

Лаки и краски- что это такое ?

В.В. ЧЕБОТАРЕВСКИЙ



# Лаки и краски- что это такое ?

В.В. ЧЕБОТАРЕВСКИЙ





# Лаки и краски- что это такое ?

В.В. ЧЕБОТАРЕВСКИЙ

---



Москва  
«Химия»  
1983

6П7.7

Ч343

УДК 667.63(023.11)

### **Чеботаревский В. В.**

Лаки и краски—что это такое?—2-е изд., перераб.  
и доп.—М.: Химия, 1983. 192 с., ил.

Что такое лаки и краски? Каково их значение в народном хозяйстве? Когда появились первые лакокрасочные материалы? На эти и другие вопросы, связанные с получением и использованием лакокрасочных материалов, отвечает эта книга. Второе издание (1-е вышло в 1977 г.) значительно переработано и дополнено новыми материалами о свойствах лаков и красок, о формировании и старении лакокрасочных покрытий, о многочисленных и иногда неожиданных на первый взгляд областях их применения.

Книга адресована широкому кругу читателей, интересующихся лакокрасочными материалами и применяющих их на производстве и в быту.

192 с., 37 рис., 10 литературных ссылок.

Рецензент: докт. хим. наук М. И. Карякина.

ч  $\frac{2803030000-105}{050(01)-83}$  105.83

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Предисловие</b>	6
<hr/>	
Глава 1. <b>От экзотических природных смол до синтетических полимеров</b>	9
<hr/>	
Глава 2. <b>Рождение, жизнь и гибель лакокрасочного покрытия</b>	42
<hr/>	
Глава 3. <b>Вода-враг полимерного покрытия</b>	64
<hr/>	
Глава 4. <b>Лакокрасочные покрытия укрощают коррозию</b>	76
<hr/>	
	3

Глава 5.	
<b>Лакокрасочные покрытия и агрессивные среды</b>	101
<hr/>	
Глава 6.	
<b>От <math>-250</math> до <math>+700^{\circ}\text{C}</math></b>	111
<hr/>	
Глава 7.	
<b>Краски поглощают, излу- чают и отражают свето- вую и тепловую энергию</b>	122
<hr/>	
Глава 8.	
<b>И диэлектрики, и провод- ники</b>	137
<hr/>	
Глава 9.	
<b>Не страшны и песчаные бури</b>	147
<hr/>	
Глава 10.	
<b>Лаки и краски в жизни человека</b>	156
<hr/>	
Глава 11.	
<b>От кисти до электрооса- ждения</b>	167
<hr/>	

<b>Заключение</b>	183
-------------------	-----

---

<b>Литература</b>	185
-------------------	-----

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Трудно найти человека, который в своей жизни не держал кисти в руках и не пытался что-либо окрасить. Возможно потому, что это очень увлекательное занятие – красить, видеть, как из-под кисти ложится яркая полоса краски, как порывевшая и облупившаяся от времени садовая скамейка или забор становятся на глазах снова «молодыми» и красивыми. Забор... Помните, как Том Сойер, окрашивая по поручению тети Полли забор, ухитрился получить с ребят «плату» только за то, что разрешал им немного покрасить.

Оглянитесь вокруг. Вы увидите, что не только садовые скамейки, а автомобили и мебель, холодильники и детские игрушки, самолеты и железнодорожные вагоны, велосипеды и тысячи других изделий окрашены, и именно поэтому на них приятно смотреть. В праздники города расцветиваются тысячами красочных плакатов и транспарантов, сверкают огнями гирлянды разноцветных лампочек. А в театре! Костюмы, декорации, кулисы, сам занавес – их окраска, тональность цветов помогают художественными средствами подчеркнуть режиссерские решения спектакля. Конечно, краски применяют не только для декоративных целей. Лакокрасочные покрытия защищают металлы от коррозии, дерево – от гниения. Есть специальные краски, лаки и эмали, с помощью которых создают электроизоляционные покрытия, химически стойкие, термостойкие. Есть покрытия со специальными оптическими свойствами, которые отражают солнечные лучи, тем самым снижая температуру, например, в салоне самолета или кузове рефрижератора; существуют огнестойкие покрытия, которые уменьшают горючесть и

препятствуют распространению огня. Имеются краски, яркое свечение которых помогает предотвратить аварии на транспорте, экономно вести изыскания при строительстве портов и гаваней и многие, многие другие.

Экономисты подсчитали, что ежегодно около 10% всей мировой добычи металла безвозвратно теряется в результате коррозии. И это при том условии, что более 80% поверхности всего металла (в изделиях) защищают от коррозии с помощью лакокрасочных покрытий.

Трудно себе представить, что было бы, если бы человечество разучилось делать лакокрасочные материалы. Вероятно, цивилизация пришла бы в упадок, так как вырабатывать электрическую энергию стало бы невозможно: машины, корабли, приборы разрушались бы от коррозии быстрее, чем промышленность успевала их изготавливать. Когда думаешь об этом, становится понятным, какое большое народнохозяйственное значение имеют лакокрасочные материалы, как важно дальнейшее совершенствование и развитие их производства.

В Советском Союзе изготавливается более 2 тыс. марок различных лакокрасочных материалов, их выпуск превышает 3 млн. т в год. Этого количества было бы достаточно, чтобы нанести вдоль земного экватора слой лакокрасочного материала шириной 100 м, однако и такого количества не хватает для удовлетворения потребностей народного хозяйства. Каковы же пути снижения дефицита? Во-первых, улучшать качество лакокрасочного покрытия – увеличивать его долговечность. Во-вторых, применять экономичные методы нанесения лакокрасочных материалов, в результате чего можно в 2–3 раза сократить непроизводительные потери материалов. Это может дать ежегодную экономию в 150–200 тыс. т лакокрасочных материалов.

В нашей стране непрерывно ведутся работы по синтезу новых лакокрасочных материалов, совершенствуются методы нанесения и изучается механизм защитного действия лакокрасочных покрытий. Особое внимание уделяется созданию лакокрасочных материалов, не содержащих токсичных и горючих



органических растворителей,—водорастворимых, водоразбавляемых и порошковых. Сведения об этих исследованиях изложены в монографиях, специальных журналах и справочниках. Казалось бы, нет необходимости популяризировать значение лакокрасочных материалов. Однако это не так. Большинство книг вследствие своей специфики и большого объема доступно сравнительно узкому кругу специалистов, в то время как сотни тысяч людей используют лакокрасочные материалы.

В связи с этим возникла мысль написать книгу, в которой популярно были бы рассмотрены многочисленные аспекты применения лакокрасочных материалов. Автор стремился создать книгу, представляющую интерес для самого широкого круга читателей. Он имел при этом в виду и тех, кто применяет готовые лакокрасочные материалы на производстве или в быту, и тех специалистов, которые эти материалы изготавливают. Ему хотелось при этом сообщить читателям и некоторую свежую информацию и не усложнять чересчур изложение. Удалось ли это автору—пусть судит читатель.



ГЛАВА

1

## ОТ ЭКЗОТИЧЕСКИХ ПРИРОДНЫХ СМОЛ ДО СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

### ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Когда смотришь на изумительные произведения живописи, созданные много веков тому назад, невольно удивляешься, откуда художники брали столь сочные и яркие краски и почему они так долго сохраняют цвет и блеск. В древних трактатах о живописи говорится о способах приготовления масел, лаков и красок. Великий художник Леонардо да Винчи сам изготовлял краски, используя для этого растительные масла, естественные смолы.

В трактате Феофила Монаха «Записки о разных искусствах», написанном 900 лет назад, так описывается способ приготовления лака: «Положи льняного масла в небольшой новый горшок и прибавь гумми (смолы.— В. Ч.), поставь на угли, старательно варя, не давая кипеть, пока не уварится третья часть;

берегись огня, потому что это опасно и трудно потушить, если вспыхнет. Живопись, покрытая этим лаком, делается блестящей, красивой и прочной».

До начала нашего века масляные лаки готовили на естественных смолах и растительных маслах – тунговом, льняном, конопляном и др. Лаки высшего качества готовили с применением копаловых смол: конго, сиерра-леона, даммара, каури, янтаря и др. Слово «копалы» произошло от способа добычи этих смол – их выкапывали из земли. Как же они попадали в землю? На деревьях, которые живут сотни лет, образуются наплывы смолы. После того как дерево умирает и полностью сгнивает, смола остается в земле. В результате сложных физико-химических процессов, которые в ней протекают, смола приобретает особые свойства и становится великолепным сырьем для изготовления на ее основе масляных лаков.

Варка копаловых лаков – это большое искусство. До 1930 г. на Краснопресненском заводе в Москве копаловые лаки варил английский мастер, тщательно скрывавший секрет их получения. Но к большому огорчению англичанина мы все же научились варить эти лаки. Копал нагревали и расплавляли при 220–290 °С в течение времени, достаточного для отгонки летучей фракции, после чего смола приобретала способность совмещаться с маслом. Масло предварительно полимеризовали. Пленки копаловых лаков обладали прекрасным глянцем, высокой твердостью и многолетней атмосферостойкостью.

Копаловые лаки применяли только для лакирования изделий, которые должны были долго служить и иметь красивый внешний вид, например карет, экипажей и т. д.

Более дешевые, но менее долговечные лаки готовили на основе канифоли – смолы, получаемой из хвойных пород деревьев, главным образом из сосны. В состав этих лаков входили и полимеризованные растительные масла. Что же представляет собой процесс полимеризации? Благодаря чему масло приобретает особые свойства – делается густым, вязким, особенно при повышении температуры и даже может превратиться-

ся в резиноподобное вещество? Пленка, полученная из такого полимеризованного масла, обладает исключительной водостойкостью, эластичностью и гляncем.

Реакция полимеризации растительных масел, осуществленная лаковарами сотни лет назад, вероятно, явилась одной из первых реакций полимеризации сознательно проведенной человеком с целью получения вещества с новыми, требуемыми для определенных целей свойствами. В настоящее время полимеризация масел — только одна из многочисленных реакций, используемых для получения полимеров с различными свойствами. Название «полимеры» происходит от греческих слов «поли» — много и «мерос» — часть. Что же представляет собой процесс полимеризации? Как образуются новые вещества со столь удивительными свойствами?

Молекулы таких веществ, как каучук, целлюлоза, многие природные и синтетические полимеры, называемые макромолекулами, построены из многократно повторяющихся элементарных звеньев, связанных друг с другом химическими связями. Полимеры образуются в результате соединения (полимеризации) молекул мономеров — веществ с небольшой молекулярной массой. Состав элементарного звена полимера соответствует составу мономера. Число элементарных звеньев в макромолекуле полимера очень велико:

Мономер	Молекулярная масса	Полимер	Молекулярная масса	Число элементарных звеньев $n$	
Этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	28	Полиэтилен $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$	10000– 400000	350–14000	
Хлористый винил $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	62,5	Поливинилхлорид $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$	10000– 200000	160– 3200	
Стирол $\text{CH}=\text{CH}_2$ $ $ $\text{C}_6\text{H}_5$	104	Полистирол $[-\text{CH}-\text{CH}_2-]$ $ $ $\text{C}_6\text{H}_5$	100000– 300000	1000– 3000	1

Не все макромолекулы полимера имеют одинаковый размер, поэтому он представляет собой смесь макромолекул различной длины и, следовательно, разной молекулярной массы.

Свойства полимера: его прочность, твердость, эластичность и др.—существенно зависят от молекулярной массы. Если разделить полимер на фракции, каждая из которых будет содержать макромолекулы одинаковой молекулярной массы, и изготовить из них пленки, то окажется, что их свойства различны: пленки из высокомолекулярных фракций полимера более эластичны, чем из низкомолекулярных.

