето- или фотостабилизаторами [5].

УФ-протекторы можно разделить на 4 класса:

- УФ-абсорберы;
- интерцепторы радикалов — ЗАССы;
- гасящие агенты;
- разрушители гидропероксидов.

В ЛКП применяются только УФ-абсорберы и интерцепторы радикалов.

1.1. УФ-абсорберы

Такие вещества поглощают фотоны света с длиной волны 290–350 нм и деактивируют их, переводя в тепловую энергию. С одной стороны, УФ-абсорберы должны иметь как можно более высокий коэффициент поглощения в этой области спектра. С другой — они должны иметь резкую границу поглощения в ближней УФ-области для обеспечения слабой окраски.

В настоящее время в качестве УФ-абсорберов используют 4 класса веществ:

- 2-гидроксифеноны;
- 2-гидроксифенилтриазолы;
- 2-гидроксифенилтриазины;
- оксаланилиды.

Однако надо учитывать, что многие из них, будучи введенными в пленкообразователи, могут увеличивать время пленкообразования.

1.2. ЗАССы

Согласно закону Бугера–Ламберта–Бера, УФ-адсорберы не могут эффективно работать в верхних слоях покрытия, поэтому для его дополнительной защиты нужно использовать особые компоненты.

В частности применяют специальные интерцепторы радикалов — замещенные аминные светостабилизаторы (ЗАССы). Они предотвращают образование активных радикалов, превращая их в стабильные соединения и прерывая цепную реакцию фотохимического разложения полимера.

Для эффективной стабилизации часто сочетают УФ-абсорберы и ЗАССы, достигая синергетического эффекта. Такое сочетание необходимо для материалов, подверженных фотоокислительной деструкции, например, для древесины [5].

СТРУКТУРА АВТОЭМАЛЕЙ

Пожалуй, самыми продвинутыми борцами с фотоокислительной деструкцией в современной промышленности можно назвать производителей автоэмалей. И это естественно, поскольку современный автомобиль эксплуатируется в очень жестких условиях: постоянные перепады температур, всевозможные механические воздействия на ЛКП, воздействие влаги и УФ-излучения (особенно в жарких странах). Естественно, современные производители автоэмалей довели эту технологию почти до совершенства: заметьте, что современные автоэмали почти не выгорают в течение 15–20 лет эксплуатации транспортного средства. Это связано с тем, что такое покрытие состоит из многих слоев, и каждый из них выполняет свою функцию (рис. 6). Очень большое внимание уделяют верхнему защитному лаковому слою, который может достигать толщины 50–60 мкм, особенно для дорогих покрытий под «металлик». Его, как правило, делают на основе алифатических полиуретанов [6] с применением УФ-абсорберов и ЗАССов. И такая схема весьма эффективно защищает от фотоокислительной деструкции всю систему покрытия.



Рис. 4. Пленкообразователи и смолы, используемые в лакокрасочных покрытиях, в порядке ухудшения их УФ-стойкости

ФОТОДЕГРАДАЦИЯ ПЛАСТИКА

Исследование Национального управления по исследованию океанов и атмосферы США в 1988 г. выявило высокую концентрацию мусора в Тихом океане — появление большого тихоокеанского мусорного пятна. Это исследование основывалось на данных, полученных на Аляске между 1985 и 1988 гг. Измерение количества дрейфующего пластика в поверхностных водах северной части Тихого океана выявило, что много мусора скапливается в областях, подвластных определенным океаническим течениям. Данные по Японскому морю позволили исследователям обнаружить большое количество мусора и в других частях Тихого океана, где преобладающие течения способствуют образованию относительно спокойной водной поверхности (рис. 7), в частности ученые указали на Северо-Тихоокеанское течение [7].