Свойства полимеров в большой степени зависят от строения исходных мономеров, наличия в них кратных связей функциональных групп. Мономеры, имеющие не больше двух функциональных групп или кратных связей, образуют макромолекулы линейного строения, которые связаны друг с другом только силами полярного взаимодействия. При деформации такие макромолекулы могут скользить относительно друг друга, т. е. полимеры обладают эластичностью. К таким полимерам, используемым в качестве пленкообразующих, относятся эфиры целлюлозы, перхлорвиниловая смола, полиакрилаты, фторопласты, хлорированный каучук и др.

На основе этих полимеров получают так называемые обратимые покрытия, т. е. такие, которые могут растворяться в органических растворителях. Простейший пример—лак для ногтей, который готовят на основе нитрата целлюлозы. Вы наносите его кисточкой на ноготь, пленка лака высыхает, образуя блестящее глянцевое покрытие. Однако в случае необходимости лак можно смыть ваткой, смоченной ацетоном.

Самолет был окрашен акриловой эмалью. Прошло время, краска выцвела, покрытие пришло в негодность. Перед окраской старый слой легко смывают органическими растворителями и наносят новое покрытие. А вот с поверхности другого самолета, окрашенного полиуретановой краской, слой старой краски удаляется с огромным трудом, да и то с применением специальных активных, т. е. сильнодействующих растворителей.

Это – уже необратимое покрытие, более твердое и жесткое, чем обратимые, плохо или совсем не растворяющееся в органических растворителях.

Необратимые покрытия получают на основе так называемых сетчатых (или сшитых, или трехмерных) полимеров. Макромолекулы таких полимеров связаны между собой поперечными химическими связями, образующими «сетку». Такие полимеры получают по реакции поликонденсации, которая протекает при взаимодействии мономеров с реакционноспособными группами (их должно быть не менее двух) – гидроксильными ОН, карбоксильными СООН, аминогруппами  $\text{NH}_2$ , эпоксидными и др. Реакция поликонденсации проходит с выделением воды и других побочных веществ.

Типичными представителями поликонденсационных смол являются глифталевые и пентафталевые, которые получают из глицерина (содержащего функциональные группы ОН), фталевой кислоты (содержащей карбоксильные группы) и жирных кислот растительных масел. Последние являются модифицирующими добавками, придающими алкидным смолам специфические свойства.

Пленкообразующими для необратимых покрытий являются также фенолоформальдегидные смолы, представляющие собой продукты поликонденсации формальдегида с фенолом, и феноломасляные, фенолоальдегидные, мочевино- и меламинаформальдегидные, эпоксидные, полиамидные, кремнийорганические и др., которые широко применяются в лакокрасочной промышленности. Ваш холодильник окрашен меламиналкидной эмалью, вагоны метро – пентафталевой, велосипеды, мотоциклы, мебель, электроизоляция и тысячи других изделий окрашены эмалями на основе поликонденсационных смол.

Описание свойств и особенностей пленкообразующих, применяемых для получения покрытий, целесообразно начать с наиболее широко используемых и давно известных.

Уже очень давно было замечено, что при нанесении тонких слоев некоторых растительных масел, например льняного, тунгового, подсолнечного, после высыхания образуются прочные

и эластичные покрытия. Различные масла высыхают за разные промежутки времени: тунговое и льняное масла – за 8–10 сут, подсолнечное – за 12–16, касторовое – за 30–40 сут.

Масла состоят из триглицеридов различных жирных кислот, которые содержат непредельные (двойные) связи  $—CH=CH—$ . При действии кислорода воздуха, особенно на солнце и при повышенных температурах, происходит окисление или окислительная полимеризация масел, при этом масло высыхает и превращается в высокомолекулярное вещество – линоксин. Так как в состав масел входят различные и в разных количествах непредельные кислоты, продолжительность высыхания масел неодинакова.

Некоторые металлы – кобальт, марганец, цинк, свинец – способны ускорять высыхание масел, если их добавлять в виде солей органических кислот, входящих в состав льняного масла, канифоли, нафтеновых кислот и др. Природа и содержание этих солей, называемых сиккативами, сильно влияют на скорость высыхания и свойства получаемого покрытия. При введении в полимеризованные или окисленные масла сиккатива получают олифу. Обычно в олифу или маслосодержащий лак вводят смесь, состоящую из 0,12%\* сиккатива, содержащего кобальт, и 0,13% сиккатива, содержащего марганец, или 0,45% сиккатива, содержащего свинец. Следует помнить, что избыточное содержание сиккатива в некоторых случаях замедляет сушку покрытия, а если даже и ускоряет ее, то качество покрытия ухудшается.

Дачник решил покрасить крышу своего дома масляной краской, покрасил часть крыши, ему показалось, что она сохнет медленно, и для ускорения сушки он добавил на глазок сиккатив в оставшуюся краску. Краска высохла не за 24 ч, а за 12 ч. Казалось бы, все хорошо, но через два года краска, в которую горе-маляр добавил излишек сиккатива, стала хрупкой и расстрескалась, а краска на остальной части крыши осталась без

---

\* В пересчете на активный металл, входящий в состав соли.

существенных изменений. Это произошло потому, что избыток сиккатива, находясь в пленке, ускорил процесс ее старения, и она разрушилась раньше времени.

Но возможен и другой случай. Олифу в бидоне хранили в неотапливаемом помещении (при минусовой температуре), а затем использовали при окрасочных работах; высыхание олифы и образование пленки при этом резко замедлились.

Вылейте олифу из бидона и загляните в него; на дне вы увидите осадок—это сиккатив, который выпал вследствие охлаждения. Такую олифу можно вновь использовать, если добавить в нее 5–8% товарного сиккатива.

Растительные масла—это наиболее «старые» пленкообразующие, однако и в настоящее время они широко применяются и в качестве пленкообразующих, и как модифицирующие компоненты в алкидных, фенольных, эпоксидных и других смолах.

Недостатком перечисленных синтетических пленкообразующих является необходимость применения при их сушке сравнительно высоких температур (160–180 °С) для получения покрытий хорошего качества. Поэтому понятно стремление химиков создать соединения, способные к полимеризации непосредственно на поверхности изделия без нагревания.

К таким соединениям относятся, например, эпоксидные смолы. Их получают преимущественно взаимодействием дифенилопропана с эпихлоргидрином в щелочной среде, при этом образуется полимер с молекулярной массой от 500 до 2000. Эпоксидные смолы представляют собой низковязкие продукты, которые сами по себе не могут образовать качественное покрытие, но при взаимодействии с аминами, полиамидами, кислотами, полиизоцианатами легко отверждаются. Отвердители «сшивают» макромолекулы, и получается полимер сетчатого строения.

Эпоксидный лакокрасочный материал обычно состоит из двух компонентов—раствора смолы в органических растворителях (с пигментами или без них) и отвердителя, которые смешивают в строго установленных соотношениях непосредственно

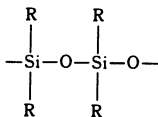


перед употреблением. Тотчас после смешения отвердитель начинает взаимодействовать со смолой, но очень медленно, так что материал пригоден к употреблению в течение 4–6 сут. Когда материал наносят на поверхность изделия, входящий в его состав растворитель начинает улетучиваться, при этом концентрация компонентов увеличивается, молекулы эпоксидной смолы и отвердителя сближаются, скорость реакции отверждения возрастает. Скорость реакции можно увеличить в несколько раз, повышая температуру до 90–150 °С.

В качестве отвердителей применяют, в частности, полиэтиленполиамин и гексаметилендиамин. Их содержание должно быть правильно рассчитано, поскольку избыток отвердителя (даже 10–15%) остается в пленке покрытия и приводит к снижению его водостойкости. Для повышения химической стойкости и водостойкости покрытий в последние годы в качестве отвердителей начали применять кремнийорганические соединения.

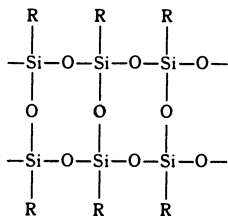
Поскольку двухкомпонентные краски и лаки неудобны в производстве и применении, ученые нашли такие отвердители, которые могли годами находиться в лакокрасочном материале и взаимодействуют с ним только при температуре 160–170 °С, т.е. при сушке покрытия.

Лакокрасочные материалы, о которых мы рассказали, не пригодны для нанесения покрытий на машинах, приборах, агрегатах, эксплуатируемых при температурах 500–600 °С. В этом случае применяют покрытия на основе кремнийорганических полимеров. Макромолекулы таких полимеров имеют линейное строение, в их состав входят атомы кремния и кислорода. С атомами кремния связаны органические радикалы, обеспечивающие растворимость полимера в органических растворителях:



Высокая термическая стойкость этого полимера обусловлена большой энергией связи между атомами кремния и кислорода, достигающей 370 кДж/моль (89 ккал/моль), в то время как энергия связи между атомами углерода в макромолекулах обычных полимеров составляет 245 кДж/моль (59 ккал/моль). Это значит, что для разрушения макромолекулы кремнийорганического полимера требуется значительно больше тепловой энергии, чем для разрушения других полимеров.

При нагревании полимера до 250 °С часть органических радикалов отрывается, вместо них присоединяется кислород, и образуется макромолекула сетчатого строения:

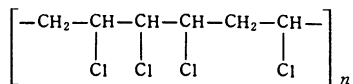


Образующиеся поперечные связи Si—O—Si исключительно стойки к нагреванию и действию органических растворителей.

Однако не всегда можно изделие, окрашенное кремнийорганическими эмалями, подвергнуть сушке при 200–250 °С. И вот ученые предложили специальные отвердители – полиметилсилозаны, борсодержащий полиметилфенилсилозан и др., – которые позволяют получать необратимые кремнийорганические покрытия при комнатной температуре.

Мы рассказали о некоторых полимерах, применяемых для получения необратимых покрытий. Обратимые покрытия, как уже было сказано, получают на основе перхлорвинилового смолы, полиакрилатов, эфиров целлюлозы. Эти покрытия быстро высыхают при комнатной температуре, отличаются низкой влагопроницаемостью, а некоторые из них – высокой стойкостью к агрессивным средам.

Исключительно высокой химической стойкостью (к кислотам и щелочам, растворам солей, керосину и др.) отличается перхлорвиниловая смола



содержащая большое количество (64%) хлора. Атомы хлора в макромолекуле перхлорвиниловой смолы прочно связаны, однако при определенных условиях, в частности при нагревании, возможно выделение хлористого водорода. Покрытия на основе перхлорвиниловой смолы можно нагревать до температуры не выше 80 °С: при более высокой температуре полимер частично разрушается с выделением хлористого водорода.

Металлический баллон, окрашенный перхлорвиниловой эмалью, нагревали несколько часов при 130–140 °С; через две недели вся поверхность металла под слоем лакокрасочного покрытия закорродировала. Коррозию вызвал хлористый водород.

Пленки на основе перхлорвиниловой смолы, нитрата целлюлозы, полиакрилатов и других линейных полимеров обладают сравнительно низкой эластичностью, а при старении, особенно при нагревании, при воздействии солнечных лучей, нагрузок, делаются хрупкими.

Посмотрите на поверхность самолета, окрашенного полиакрилатной эмалью и длительное время находящегося в эксплуатации. Эмалевое покрытие цело, но на головках потайных заклепок по их венчику (периметру) образовались трещинки, поскольку в этом месте на границе обшивки и шляпки заклепки пленка лакокрасочного покрытия подвергалась растяжению и вибрационным нагрузкам. Вначале, когда пленка была эластичной, она была способна деформироваться, затем она состарилась и потеряла свою начальную эластичность, сделалась хрупкой и растрескалась.

Для повышения эластичности в состав лаков, эмалей вводят пластификаторы. Однако пластификатор постепенно испаряется, и пленка утрачивает свою эластичность. Это же происходит и при низких температурах, когда пластификатор «замерзает».

Количество пластификатора, вводимого в лакокрасочный материал, должно быть строго рассчитано, поскольку избыток пластификатора ухудшает качество материала, а иногда и вообще делает его непригодным.