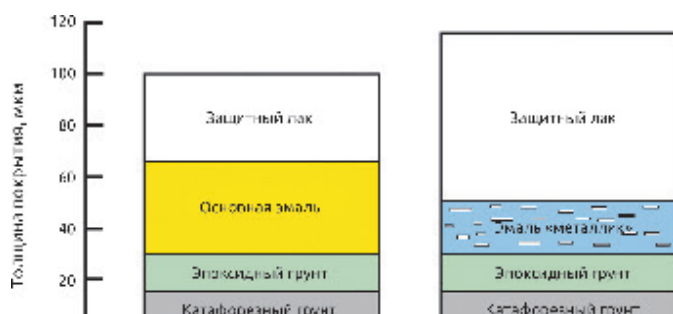


Рис. 6. Структура автоэмалей: А — одноцветная классическая эмаль; Б — эмаль «металлик»

Концентрация мелких частиц пластика в верхних слоях Тихого океана — одна из самых высоких в Мировом океане. Поэтому данный регион был включен в исследования, посвященные изучению последствий фотодегradации пластика в поверхностных слоях воды [8]. В отличие от отходов, подверженных биоразложению, пластик под действием фотохимической деструкции распадается на более мелкие частицы, вплоть до молекулярного уровня, сохраняя при этом полимерную структуру.

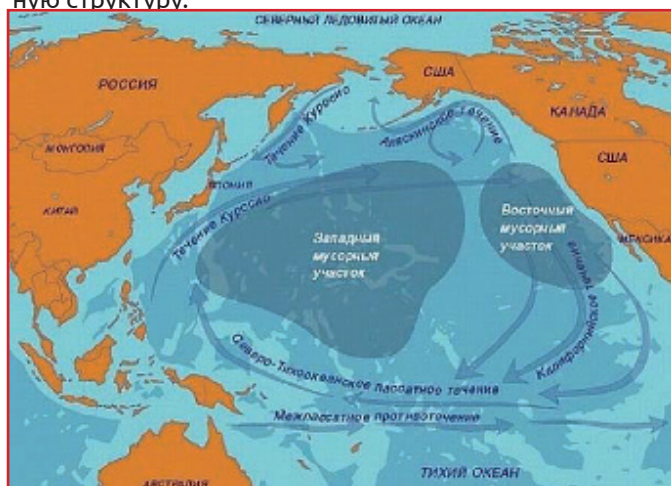


Рис. 7. Большое тихоокеанское мусорное пятно www.paint-media.com

В Интернете есть публикации и фото, на которых видны целые острова и горы мусора, плавающие в океане, но на самом деле это не так. Этого мусора из космоса не видно. Есть некий «суп» из мельчайшего пластика, дрейфующего в океане (рис. 8).

Как показали дальнейшие исследования, такие мелкие частицы пластика, а это в основном полиэтилен и ПЭТФ, концентрируются в поверхностном слое океана, и морские организмы, обитающие здесь же, начинают употреблять их в пищу, путая с планктоном. Таким образом, из-за высокой концентрации в нейтоне пластиковые отходы включаются в пищевую цепь [9].

Самое интересно, что за последние 20 лет величина этого пятна не увеличивается, несмотря на постоянно растущие объемы загрязнения, поскольку сказывается интенсивное воздействие фотохимических процессов, обусловленное УФ-излучением в тропических широтах, в сочетании с активным биологическим воздействием.

Поэтому влияние УФ-излучения на полимеры, в том числе на органические покрытия, нельзя недооценивать, поскольку эти процессы оказывают сильное разрушительное действие.

САМООЧИЩАЮЩИЕСЯ ПОКРЫТИЯ

Существуют разработки самоочищающихся покрытий на основе фотокаталитических пленок, где анатазная форма TiO_2 проявляет себя и как гидрофобная, и как гидрофильная поверхность. Масляные пятна, бактерии, органические соединения могут быть удалены с поверхности в результате фотохимических реакций.

Под действием УФ-излучения анатазная форма TiO_2 выделяет свободный радикал O^{\cdot} — сильный окислитель, разлагающий органические соединения. Для этого наноразмерная пленка TiO_2 (анатаз) толщиной 20–30 нм должна быть нанесена на поверхность ЛКП (с минимальной шероховатостью) (рис. 9А).

При воздействии УФ-излучения поверхность проявляет себя как гидрофильная — отмечается хорошая смачиваемость масла и других загрязнений (рис. 9Б).

При отсутствии УФ-излучения (в темноте) поверхность становится гидрофобной: вода, грязь, масла скатываются в шарики (рис. 9В) и удаляются с поверхности (рис. 9Г).