Однажды при окраске цистерны перхлорвиниловой эмалью заметили, что нанесенный слой плохо сохнет, а полученная пленка – липкая. Оказалось, что растворитель наливали в тару из-под дибутилфталата (пластификатора). Остаток дибутилфталата вместе с растворителем попал в краску. Избыток пластификатора способствовал размягчению пленки.

Полиакрилаты относятся к числу полимеров, образующих обратимые покрытия, однако при введении в макромолекулу функциональных групп – карбоксильных, метилольных, гидроксильных, эпоксидных и др. – полимер приобретает способность образовывать необратимые покрытия при повышенных температурах. На основе таких полимеров созданы эмалевые покрытия, которые имеют хороший глянец и высокую прочность.

Несмотря на то что век нитроокрасок близится к закату, нитрат целлюлозы применяют для получения лакокрасочных материалов, насчитывающих десятки марок. Нитрат целлюлозы растворим в кетонах, эфирах и даже спиртах; покрытия на его основе тверды и малоэластичны, обладают плохой адгезией к окрашиваемой поверхности. Однако эти недостатки устраняются при добавлении пластификаторов и модифицирующих добавок.

Нитроцеллюлозные покрытия могут эксплуатироваться в атмосферных условиях только в течение 2–4 лет, после чего они теряют блеск, становятся хрупкими и растрескиваются.

Эмали на основе нитрата целлюлозы быстро высыхают (быстрее, чем другие эмали); они находят применение для окра-

ски карандашей, дешевой мебели, детских игрушек, некоторых деталей автомобилей, станков и т.д. Существенным недостатком, ограничивающим использование нитроцеллюлозных эмалей, является горючесть покрытий.

Все описанные лакокрасочные материалы содержат 30–85% различных растворителей: толуола, ксилола, этилового и бутилового спиртов, этил- и бутилацетата, ацетона, бензина, уайт-спирита и др. Это обуславливает их токсичность, опасность для работающих (пары растворителей могут образовать с воздухом взрывоопасные смеси), загрязнение окружающей среды (пары растворителей либо выбрасываются в воздух, либо задерживаются водяными фильтрами, после чего стоки сливаются в канализацию).

В связи с этим возникла проблема создания безвредных и безопасных лакокрасочных материалов.

Одна из важнейших задач, стоящих перед лакокрасочниками, — исключить органические растворители из состава лакокрасочных материалов. Для этого имеются три пути: первый — добиться, чтобы растворитель не улетучивался, а взаимодействовал с пленкообразующим; второй — применять порошковые краски; третий — заменить органический растворитель водой.

В качестве примера можно привести лак на основе низкомолекулярных эпоксидных смол и аллилглицидилового эфира, содержащего ненасыщенные группы. Эфир играет роль растворителя, который взаимодействует с пленкообразующим. Однако такие лаки быстро загустевают, что затрудняет их применение.

Другой пример — это лаки на основе ненасыщенных полиэфиров (ими покрывают поверхность мебели). Лак состоит из трех компонентов: раствора полиэфира в мономере, инициатора и ускорителя, способствующих протеканию реакции образования полимерной пленки при комнатной температуре. При нанесении одного слоя такого лака образуется пленка толщиной 150–300 мкм, в то время как при использовании нитролаков для достижения такой толщины надо нанести 8–12 слоев.

Ученые и технологи задумались над тем, нельзя ли получать покрытия непосредственно из твердых лакокрасочных ма-

териалов? Оказывается можно, если использовать для этой цели порошкообразные материалы на основе полимеров, плавящихся без разложения. Такие порошки изготавливают из термопластичных полимеров: полиэтилена, поливинилхлорида, поливинилбутираля – и термореактивных: эпоксидных, акриловых, фенольных и др.

Порошковые материалы получают двумя способами. По первому способу одновременно сплавляют все компоненты – полимер, пигмент, отвердитель (если он входит в рецептуру), – затем охлаждают расплав и измельчают твердую массу до необходимой степени дисперсности. Этот способ пригоден в том случае, когда температура плавления полимера ниже температуры, при которой начинается отверждение.

Если же отвердитель взаимодействует с полимером ниже температуры плавления полимера, то полимер сплавляют с пигментом, а затем диспергируют. Отдельно диспергируют твердый отвердитель, смешивают порошки в определенных соотношениях и получают сухую краску, готовую к употреблению.

Процесс формирования пленки из порошковых красок довольно прост. Порошок, нанесенный на поверхность, нагревают до заданной температуры, которая определяется природой смолы и отвердителя и находится в пределах от 130 до 200 °С. Краска расплавляется и прилипает к окрашиваемой поверхности. Для красок на основе термопластичных полимеров процесс формирования покрытия на этом заканчивается. При использовании же красок на основе термореактивных полимеров для получения покрытия должна произойти химическая реакция, например поликонденсация эпоксидной смолы с отвердителем. На этой стадии иногда требуется нагревание до 200 °С в течение 20–30 мин.

Следовательно, наносить порошковые краски можно только на те изделия, которые могут быть подвергнуты высокотемпературной сушке.

Воду как растворитель для красок использовали сотни лет назад. Еще в XIII–XIV вв. многие художники применяли водо-

растворимые клеевые краски на основе яичных желтков, и произведения, написанные ими, живут и по сей день.

Теперь, конечно, обходятся без яичных желтков. Химики создали лакокрасочные материалы, в которых вода служит растворителем или разбавителем, и назвали их соответственно водорастворимыми и вододисперсионными (водоэмульсионными) материалами.

В водорастворимых лакокрасочных материалах пленкообразующее находится в растворе в молекулярно-дисперсном состоянии. Поскольку многие пленкообразующие плохо растворяются в воде, в их состав вводят гидрофильные группы. Например, при взаимодействии льняного масла с малеиновым ангидридом получается малеинизированное льняное масло, которое затем нейтрализуют аммиаком и получают водорастворимое пленкообразующее. Из эпоксидных смол, которые не растворяются в воде, путем химической модификации получают эфир, взаимодействующий с малеиновым ангидридом с образованием водорастворимого эпоксифира.

В процессе образования покрытий из водных растворов полимеров происходит испарение воды, что приводит к повышению концентрации пленкообразующего, разрушению гидратных оболочек вокруг полярных групп полимера и образованию сплошной пленки. В дальнейшем в зависимости от состава полимера могут протекать окисление, полимеризация и поликонденсация, завершающие пленкообразование.

Вододисперсионные, или водоэмульсионные, лакокрасочные материалы представляют собой эмульсию полимеров в воде, т.е. жидкий полимер в виде мельчайших капель диаметром 0,1–0,2 мкм, распределенных во всем объеме воды. Поверхность этих капель очень велика; например, суммарная поверхность 1 г поливинилацетатной эмульсии составляет  $4 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup>, а акриловой эмульсии еще больше –  $2 \cdot 10^5$  см<sup>2</sup>. Если учесть, что в эмульсии находятся сотни миллионов таких капель, то станет понятно, как трудно предотвратить их слипание. Для этого требуется вещество (эмульгатор), обволакивающее капли полимера и защищающее их от слипания.

Смешайте льняное масло с водой. Пока вы их энергично перемешиваете, масло дробится на мелкие шарики и получается эмульсия. Но стоит только прекратить перемешивание, как капли масла всплывут на поверхность и образуют сплошной слой. Добавьте немного мыла, и эмульсия станет более устойчивой. В этом случае мыло является эмульгатором.

Молекулы эмульгатора содержат гидрофильную группу («голова» молекулы), например  $\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ , и гидрофобный углеводородный радикал («хвост» молекулы). Они располагаются на поверхности капле полимера и ориентируются так, что «голова» молекулы обращена к воде, а «хвост» — к эмульгируемому веществу.

В качестве эмульгаторов применяют натриевые соли жирных кислот, триэтаноламин и др. С их помощью на основе нерастворимых в воде жидких полимеров удалось получить вододисперсионные лакокрасочные материалы.

Вододисперсионные краски широко применяются для окрашивания пористых материалов: штукатурки, древесины, бумаги, — а также стальных деталей. Они водостойки, обладают хорошей адгезией, а главное, как сказано выше, не содержат органических растворителей.

Не менее важная задача, стоящая перед лакокрасочниками, — увеличение долговечности (срока службы) покрытия. Здесь имеются огромные резервы экономии лакокрасочных материалов, трудовых затрат, электроэнергии и сокращения сроков простоя изделий. Например, железнодорожный вагон, окрашенный алкидной эмалью, через 2–3 года эксплуатации делается неприглядным, матовым, грязным и его приходится перекрашивать. Такие же вагоны, окрашенные полиуретановыми эмалями, через 6 лет эксплуатации имеют отличный вид. Вот и посчитайте: вагоны, покрытые алкидными эмалями, за 20 лет эксплуатации перекрашивают 8–10 раз, вагоны, окрашенные полиуретановой эмалью, — только 3 раза. Сколько материала и труда может быть сэкономлено за счет улучшения качества лакокрасочного материала!



Полиуретановые лакокрасочные материалы представляют собой двухкомпонентную систему, состоящую из раствора насыщенного полиэфира в органических растворителях и отвердителя – полиизоцианата. Количество отвердителя, которое вступает в химическую реакцию с полиэфиром, должно быть строго рассчитано, исходя из содержания гидроксильных групп в полиэфире и изоцианатных групп в отвердителе.

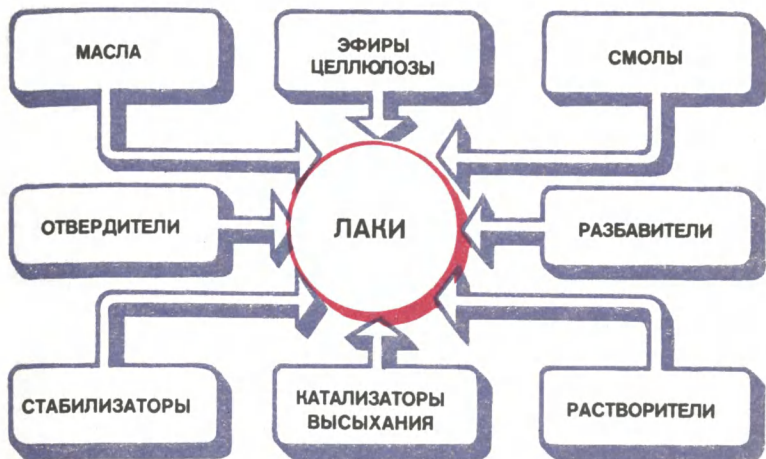
Реакция начинает протекать, как только компоненты смешаны, поэтому лак должен быть израсходован в течение нескольких часов. Реакция завершается в покрытии при температуре 20–25 °С только через 6–7 сут. Но зато качество таких покрытий отличное – высокий глянец, сохраняющийся в течение примерно 6 лет, и гладкость поверхности покрытия облегчают уход за изделием.

Ученые, желая облегчить работу технологов, разработали однокомпонентные составы, которые содержат одновременно полиэфиры и так называемые «блокированные» изоцианаты и могут храниться в таком виде длительное время и не взаимодействуют друг с другом, пока им «не развяжут руки» путем нагревания до 140 °С. При этой температуре изоцианат превращается в активное соединение и реагирует с полиэфиром. Полиуретановые покрытия обладают исключительной химической стойкостью, особенно к действию органических растворителей, синтетических масел и гидравлических жидкостей, применяемых в авиационной технике и других областях народного хозяйства.

Теперь, когда мы познакомились с основными пленкообразующими, рассмотрим, что же представляют собой лакокрасочные материалы, в состав которых они входят.

## **СОСТАВ И НАЗНАЧЕНИЕ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

В зависимости от состава и назначения лакокрасочные материалы подразделяют на лаки, эмали, масляные краски, грунтовки и шпатлевки.



**Лаки** – это растворы природных или синтетических пленкообразующих в органических растворителях. В их состав могут входить также пластификаторы, отвердители, катализаторы отверждения, свето- и термостабилизаторы, антистатика, органические растворимые красители и другие компоненты. Лаки применяются как таковые и в качестве полуфабрикатов для изготовления грунтовок, шпатлевок и эмалей.

Грунтовки, шпатлевки, эмали и краски представляют собой сложные системы, состоящие из пленкообразующего, пигментов и наполнителей. Чем же они отличаются друг от друга? Существенно – и по составу, и по назначению. Схематически состав лаков, эмалей, красок, грунтовок и шпатлевок представлен выше и на с. 26.

**Эмали** представляют собой дисперсии минеральных или органических пигментов или их смеси в растворах лаков. Порошковые эмали – это сплав смолы (пленкообразующего) с пигментами. Содержание пигмента в эмалях – от 80 до 120% в зависимости от их укрывистости и назначения эмали. Эмали



имеют хороший розлив, пленка покрытия может быть глянцевой, например, у эмалей, предназначенных для автомобилей, холодильников, или матовой – для оптических приборов и других изделий.

**Масляные краски** в отличие от лаковых эмалей получают на основе натуральной или синтетической олифы. Они также содержат минеральные пигменты и наполнители, иногда – поверхностно-активные вещества. Такие краски имеют плохой розлив, их пленка после высыхания (обычно в течение 24 ч) матовая, сравнительно мягкая.

Краски на водных эмульсиях (водоэмульсионные) изготавливают на основе масляных, поливинилацетатных и других эмульсий и соответствующих пигментов и наполнителей.

**Грунтовки.** Лаковые грунтовки изготавливают на основе лака, масляные – на основе олифы. Они содержат от 50 до 100% пигментов и наполнителей. Кроме того, в состав грунтовок входят пластификаторы, отвердители, поверхностно-активные вещества и специальные добавки, о которых мы расскажем ни-

же. Грунтовки, предназначенные для нанесения на металлы, содержат пигменты, обладающие противокоррозионными свойствами. Грунтовки, применяемые для грунтования поверхности древесины, должны содержать большое количество наполнителей, способных заполнять поры в древесине.

**Шпатлевки**, так же как и эмали, изготавливают на основе лаковых растворов синтетических пленкообразующих или олифы. Содержание пигментов и наполнителей в них может достигать до 200–300% от массы пленкообразующих.

Каково же назначение каждого из перечисленных лакокрасочных материалов?

Само название «грунтовка» указывает на то, что ее наносят непосредственно на окрашиваемую поверхность, создавая грунт (фундамент) для лакокрасочного покрытия. Грунтовки улучшают адгезию покрытия, заполняют поры в древесине, защищают металлы от коррозии.

Шпатлевка играет более скромную роль, но без нее получить гладкую поверхность невозможно, так как она выравнивает ее, заполняет углубления и т.д. Наносить толстые слои шпатлевки не следует: это приводит к снижению прочности всего покрытия.

Лаки можно наносить непосредственно на изделие или поверх слоя краски. Эмали и краски обычно наносят на загрунтованную поверхность или непосредственно на изделие. Их назначение – придание красивого внешнего вида, защита поверхности от различных воздействий, в ряде случаев – придание специальных свойств.

Все наносимые слои должны быть совместимы, т.е. обладать способностью создавать прочное монолитное лакокрасочное покрытие.

Какова же роль пленкообразующего в лакокрасочных материалах? В лаках оно должно создавать прочную, достаточно эластичную пленку с хорошей адгезией, обладающую в некоторых случаях влагонепроницаемостью, химической стойкостью, светостойкостью, глянецом и другими свойствами. В пигментированных материалах пленкообразующее обволаки-

вают (смачивают) частицы пигментов и наполнителей, прочно удерживая их в пленке.

**Пигменты, наполнители и специальные добавки.** Пигменты и красители были известны еще две-три тысячи лет тому назад. Свинцовые белила впервые получил греческий врач Диоскорид, органические природные красители – ализарин, индиго и др. – добывали из растений, а в середине прошлого века начали применять искусственные красители. В настоящее время лакокрасочная промышленность располагает сотнями пигментов и красителей различных цветов:

Белые . . . . .	Цинковые, титановые и свинцовые белила, литопон
Желтые и оранжевые .	Свинцовые, цинковые, стронциевые, железноокисные крона, соединения кадмия, охра, свинцовый сурик и др.
Красные . . . . .	Железный сурик, соединения кадмия, ртути и др.
Синие . . . . .	Соединения кобальта, железная лазурь, ультрамарин и др.
Зеленые . . . . .	Окись хрома, соединения меди и др.
Черные . . . . .	Технический углерод, оксиды железа и др.
Пигментные красители	Фталоцианиновые, азопигменты и др.
Осажденные красители	Кубовые пигменты, нитропигменты и др.

Широко применяются также металлические пигменты – алюминиевые, бронзовые и другие порошки.

В цветных покрытиях помимо цвета пигмент обеспечивает укрывистость, повышает атмосферостойкость и твердость, отражает или поглощает свет, снижает набухаемость пленки в воде и т. д. В грунтовках пигмент способствует замедлению коррозии металлов, заполняет поры древесины, улучшает адгезию

и т. д. В шпатлевках, содержащих большое количество пигментов и наполнителей, пигменты вместе с другими компонентами способствуют выравниванию поверхности, а кроме того, обеспечивают высокую твердость покрытия и способность шлифоваться.

Свойства пигментов проявляются в цветных пленках иногда довольно неожиданно.

Алкидной эмалью были окрашены в белый цвет два вагона-холодильника. В красивых белоснежных вагонах много раз возили с юга фрукты, овощи. Но через год на одном вагоне началось меление покрытия: когда к поверхности прикасались руками, на пальцах оставался белый пигмент. Покрытие стало матовым, легко загрязнялось, появились подтеки от дождя, содержащие белый порошок. Другой вагон по-прежнему оставался блестящим. Стали искать причину. Сделали анализ и оказалось, что обе эмали были изготовлены на титановых белилах (диоксид титана  $TiO_2$ ), но одна эмаль – на  $TiO_2$  рутильной формы, а другая – анатазной.

Диоксид титана анатазной формы в отличие от рутильной может присоединять две молекулы воды и образовывать пероксидные группировки. Под действием ультрафиолетового излучения она способна выделять озон и кислород, которые энергично окисляют пленкообразующее у поверхности пигмента, в результате чего частицы пигмента оказываются не связанными с пленкообразующим и легко отделяются от эмалевого покрытия. Следовательно, титановые белила анатазной формы следует применять только в эмалях, не подвергающихся действию УФ-лучей.

Органические пигменты, применяемые в эмалях, должны обладать светостойкостью (для эмалей, подвергаемых действию солнечных лучей), термостойкостью (особенно для печатных красок, предназначенных для печати на жести, когда сушка окрашенного металла производится при  $180-220^\circ C$ ), стойкостью к органическим жидкостям (не должны растворяться в растворителях и пластификаторах).

Небольшой спортивный самолет, окрашенный в белый цвет с красными полосами, решили перекрасить в светло-голубой цвет. Мастер промыл поверхность, зачистил стеклянной шкуркой, обезжирил уайт-спиритом, затем нанес поливинилхлоридную эмаль. Самолет выкатили на аэродром, прошла неделя, и к удивлению мастера на голубой поверхности, на тех участках, которые раньше были окрашены эмалью красного цвета, выступили розовые пятна.

Что же произошло? Органические растворители и пластификатор—дибутилфталат,—входящие в состав перхлорвиниловой эмали белого цвета, растворили красный органический пигмент, который продифундировал через слой белой краски и окрасил ее. Интересно, что на поверхностях, прикрытых чехлами зеленого цвета, «проявление» красной краски было особенно интенсивным. Почему? Очень просто, поверхность, спрятанная под чехлом, в солнечную погоду разогревалась больше, чем остальная ее часть. А мы знаем, что скорость диффузии некоторых веществ через органические пленки с температурой возрастает.

Пигменты, предназначенные для термостойких красок, при нагревании не должны менять свой цвет. Например, красная киноварь и некоторые органические пигменты при 150–200 °С резко изменяют цвет, а вот минеральные пигменты—зеленая окись хрома, хромат стронция, белила титановые и цинковые, железный сурик и некоторые другие—выдерживают длительный нагрев при температуре выше 500 °С без изменения цвета.

В качестве наполнителей в шпатлевки, грунтовки, краски и эмали вводят барит (тяжелый шпат), каолин (глину), кремнезем, тальк, слюду и другие, обычно слабоокрашенные минеральные соединения.

Наличие талька в красках снижает скорость седиментации пигментов и облегчает размешивание осадка на дне тары, а также повышает атмосферостойкость покрытий. Слюда—весьма эффективный наполнитель для термостойких кремний-

органических эмалей. Она повышает термостойкость покрытия на 50–100 °С. Пластинчатые частички слюды как бы армируют пленку покрытия, локализуя внутренние напряжения, возникающие в ней при старении и перепадах температуры.

Барий и тальк обычно вводят в грунтовки, предназначенные для грунтования древесины. Они способствуют улучшению качества и декоративных свойств поверхности.

Мел в сочетании с другими наполнителями и пигментами широко применяется в шпатлевках, предназначенных для изделий, эксплуатируемых в помещениях.

Если вы когда-нибудь открывали банку с масляной или алкидной краской, то обнаруживали на поверхности краски толстую пленку. Обычно ее подрезают ножом, снимают и выбрасывают. Затем краску перемешивают деревянной лопаточкой, и тут обнаруживается, что на дне банки плотный слой осадка, который не всегда удается полностью удалить.

Образование корки на поверхности краски или лака связано с окислением пленкообразующего кислорода воздуха или с улетучиванием растворителя.

Действительно, если банка с лакокрасочным материалом закупорена герметично, пленка не образуется совсем или если и образуется, то незначительной толщины. На практике образование пленки предотвращают, наливая немного воды на поверхность краски или шпатлевки и тем самым изолируя ее поверхность от контакта с воздухом. Однако это можно делать только с масляными материалами. Наиболее эффективно введение в состав масляных лаков и алкидных красок веществ, препятствующих окислению, — антиоксидантов. В качестве антиоксидантов применяют ароматические амины и производные фенола, например трехзамещенный фенол.

Загустевание красок и лаков, предназначенных для обратимых покрытий, происходит обычно в результате улетучивания растворителей. Придать краске требуемую консистенцию можно, добавив соответствующий растворитель. В любом случае лакокрасочные материалы надо хранить плотно закупоренными.



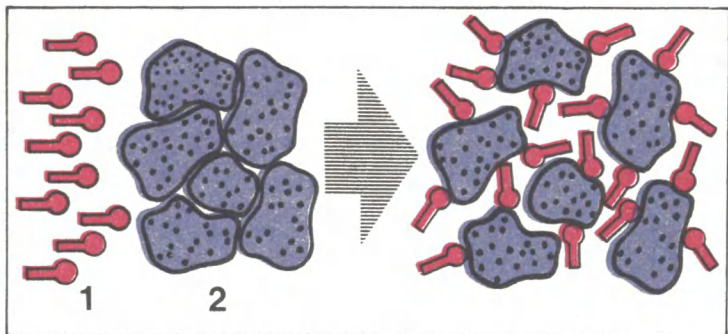


Рис. 1. Схематическое изображение действия поверхностно-активных веществ (1) на агломерат частиц пигмента (2)

Что же касается осадка на дне, то он образуется в результате осаждения твердых частиц пигментов. Скорость осаждения зависит от их размеров, ускорения силы тяжести, разности плотностей твердых частиц и жидкости и вязкости среды. Кажется бы, если частицы будут достаточно мелкими (2–4 мкм), то осадок не образуется. Однако мелкие частички могут под влиянием сил Ван-дер-Ваальса притягиваться друг к другу, образуя крупные агломераты, которые быстро осаждаются. Чтобы этого не происходило, частицы пигмента обрабатывают поверхностно-активными смачивающими веществами в процессе их диспергирования (рис. 1). Такие вещества содержат в молекуле полярные анионные группировки, связанные с неполярной углеводородной цепью из 10–12 атомов углерода. Существуют и другие поверхностно-активные вещества, выбор которых зависит от полярности пигмента, например олеаты циклических аминов, лецитин, сульфаты жирных кислот и др.