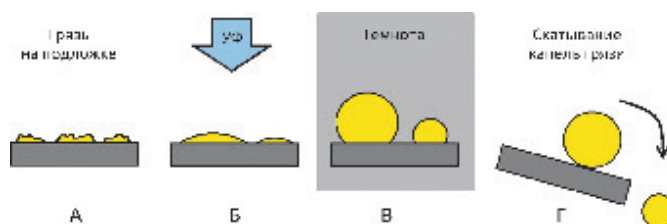


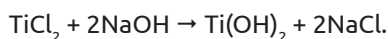
Рис. 9. Принцип работы самоочищающихся покрытий на основе фотокаталитических пленок

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОКАТОЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

1.1. Золь-гель метод

Для стабилизации и получения прозрачной пленки готовят раствор прекурсора — хлорида титана $TiCl_2$ в диэтиленгликоле.

Затем из раствора осаждают гидроксид титана $Ti(OH)_2$:



Далее проводят процессы гидролиза и конденсации, получая анатазную форму TiO_2 в виде золя на подложке, которую затем подвергают термообработке при 450–550 °С.

В результате получается наноразмерная прозрачная пленка TiO_2 , имеющая высокие фотокаталитические свойства.

1.2. Распыление готового золя TiO_2

Золь TiO_2 распыляют тонким слоем и проводят термообработку. Такую операцию можно проводить в несколько слоев, комбинируя слой TiO_2 со слоями других материалов (SnO_2 , WO_3) для улучшения физико-химических свойств, например адгезии [10].

На рис. 10 представлен образец с нанесенным фотокаталитическим покрытием (справа); в результате образования гидрофобной поверхности капли воды скатываются со стекла. Такие покрытия применяются в оптике, при производстве очков и различных приборов. Фактор, сдерживающий широкое применение таких покрытий, — высокие температуры нанесения — 450–550 °С. Не всякая подложка выдержит такое нагревание.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из вышесказанного можно сделать вывод, что фотоокислительная деструкция оказывает значительное влияние на свойства, внешний вид и срок службы ЛКП. Для увеличения срока службы всей системы с фотоокислением нужно бороться, учитывая следующие рекомендации:

- для покрытий, испытывающих интенсивное воздействие УФ-излучения, следует тщательно подбирать соответствующие пленкообразователи и пигментную часть;
- для увеличения срока службы покрытия необходимо сочетать защитное действие УФ-абсорбиров и ЗААСов;
- применение верхнего слоя защитного лака значительно увеличивает срок службы всей системы покрытия в целом.



REFERENCES

1. Ranby B., Rabek Y. *Fotodestrukcija, fotookislenie, fotostabilizacija polimerov* [Photodestruction, photooxidation, photostabilization of polymers]. Moscow, Mir publ., 1978, 675 p.
2. Andriuschenko E. *Svetostojkost' lakokrasochnyh pokrytij* [Light fastness of paint coatings]. Moscow, Khimia publ., 1986, 192 p.
3. Foigt I. *Stabilizacija sinteticheskikh polimerov protiv dejstviya sveta i tepla* [Stabilization of synthetic polymers against the action of light and heat]. Leningrad, Khimia publ., 1972, 544 p.
4. Kalinskaya T. V., Drinberg A. S. *Cvetnye pigmenty* [Colored pigments]. Moscow, LKM-press publ., 2013, 360 p.
5. Brock T., Grotelklaus M., Mischke P. *European coatings handbook*. Hannover, Vincentz Network GmbH, 2nd edition, 2010, 432 p. (in Russ. ed.: *Evropejskoe rukovodstvo po lakokrasochnym materialam i pokrytijam*, Moscow, Paint-Media publ., 2004, 543 p. translation by Prof. Mashlyakovskiy L.N.)
6. Meier-Westhues U. *Polyurethanes*. Hannover, Vincentz Network GmbH, 2007, 342 p.
7. Day R., Shaw D., Steven E. *Quantitative distribution and characteristics of neustonic plastic in the North Pacific Ocean. Final Report to US Department of Commerce*, National Marine Fisheries Service, Auke Bay Laboratory. Auke Bay, AK. 1988, pp.247–266.
8. Thompson R. *Lost at Sea: Where Is All the Plastic?*. Science publ. Vol. 304 (5672), 2004, 843 p.
9. Zaizev Y. *Morskaya nejstonologiya* [Marine Neustonology]. Kiev, Naukova Dumka publ., 1970, 264 p. (in Russ.).
10. Kalinskaya T. V., Drinberg A. S., Itzko E.F. *Nanotekhnologii. Primenenie v lakokrasochnoj promyshlennosti* [Nanotechnology. Application in the paint industry]. Moscow, LKM-press publ., 2011, 184 p.