При диспергировании пигментов в присутствии поверхностно-активных веществ последние вследствие их высокой поверхностной энергии «расклинивают» агломераты (комочки) пигментов, что резко ускоряет процесс их измельчения.

В результате энергоемкость процесса диспергирования снижается в 1,5–2,0 раза. Пигменты, обработанные таким способом, находясь в краске, меньше подвержены седиментации (осаждению). Седиментацию можно также замедлить, вводя поверхностно-активные добавки непосредственно в краску.

Если бы плотности раствора связующего и пигментов были одинаковы, седиментации бы не происходило. Однако плотность пигментов всегда в несколько раз больше плотности раствора, поэтому они всегда стремятся осесть на дно банки с краской. Причем пигменты с большей плотностью, а также частицы более крупные осядут на дно сравнительно быстро, а более легкие и более мелкие останутся во взвешенном состоянии.

Вы купили краску голубого цвета в стеклянной банке. Через некоторое время вы заметите, что происходит расслаивание краски: верхний слой делается темно-голубым, средний – светло-голубым, нижний – почти белым. Наверное вы догадаетесь, что голубой пигмент – фталоцианиновый, входящий в состав краски, обладает меньшей плотностью и большей дисперсностью, чем белый пигмент – окись цинка. Это и привело к расслаиванию краски. Если бы в краску были добавлены поверхностно-активные вещества – всего в количестве 0,5–2%, – краска длительное время не расслаивалась бы, а в случае образования осадка на дне тары – легко перемешивалась бы. Итак, допустим, что краска не расслоилась и на дне не образовался осадок. С помощью краскораспылителя вы нанесли ее на окрашиваемую поверхность, которая сделалась гладкой, глянцевой. Но по мере высыхания буквально у вас на глазах на поверхности в отдельных точках появляются дефекты в виде мелких углублений (кратеров), по краям которых образуются бугорки.

Долго пытались ученые и технологи объяснить это явление и найти пути его устранения. Предположили, что причина – наличие не полностью растворившихся частиц пленкообразующего, которые и являются центрами притяжения молекул пленкообразователя, в результате чего вокруг частицы образуется «впадина» (кратер).

Для предотвращения таких дефектов в эмали – эпоксидные, полиуретановые, реже меламиноалкидные – вводят ничтожные количества (0,001–0,05%) силиконовых масел, которые выравняют поверхностное натяжение на границе пленка–воздух и тем самым предупреждают образование кратеров.

Любого человека, которому надо что-то покрасить, интересует, сколько слоев краски (или эмали) надо нанести, какова должна быть толщина этих слоев, можно ли вместо 2–3 слоев нанести один, но большей толщины? Слой краски большой толщины наносить нельзя, особенно на вертикальные поверхности, так как краска начинает стекать, образуются подтеки, и изделие приобретает неряшливый вид. Однако и в этом случае на помощь приходят специальные добавки (тиксотропные), которые позволяют, нанеся краску в один слой, получить покрытие, толщина которого будет в два раза больше толщины покрытия краской, не содержащей добавок.

Действие этих добавок весьма интересно. У молекулы пленкообразующего имеется активная группа, способная за счет взаимного притяжения прочно сцепляться через особое вещество – добавку – с такой же активной группой другой молекулы, образуя своего рода мостик. Такой мостик очень неустойчив и при размешивании или нанесении краски легко разрушается. Однако сразу же после нанесения краски он восстанавливается, благодаря чему краска приобретает свойство тиксотропности – «нетекучести». Вот почему можно наносить толстые слои, которые не стекают даже с вертикальных поверхностей. Кстати, тиксотропные добавки могут «прицепляться» к молекулам пленкообразующего не только вследствие физического взаимодействия, но и чисто механическим путем. К таким добавкам относится, например, тонкодисперсный тальк.

Тонкодисперсный тальк, частицы которого механически сцепляются с молекулами пленкообразующего, также относится к тиксотропным добавкам.

До вчерашнего дня в моде была полированная мебель – столы, стулья, шкафы, серванты должны были быть глянцевыми. И специалисты стремились создать лаки, обладающие вы-

соким зеркальным блеском с коэффициентом отражения около 70%. Сегодня мода изменилась – потребовалась мебель, поверхность которой должна быть матовой, т.е. обладать способностью диффузно отражать падающий на поверхность свет. Как быть? Обычно поверхность легко сделать матовой, если она шероховата. Но нельзя же, чтобы поверхность мебели была подобна наждачной шкурке. Матовые покрытия получаются при введении в состав материала избыточного количества пигментов. Однако для лака это неприемлемо: не будет видна структура древесины.

Технологи нашли достаточно простой путь – ввели в лак тонкодисперсную двуокись кремния с размером частичек всего 1–2 мкм. Это почти прозрачное вещество при введении в полиуретановый или полиэфирный лак всплывает на поверхность, образуя после высыхания матовую поверхность.

## **ВИДЫ И МАРКИРОВКА ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Лакокрасочные материалы, как вы уже, наверное, поняли, представляют собой сложные многокомпонентные системы. Например, в состав лаков входит от 3 до 10 различных компонентов. Для получения лаков используют несколько десятков смол, до десяти эфиров целлюлозы, десятки пластификаторов и органических растворителей, различные отвердители и катализаторы, из которых технологи составляют огромное число лаков различного назначения. На основе этих лаков и отдельных пленкообразующих создано множество различных по цвету и свойствам эмалей, грунтовок и шпатлевок.

В настоящее время в стране изготавливается более 2000 наименований различных лакокрасочных материалов. Естественно, требуется систематизация в их обозначениях: без этого невозможно вести техническую документацию по их применению, да и потребителю трудно разобраться во всех видах лакокрасочных материалов.

Зайдите в хозяйственный магазин, в отдел лакокрасочных материалов. Вы увидите, что полки заполнены банками, на этикетках можно прочесть загадочные буквы и цифры: ГФ-020, ПФ-0030, ЭП-140, КО-811 и т.д. Как же расшифровать эти обозначения?

Для того чтобы потребители легко могли понять, что перед ними, разработана система обозначений лакокрасочных материалов. Все материалы разбиты на 26 типов в зависимости от природы пленкообразующего. Каждый тип имеет буквенное обозначение: нитроцеллюлозные – НЦ, глифталевые – ГФ, перхлорвиниловые – ХВ, полиуретановые – УР, кремнийорганические – КО, полиакрилатные – АК, каучуковые – КЧ, масляные – МА и т.д. Однако этого недостаточно для того, чтобы понять назначение материала, так как грунтовка может изготавливаться и на основе глифталевого связующего ГФ, и на основе акрилатного АК, и на основе кремнийорганического КО и т.д. Поэтому в обозначение входят цифры, свидетельствующие о назначении лакокрасочного материала, например: грунтовка – 0; шпатлевка – 00; атмосферостойкие материалы – 1, ограниченно атмосферостойкие (для помещения) – 2; водостойкие – 4; специальные – 5; маслобензостойкие – 6; химически стойкие – 8; электроизоляционные – 9. Последующие цифры обозначают номер рецептуры, т.е. ее состав, под которым она числится на заводе, изготавлиющем лакокрасочные материалы.

Теперь уже, глядя на обозначение (марку) лакокрасочного материала, легко себе представить, что перед вами. Например, ГФ-020 – это глифталевая (ГФ) грунтовка (0) рецептуры № 20; АК-070 – полиакрилатная (АК) грунтовка (0) рецептуры № 70; ЭП-140 – эпоксидная (ЭП) атмосферостойкая (1) рецептуры № 40; КО-811 – кремнийорганическая (КО) термостойкая (8) рецептуры № 11 и т.д.

По своим свойствам и назначению все лакокрасочные материалы можно разбить примерно на 24 группы, каждая из которых содержит значительное число марок материалов, объединенных своими специфическими свойствами, например термостойкостью, или атмосферостойкостью или химической

стойкостью и т.д. В приведенной ниже таблице показано, каковы основные свойства покрытий некоторых из этих групп и какие пленкообразующие используются для их создания.

### Назначение лакокрасочных покрытий

Назначение покрытий	Применяемые пленкообразующие	Основные свойства покрытий и области их применения
Атмосферостойкие	Масляные, алкидные, полиакрилатные, нитроцеллюлозные, меламиноалкидные, перхлорвиниловые, эпоксидные, кремнийорганические, полиуретановые	Способны выдерживать действие атмосферных факторов в течение 2–6 лет без существенных изменений; применяются для окраски сооружений, машин, эксплуатируемых в атмосферных условиях
Противокоррозионные	Алкидные, полиакрилатные, феноломасляные, эпоксидные, перхлорвиниловые, эпоксиэфирные и др.	Защищают от атмосферной и морской коррозии изделия из стали, алюминия, магневых, медных и других сплавов в любых условиях
Химически стойкие	Поливинилхлоридные, хлоркаучуковые, фенольные, битумные, фторорганические, эпоксидные и др.	Защищают от коррозии изделия из металлов и неметаллов, подвергающиеся воздействию кислот, щелочей, ядохимикатов, удобрений и других агрессивных сред; применяются в машиностроении, химической, металлургической, пищевой и других отраслях промышленности
Стойкие к бензину, керосину и маслам	Эпоксидные, эпокси-каучуковые, полиуретановые, перхлорвиниловые, поливинилбутиральные, фторорганические, фенольные и др.	Не набухают и не разрушаются в керосине, бензине, нефти, минеральных маслах в течение длительного времени; применяются для защиты внутренних поверхностей, цистерн, баков, трубопроводов

Назначение покрытий	Применяемые пленкообразующие	Основные свойства покрытий и области их применения
Термостойкие	Кремнийорганические, поливинилбутиральные, эпоксидные, фторорганические, феноломасляные и др.	Сохраняют защитно-декоративные свойства при нагревании от 200 до 600°С в течение длительного времени; применяются для окраски дымовых труб, нагреваемых частей двигателей, автоклавов, электрических печей и др.
Огнезащитные	Фенолокаучуковые, поливинилхлоридные, фенолоалкидные и др.	Предохраняют от возгорания или замедляют горение древесины, тканей, пластмасс и других горючих материалов; некоторые обладают также теплозащитными свойствами
Терморегулирующие	Полиакрилатные, кремнийорганические	Регулируют температуру поверхностей изделий за счет интенсивного излучения тепла; некоторые покрытия одновременно способны отражать лучистую и тепловую энергию, попадающую на поверхность изделия
Светоотражающие	Полиакрилатные, кремнийорганические, нитроцеллюлозные и др.	Способны отражать до 90–95% солнечной радиации или других источников света, снижают температуру разогрева поверхностей самолетов, рефрижераторов, куполов астрономических установок и т. п.
Светящиеся	Полиакрилатные, домаровая смола	Излучают световую энергию (светятся); применяются в приборостроении, на воздушном и наземном транспорте для повышения видимости

Назначение покрытий	Применяемые пленкообразующие	Основные свойства покрытий и области их применения
Электроизоляционные	Эпоксидные, фенолалкидные, полиуретановые, битумные, фторорганические, кремнийорганические и др.	Отличаются высокими диэлектрическими показателями; применяются для электроизоляции металлических проводов и деталей электромашин, радио- и телевизионной техники и т. д.
Временного действия (удаляемые)	Поливинилхлоридные, полиакрилатные и каучуковые латексы, алкидные, меламиностирольные и др.	Применяются в качестве защитного покрытия временного действия, легко снимаются механическим путем; применяются при хранении различных изделий, а также металлических полуфабрикатов
Термоиндикаторные		При нагревании изменяют цвет, указывая температуру поверхности нагреваемого тела в пределах от 100 до 800 °С; незаменимы для контроля нагрева деталей и узлов машин, когда другие методы контроля неосуществимы
Радиопрозрачные	Полиакрилатные, полиуретановые, фторорганические и др.	Способны пропускать электромагнитную энергию (радиоволны); применяются для окраски радиотехнического оборудования (антенных обтекателей радиолокаторов и др.)
Токопроводящие	Полиакрилатные, кремнийорганические, эпоксидные, алкидные и др.	Проводят электрический ток за счет содержания в краске большого количества токопроводящего наполнителя – технического углерода, порошков серебра, цинка и других металлов
Антистатические	Полиакрилатные, фторорганические и др.	Снимают статическое электричество, препятствуют осадке пыли на поверхностях неметаллических материалов



Назначение покрытий	Применяемые пленкообразующие	Основные свойства покрытий и области их применения
Радиационно-стойкие	Эпоксидные, полиэфирные, каучуковые, фторорганические, перхлорвиниловые и др.	Устойчивы к воздействию радиационного излучения; применяются в качестве защитно-декоративных покрытий в атомной энергетике
Эрозионно-стойкие	Эпоксидные, каучуковые, фенолокаучуковые, полиуретановые, хлорсульфированный полиэтилен, полиимидные и др.	Предохраняют от эрозионно-абразивного износа металлические и неметаллические поверхности различных машин, устройств при температурах от 100 до 350 °С
Антифрикционные	Эпоксидные, фторорганические, хлорсульфированный полиэтилен	Снижают коэффициент трения окрашенных поверхностей
Фунгицидные, бактерицидные	Эпоксидные, перхлорвиниловые, алкидные, нитроцеллюлозные, оловоорганические, масляные и др.	Защищают изделия от воздействия грибков и бактерий в условиях высокой влажности, в речной и морской воде
Типографские	Алкидные, масляные, эпоксидные, акриловые, алкидностирольные и др.	Применяются для индикации шкал различных приборов, для цветной и черной печати и маркировки различных емкостей, цветной печати по бумаге, жести, пластмассе и т. д.
Морозостойкие	Эпоксидные, кремнийорганические, полиакрилатные и др.	Выдерживают температуры до минус 60° – минус 180°С с сохранением основных физико-механических свойств; применяются для окраски машин и механизмов, эксплуатирующихся в арктических и космических условиях

---

Назначение покрытий	Применяемые пленкообразующие	Основные свойства покрытий и области их применения
Декоративные	Алкидные, масляные, нитроцеллюлозные, эпоксидные, полиуретановые, полиакрилатные	Предназначаются для декоративного оформления салонов самолетов, мебели, приборов, машин, предметов бытового обихода и др.
Водостойкие	Эпоксифирные, перхлорвиниловые, поливинилбутиральные и др.	Устойчивы к длительному действию пресной воды; применяются для защиты внутренних поверхностей металлических емкостей и трубопроводов, содержащих воду
Маскировочные	Перхлорвиниловые, эпоксидные, полиакрилатные и др.	Уменьшают видимость окрашенного предмета; применяются для окраски военной техники
Художественные	Маковое, льняное и подсолнечное масла	Отличаются исключительной светопрочностью, яркостью и чистотой цвета

---



ГЛАВА

2

## РОЖДЕНИЕ, ЖИЗНЬ И ГИБЕЛЬ ЛАКОКРАСОЧНОГО ПОКРЫТИЯ

Мы привыкли, что подавляющее большинство предметов, окружающих нас, окрашены. На улице вас привлекают красивые, яркие цвета эмалей, которыми покрыты автомобили, мотоциклы, трамваи, троллейбусы; окрашенные дома, столбы, фонари создают цветовую гамму улицы. Но, к сожалению, не всегда лакокрасочное покрытие выглядит «свежим», ярким и сохраняет свои защитные свойства. Часто можно видеть, как оно потускнело, изменило цвет, а кое-где даже появились пузыри, пленка растрескалась и шелушится.

Что же происходит с лакокрасочным покрытием? Почему в некоторых случаях оно служит годами без разрушения, а в других – разрушается сравнительно быстро? Обычно мы полагаем, что во всем виновато плохое качество лакокрасочного материала, а процесс окраски, т.е. образование покрытия, здесь не при чем; он, как нам кажется, весьма прост и не заслуживает

серьезного внимания. Однако это представление далеко от истины. Процесс образования лакокрасочного покрытия, жизнь покрытия и его гибель, т.е. разрушение,—это цепь взаимосвязанных сложных физико-химических и механических явлений, которые еще не изучены полностью.

Условия эксплуатации лакокрасочных покрытий весьма разнообразны: покрытия на поверхности сельскохозяйственных машин подвергаются действию ядохимикатов, горючих и смазочных веществ, абразивному действию пыли; покрытия на химической аппаратуре — действию кислот, щелочей, органических веществ и агрессивных газов; покрытия на поверхности кораблей — длительному воздействию морской воды, фауны и флоры морей; защитные покрытия на аппаратуре атомных установок — интенсивному действию радиоактивных излучений; покрытия поверхности самолетов подвергаются действию воздушного потока, несущегося со скоростью до 500 м/с, и перепаду температур от  $-60$  до  $+300$  °С. В результате воздействия отдельных факторов или их комплекса лакокрасочные покрытия стареют и со временем разрушаются.

Продление жизни лакокрасочного покрытия — задача огромной важности; при увеличении срока службы лакокрасочного покрытия хотя бы на 25% ежегодная экономия лакокрасочных материалов составила бы несколько сот тысяч тонн при одновременном сокращении ремонтных окрасочных работ, не говоря уже о продолжительности простоя оборудования. Однако решение этой задачи невозможно, пока полностью не изучены причины, вызывающие преждевременное разрушение лакокрасочных покрытий, и не имеются четкие рекомендации по их предотвращению.

Попробуем проследить за процессами, которые протекают при формировании лакокрасочного покрытия и при его старении.

**Формирование покрытия.** Вы берете кисть, окунаете ее в предварительно размешанный лакокрасочный материал, а затем тщательно наносите его на поверхность изделия. Казалось бы, окраска произведена и должно получиться хорошее покры-

тие. Но это не совсем так. С момента, когда лакокрасочный материал нанесен на поверхность, только начинается наиболее ответственный период в жизни лакокрасочной пленки – процесс высыхания, т. е. превращение жидкости в твердое покрытие.

При высыхании лакокрасочного материала требуются специальные условия, зависящие от вида пленкообразующего. Например, при высыхании нитроцеллюлозных материалов недопустимы сквозняки, влажность воздуха должна быть не более 70%, иначе покрытие может побелеть. Если пары растворителя не будут удаляться, то процесс высыхания приостановится, и материалы, высыхающие на открытом воздухе в течение часа, через несколько суток еще будут липкими. Для масляных красок нежелателен прямой солнечный свет, а в темноте они будут высыхать в 2–3 раза медленнее.

Вы покрасили ящик алкидной эмалью изнутри и снаружи и закрыли крышку. На следующий день на внешней поверхности ящика эмаль полностью высохла, а внутри осталась липкой, так как растворитель из пленки не улетучился, а кислорода для окисления пленкообразующего было недостаточно. Открыли крышку, и даже после этого эмаль сохла еще сутки вследствие того, что в ящике было недостаточно света.

Некоторые лакокрасочные материалы быстро высыхают при комнатной температуре, для высыхания других требуется длительное время, а иные вообще не высыхают при комнатной температуре, а если и высыхают, то получается покрытие весьма низкого качества; такое покрытие быстро разрушается при эксплуатации.

Почему же так часто происходит преждевременное разрушение покрытий? Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим подробнее, какие процессы протекают в пленках при их высыхании.

**Нанесите нитроцеллюлозный лак на поверхность и прикоснитесь к нему пальцем: на пальце остается лак. Через 15–25 мин вы опять прикасаетесь к поверхности пальцем – слой уже**

стал вязким и липким. Вы продолжаете наблюдать и замечаете, что пленка постепенно твердеет, причем через несколько часов становится настолько твердой, что при нажатии ногтем не деформируется. Растворитель улетучился, лак затвердел, получилось покрытие. Как это произошло?

На первой стадии высыхания лака происходит испарение с поверхности растворителя. В этом случае скорость испарения зависит только от давления паров растворителя, температуры и влажности окружающего воздуха.

На второй стадии высыхания испарение происходит уже из вязкого вещества – геля, и диффузия молекул растворителя к поверхности пленки затруднена. Последняя стадия испарения – отверждение – протекает еще медленнее, так как молекулы растворителя удерживаются вследствие ассоциации с макромолекулами пленкообразующего.

Большое влияние на скорость испарения растворителей оказывает концентрация их паров над поверхностью окрашенного изделия. Подобно тому как медленно высыхает белье во влажную погоду, так же медленно испаряется растворитель, если его молекулы, перешедшие в газообразное состояние, находятся над поверхностью пленки. Наличие паров влаги в воздухе также замедляет процесс испарения растворителей. Поэтому для ускорения сушки необходимо своевременно удалять продукты испарения с помощью вытяжной вентиляции.

Ускорению процесса испарения растворителей способствует повышенная температура. Значит ли это, что быстросохнущие лакокрасочные материалы можно и полезно сушить при высоких температурах? И да, и нет.

Посмотрим, что получится, если изделие, окрашенное нитроцеллюлозной, акриловой или перхлорвиниловой эмалью, сразу же после нанесения лакокрасочного материала поместить в сушильную камеру при температуре, например, 90–100 °С. Оказывается, что пленка, которая при комнатной температуре сохла 12 ч, теперь высыхает за 30–40 мин. Процесс высыхания ускорился, но пленка получилась неровная, появились «апель-

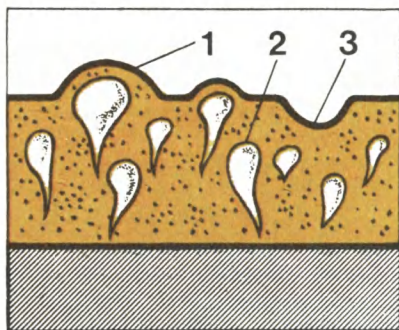


Рис. 2. Дефекты лакокрасочного покрытия в виде бугорков (1), капилляров (2) и кратеров (3)

синовая корка», пузыри, кратеры. Что же произошло с пленкой лакокрасочного покрытия?

При повышенной температуре растворители быстро удаляются из верхнего слоя эмали, и вязкость этого слоя резко увеличивается. Растворитель из нижнего слоя эмали не успевает прориффундировать через образующуюся пленку, раздувает ее, образуются небольшие пузырьки, обычно диаметром 1–2 мм, которые, лопаясь, образуют маленькие кратеры (рис. 2). Пленка к этому моменту уже теряет текучесть, и образовавшиеся кратеры не могут заполниться эмалью. Если же давление паров в пузырьке недостаточно, то пузырек остается в пленке или на ее поверхности.

Одной из причин образования в пленке дефектов является воздух, находящийся в растворителях. При улетучивании растворителя он способствует возникновению пузырьков и даже капилляров, образуемых пузырьками, стремящимися выйти из пленки (см. рис. 2).

Как же избавиться от этих дефектов? Вероятно, надо создать условия, при которых вязкость пленки будет нарастать постепенно и равномерно по всей толщине слоя. Один из путей – введение в состав лакокрасочного материала труднолетучих растворителей, имеющих высокую температуру кипения, например бутилацетата, циклогексанона и др. Регулировать

процесс высыхания также можно, поддерживая над поверхностью пленки определенную концентрацию паров растворителей.

Все перечисленные выше видимые дефекты можно устранить, перекрасив поверхность. Однако в пленке есть и более опасные дефекты, которые невозможно определить визуально. Они возникают при формировании пленки. Вероятно, вы не раз наблюдали, как глинистая почва в жаркую погоду обезвоживается и растрескивается, видели и лакокрасочные покрытия, которые, растрескиваясь, образуют затейливые узоры или даже шелушатся. Причина этих явлений – наличие в пленках внутренних напряжений. Можно с уверенностью сказать, что более половины наблюдаемых разрушений лакокрасочных покрытий происходит под влиянием внутренних напряжений.

В каких же условиях возникают внутренние напряжения в полимерной пленке? Для объяснения этого необходимо вспомнить, что макромолекулы, имеющие линейное строение, в растворе находятся в развернутом виде. После нанесения лакокрасочного материала, например нитроцеллюлозного лака, на твердую подложку вязкость пленки в процессе улетучивания растворителя возрастает, макромолекулы начинают сворачиваться, сжиматься.

Представим себе макромолекулу полимера в виде маленькой пружинки, находящейся в растворе в растянутом состоянии. По мере улетучивания растворителя пружинка постепенно сжимается, но высокая вязкость раствора этому препятствует. Если вязкость будет возрастать медленно, пружинка успеет сжаться, и внутренние напряжения в пленке будут незначительны. Если же вязкость будет возрастать быстро (легколетучие растворители), пружинки-макромолекулы не успеют свернуться до полного высыхания пленки, и в ней возникнут внутренние напряжения. При этом прочность пленки окажется пониженной, могут возникнуть трещины, которые в конце концов приводят к разрушению покрытия.

Описанное явление используют при нанесении специальных декоративных лаков. Создают такие условия, при которых рас-



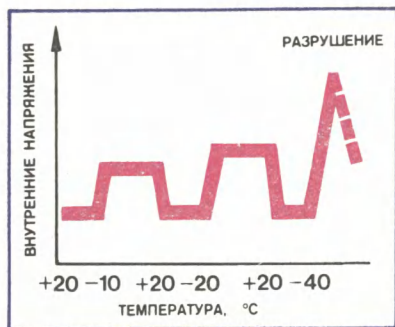


Рис. 3. Изменение внутренних напряжений в лакокрасочной пленке при ее охлаждении.

творитель быстро испаряется, макромолекулы не успевают сворачиваться и возникают большие внутренние напряжения. Пленка растрескивается, на ней возникают затейливые узоры. Это один из немногих случаев, когда технологи сознательно стремятся к тому, чтобы в покрытии появились внутренние напряжения.

Или еще пример — так называемый усадочный нитроцеллюлозный лак, содержащий 8–10% нитрата целлюлозы и 90–92% легколетучих растворителей. Он применяется для пропитки ткани, которую натягивают на оперение легких самолетов и планеров. При нанесении лака на ткань растворители улетучиваются, объем, занимаемый жидкой частью лака, уменьшается, лак делается более вязким, молекулы нитрата целлюлозы сближаются, в результате чего пленка значительно уменьшается в размерах. Усадка при этом достигает 1%, а сила натяжения увеличивается с 400 до 600 Н/м (60 кгс/м).

Может быть и так: пленка цела, на ней нет трещин, но она находится в напряженном состоянии, внутренние напряжения существуют и действуют, и со временем пленка разрушается, причем толчком к этому может послужить, например, резкое охлаждение (рис. 3). Тогда к имеющимся в пленке внутренним

напряжениям добавляются термические напряжения, которые возникают вследствие разности коэффициентов линейного расширения подложки-металла и лакокрасочной пленки. Москвичи, вероятно, помнят, как зимой 1980 г., когда термометр показывал  $-41^{\circ}\text{C}$ , лакокрасочное покрытие на некоторых московских трамваях растрескалось и отслоилось, особенно там, где слои покрытия (шпатлевки) были толстые.

Все сказанное приводит к выводу о необходимости ослабить внутренние напряжения для продления жизни покрытия. Вероятно, надо создать такие условия, в которых макромолекулы смогли бы в процессе формирования пленки вернуться в свое привычное состояние, т.е. свернуться. Для этого необходимо, чтобы растворитель возможно дольше находился в пленке.

Предположим, что в раствор полимера введено вещество (пластификатор), играющее роль смазки, которая дает возможность макромолекуле свободно свернуться. В нитроцеллюлозном лаке такой своеобразной смазкой является дибутилфталат.

Однако роль пластификатора не ограничивается только этим. Линейные макромолекулы, как известно, связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса: чем ближе друг к другу расположены молекулы, тем энергичнее действуют эти силы. В растворе молекулы полимера находятся на значительном расстоянии друг от друга и не испытывают действия этих сил. По мере улетучивания растворителей молекулы сближаются, и тогда эти силы начинают действовать. Пластификатор, находясь между молекулами полимера, ослабляет действие сил Ван-дер-Ваальса и тем самым дает возможность макромолекулам свернуться.

Поскольку пластификаторы представляют собой летучие в условиях формирования лакокрасочного покрытия соединения, то возникает вопрос: что станет с пленкой, если пластификатор улетучится? Нетрудно догадаться: в пленке возникнут внутренние напряжения (рис. 4), она делается хрупкой и начнет разрушаться.



Рис. 4. Влияние содержания пластификатора на внутренние напряжения, возникающие в пленке нитроцеллюлозного лака.

В теплый влажный день (относительная влажность воздуха составляла 85–90%) вы окрасили нитроэмалью свой автомобиль. Все тонкости малярного искусства были учтены, однако пленка эмали получилась матовая, а местами даже с белесоватым оттенком. Что произошло? На этот раз вас подвела высокая влажность.

Дело в том, что при энергичном испарении растворителей с окрашиваемой поверхности отводится значительное количество тепла. Чем быстрее улетучивается растворитель, тем сильнее охлаждается поверхность, с которой он испаряется. Резкое, даже кратковременное охлаждение может вызвать конденсацию влаги из окружающего воздуха на поверхности еще не просохшей пленки. Капли влаги смешиваются на поверхности пленки с еще не испарившимся растворителем и снижают растворимость полимера, т.е. вызывают его коагуляцию в верхнем слое пленки. В результате получается матовая пленка с белесоватым оттенком. Это плохо, но исправимо: достаточно нанести из краскораспылителя слой активного труднолетучего растворителя, верхний, побелевший слой эмали в нем растворится, и пленка снова станет гладкой, блестящей.

Таким образом, условия высыхания покрытий: температура, влажность воздуха, скорость высыхания — влияют на внешний

вид и эксплуатационные свойства пленки. Схема процесса образования обратимых покрытий приведена ниже.

При высыхании необратимых покрытий происходят два процесса: улетучивание растворителей (или расплавление порошка) и химическая реакция – поликонденсация, полимеризация или окисление. Схема процесса образования необратимых лакокрасочных покрытий приведена на с. 52.

Процессы поликонденсации и полимеризации протекают более полно при повышенных температурах.

Не зная этого, автолюбитель решил отремонтировать поврежденное лакокрасочное покрытие на крыле своего автомобиля. Счистил покрытие, обезжирил поверхность и нанес меламиноалкидную эмаль. Эмаль высыхала долго – в течение 2–3 сут, а затем затвердела. По внешнему виду покрытие было хуже заводского, но все же блестело. Прошло полгода, и на перекрашенном крыле стали появляться дефекты – эмаль стала терять глянец, а затем появились и мелкие пузырьки.



Другой пример. Возьмите три металлические пластинки, окрасьте их поливинилбутиральной эмалью, одну просушите при 150°C в течение 3 ч, другую при той же температуре 1 ч, а третью не подвергайте горячей сушке. Все пленки по внешнему виду кажутся одинаковыми. Погрузите их в воду и через некоторое время вы увидите, что покрытие, подвергнутое холодной сушке, покрылось пузырями, пленка сделалась мягкой; покрытие, высушенное при 150°C в течение 1 ч, стало менее твердым; покрытие, высушенное при этой температуре за 3 ч, осталось без изменений.



На вертолетном заводе внутреннюю поверхность алюминиевых труб для подачи керосина к двигателю вертолета покрывали эмалью, которую требовалось сушить при 180 °С. Через несколько часов работы двигателя было обнаружено, что поступление горючего затруднено. Оказалось, что на фильтре, встроенном в трубу для очистки от загрязнений, отложилось много алюминиевой пудры, входящей в состав эмали. Алюминиевая пудра вымывалась из эмали, так как последнюю по недосмотру не просушили при положенной температуре, и процессы формирования пленки не завершились; под действием керосина пленка начала размягчаться, и частицы алюминиевой пудры попали в керосин.

Однако не всегда можно подвергать изделия сушке при высоких температурах. Для таких изделий применяют лакокрасочные материалы, которые отверждаются при комнатной температуре, если в их состав вводят вещества, называемые отвердителями.

Примером таких материалов служат эпоксидно-полиамидные лакокрасочные материалы, отверждающиеся при взаимодействии аминогрупп полиамидной смолы с эпоксидными группами эпоксидной смолы, а также полиуретановые эмали, отверждающиеся при взаимодействии полиизоцианата с полиэфиром. Материалы поставляют в виде двух компонентов – основы и отвердителя, которые смешивают в строго определенных соотношениях непосредственно перед использованием.

Хорошее качество покрытия, его долговечность зависят не только от условий, при которых покрытие получают, но также от того, насколько прочно оно связано с подложкой, т. е. от адгезии.

Множество примеров свидетельствует о том, что плохая адгезия является одной из главных причин разрушения покрытий. Например, недостаточная адгезия является причиной того, что при увлажнении под пленкой появляются пузыри, что при охлаждении покрытие растрескивается и отстает от поверхности, что при ударе по окрашенной пластинке пленка отслаивается.

Какова же природа адгезии? Существует несколько теорий адгезии, наиболее распространенная из которых – молекулярная, или, как ее называют, адсорбционная. Сущность этой теории заключается в следующем. При нанесении раствора полимера на гладкую поверхность он растекается по ней, а затем начинается диффузия больших макромолекул полимера к поверхности подложки; при этом полярные группы молекул или группы, способные образовывать водородные связи, приближаются к соответствующим группам молекул подложки. Когда расстояние между этими молекулами становится меньше 0,5 нм (5 Å), начинают действовать силы Ван-дер-Ваальса, которые и обуславливают необходимую адгезию. Молекулярное взаимодействие возможно только тогда, когда полимер и подложка содержат полярные функциональные группы. Так, покрытия на основе алкидных и эпоксидных материалов, имеющих функциональные группы COOH или OH, отличаются хорошей адгезией к стали, а покрытия на основе перхлорвиниловых и фторопластовых материалов с малой полярностью и не содержащих функциональных групп характеризуются плохой адгезией.

Адсорбционная теория, однако, не объясняет, почему адгезия лакокрасочных покрытий повышается с увеличением шероховатости поверхности. На этот вопрос отвечает механическая теория, согласно которой адгезия обусловлена затеканием раствора полимера в мельчайшие поры поверхности и его заклиниванием там.

Как же происходит сцепление слоев лакокрасочных покрытий между собой? Не зная этого, часто маляры-любители да и специалисты совершают ошибки при нанесении лакокрасочного материала на старое покрытие, в результате чего происходит отслаивание нового покрытия.

В ремонтной мастерской решили перекрасить перхлорвиниловой эмалью автоцистерну, ранее окрашенную нитроцеллюлозной эмалью. Через некоторое время новое покрытие стало отставать «лоскутами» от старого.

Для возникновения адгезии между двумя полимерами необходимы определенные условия. Во-первых, молекулы одного полимера должны диффундировать в другой. Это возможно, если слой старого лакокрасочного покрытия способен растворяться в растворителе, который входит в состав наносимого материала. Кроме того, должна происходить диффузия молекул наносимого материала в подложку. И наконец, в подложке и наносимом материале должны содержаться функциональные группы, способные к химическому взаимодействию друг с другом.

Адгезия между перхлорвиниловой и нитроцеллюлозной эмалью не возникла потому, что нитроцеллюлозная эмаль только набухла, но не растворялась в перхлорвиниловой; кроме того, между ними из-за отсутствия требуемых функциональных групп не происходило химического взаимодействия.

Как же добиться того, чтобы перхлорвиниловая эмаль хорошо сцеплялась с нитроцеллюлозной? Для этого нужно нанести на нитроцеллюлозное покрытие подслоем в виде тонкого слоя лака на основе акрилового сополимера, содержащего активные функциональные группы  $\text{COOH}$ , обеспечивающие адгезию этого лака к пленке нитроцеллюлозной эмали. Затем на лак наносят перхлорвиниловую эмаль, которая растворяет поверхность лака, после чего происходит взаимная диффузия полимеров и образуется прочная адгезионная связь между слоями.

Таким приемом пользуются при окраске тканевых обшивок самолетов, которые вначале покрывают нитроцеллюлозным лаком, затем тонким слоем акрилового лака и окончательно окрашивают перхлорвиниловой эмалью.

Для улучшения адгезии лакокрасочного покрытия к металлу на его поверхности создают оксидные, фосфатные и другие пленки, обладающие хорошими адсорбционными свойствами.

Бывают случаи, когда адгезия отсутствует не только между разнородными материалами, но и между слоями покрытия из одного и того же материала. Это происходит, когда слой старого покрытия становится нерастворимым.



Автомобиль, окрашенный нитроцеллюлозной эмалью, через несколько лет эксплуатации перекрасили той же эмалью. Через полгода новое покрытие начало шелушиться. Почему это произошло? Оказывается, старый слой эмали под действием солнечного света перешел в нерастворимое состояние, его верхний слой только набухал, но не растворялся в растворителях, содержащихся во вновь нанесенной эмали. Поэтому взаимного проникновения пленкообразующих друг в друга не произошло, адгезия была плохая и со временем верхний слой отделился от подложки.

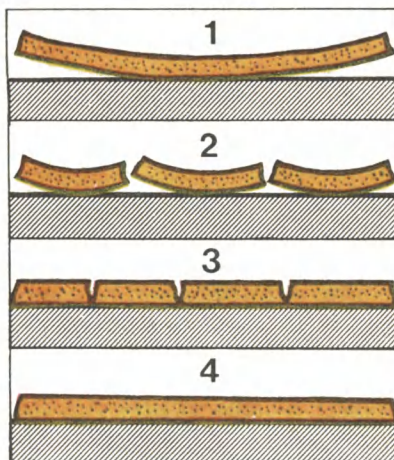
Итак, мы рассмотрели два явления – возникновение внутренних напряжений ( $\sigma_{вн}$ ) и адгезию ( $\sigma_{ад}$ ) пленки лакокрасочного покрытия. Как же они связаны друг с другом и как проявляются в процессе эксплуатации покрытия? Мы знаем, что силы адгезии стремятся удержать пленку на поверхности окрашенного предмета, а внутренние напряжения приводят к ее разрушению. В этих двух конкурирующих процессах важную роль играет прочность пленки  $\sigma_{пр}$ . Присмотритесь к характеру разрушений лакокрасочных покрытий, подвергавшихся воздействию атмосферных факторов. Бывает, что покрытие целиком отделяется от поверхности металла, иногда пленка растрескивается и отделяется от поверхности только на некоторых участках, а иногда растрескивается, но удерживается на поверхности. И конечно, идеальный случай – когда покрытие длительное время остается без изменений.

Рассмотрим некоторые примеры.

Полированная латунная деталь покрыта нитроцеллюлозным лаком. Деталь выглядит очень привлекательно: блестит, лак держится прочно. Проходит время, и вдруг пленка самопроизвольно отделилась от поверхности.

Другой пример. Трактор был окрашен перхлорвиниловой эмалью. Через некоторое время тракторист решил подновить окраску на капоте двигателя и покрыл его нитроцеллюлозным лаком. Первое время все было хорошо. Но вот спустя полгода пленка лака на кромках капота стала задирается, а затем отде-

Рис. 5. Взаимодействие внутренних напряжений, сил адгезии и прочности в пленке лакокрасочного покрытия при старении (пояснения в тексте).



латься от поверхности, как говорят «сниматься чулком». В чем дело? В обоих случаях из-за плохой адгезии нитроцеллюлозного лака к полированной латуни и к перхлорвиниловой эмали внутренние напряжения в пленке нитролака (а они достигают 20–25 МПа) легко оторвали пленку от поверхности, т.е.  $\sigma_{вн} > \sigma_{ад}$ . Однако при этом она не разрушилась, так как ее прочность значительно превышала внутренние напряжения, т.е.  $\sigma_{пр} > \sigma_{ад}$  (рис. 5,1).

Металлическую автоцистерну, окрашенную алкидной эмалью, после длительной эксплуатации перекрасили эмалевой краской, которая предназначалась для окраски изделий, находящихся внутри помещения. Через год эксплуатации в пленке эмали появились трещинки, которые быстро разрастались, затем края их стали задираются, и после очередного дождя пленка мелкими кусочками стала отделяться от слоя старой краски.

В этом случае внутренние напряжения оказались больше прочности пленки ( $\sigma_{вн} > \sigma_{пр}$ ), и они ее разорвали, а затем, пре-

одолеет силы адгезии, оторвали ее от поверхности ( $\sigma_{вн} > \sigma_{ад}$ ; рис. 5,2).

Если бы поверхность старой краски была тщательно зачищена мелкой шкуркой и обезжирена, то картина несколько изменилась бы. Пленка краски растрескалась бы, но не отделилась от поверхности, так как в этом случае адгезия возрастает ( $\sigma_{ад} > \sigma_{вн}$ ; рис. 5,3).

Технологи должны были научиться «управлять» этими тремя показателями:  $\sigma_{пр}$ ,  $\sigma_{вн}$  и  $\sigma_{ад}$ —для того, чтобы создать долговечное покрытие, внешний вид и свойства которого не изменялись бы в течение длительного времени. В таком покрытии адгезия должна быть высокой и превышать внутренние напряжения. Прочность пленки лакокрасочного покрытия также должна превышать внутренние напряжения—именно это обеспечивает сплошность и хорошие декоративные свойства покрытия.

Технологи пришли к выводу, что в одном материале трудно сочетать все необходимые свойства, поэтому обычно наносят дополнительно слой грунтовки (на подготовленную соответствующим образом поверхность), а уже на нее—эмаль, лак или краску. Так, для получения долговечного покрытия стальной кузов автомобиля подвергают фосфатированию, затем грунтуют алкидной грунтовкой и окрашивают меламиноалкидной эмалью. Такое покрытие служит годами, потому что все его слои имеют высокую адгезию друг к другу и к поверхности металла, а внутренние напряжения невелики, т.е.  $\sigma_{ад} > \sigma_{вн}$ , а  $\sigma_{пр} > \sigma_{вн}$  (рис. 5,4).

Долговечность лакокрасочных покрытий в значительной степени зависит от воздействия многих факторов: солнечного света, тепла и холода, влаги и агрессивных веществ, механических нагрузок, бактерий, грибков и др. Под влиянием этих факторов покрытия утрачивают эластичность, снижается их прочность, они растрескиваются, шелушатся и наконец полностью разрушаются.

Вероятно, читателю приходилось испытывать действие солнечных лучей во время пребывания на пляже. После чрезмерно-

го облучения покровный слой кожи обычно разрушается, отмирает и шелушится. А ведь лакокрасочному покрытию приходится изо дня в день принимать такие «солнечные ванны».

Под действием солнечного света, кислорода воздуха и других факторов происходят два процесса: деструкция полимера, при которой длинные линейные макромолекулы разрываются, т.е. распадаются на более короткие, и структурирование (сшивание), т.е. соединение макромолекул поперечными связями. При этом, естественно, такие свойства покрытий, как эластичность, прочность, ухудшаются. Деструкция полимера под влиянием солнечного света ускоряется в присутствии кислорода: происходит фотоокисление полимера. Периодическое увлажнение также значительно ускоряет разрушение пленкообразующего солнечными лучами.

Под действием воды и ветра происходит окончательное разрушение пленки, пигмент освобождается из «окон» связующего, легко вымывается дождем и уносится ветром. Сначала глянцевая, пленка эмали через год делается матовой (мелеет),

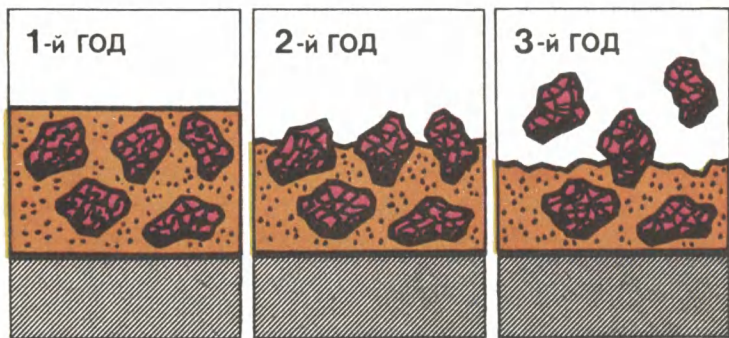


Рис. 6. Разрушение (меление) лакокрасочной пленки:

1-й год – глянцевая пленка; 2-й год – матовая пленка, 3-й год – частицы пигмента выпадают из пленки.

через два года пигмент легко стирается с поверхности, а через три года пленка становится тоньше на 25–30% (рис. 6).

Однако не все пленкообразующие легко разрушаются при атмосферных воздействиях. Например, эмали на основе полиуретанов не мелеют и сохраняют декоративные и защитные свойства в течение семи лет непрерывного пребывания на открытом воздухе.

Можно ли повысить атмосферостойкость уже полученного лакокрасочного покрытия? Да, есть различные способы, и один из них подсказала нам природа. Поверхность яблока покрыта тонким слоем воскообразного вещества, влага не задерживается на его поверхности, бактерии, вызывающие гниение, через него не проникают. Химики создали нечто подобное – так называемую полировочную воду, в состав которой входят воскообразные и моющие вещества и мягкие наполнители. Она удаляет загрязнения, слегка полирует поверхность и, главное, создает на поверхности лакокрасочного покрытия тонкий, всего в несколько микронов слой гидрофобной пленки. Эта пленка способствует защите покрытия от влаги и частично от действия солнечных лучей. Придание гидрофобности поверхности лакокрасочного покрытия – задача очень важная и достаточно сложная.

Природой эта задача решена блестяще. Утка, например, имеет специальную жировую железу, из которой по мере надобности она клювом извлекает жир и размазывает его по перьям, вследствие чего они не намокают.

Ученые разработали ряд составов на основе нефтяных продуктов, кремнийорганических смол и других компонентов – ингибиторов коррозии и поверхностно-активных веществ. Такие составы, нанесенные на поверхность окрашенного изделия, сообщают ей гидрофобность, затрудняют проникновение влаги в пленку покрытия и тем самым улучшают защитные свойства. Например, нанесение гидрофобизирующих смазок на поверхность лакокрасочных покрытий слоем толщиной всего в несколько микронов снижает их влагопроницаемость в 2–4 раза.

Такие смазки особенно эффективны для изделий, длительное время находящихся в воде. Смазки, нанесенные непосредственно на металл, вытесняют с его поверхности адсорбированную влагу и защищают от коррозии.

А что происходит с пленкой лакокрасочного покрытия при нагревании и охлаждении? При нагревании могут протекать химические реакции – полимеризация, поликонденсация, а также термоокислительная деструкция. При охлаждении никаких химических реакций не протекает, но полимер переходит в стеклообразное состояние, т.е. делается хрупким. Хрупкая пленка может легко разрушиться даже при небольшой вибрации, ударах или под действием внутренних напряжений, возникших в пленке в результате разности термических коэффициентов линейного расширения пленки и подложки.

Вот пример, иллюстрирующий сказанное. При окраске подоконника глифталевой эмалью получилась ровная глянцевая поверхность. Зимой окно часто приоткрывали, и морозный воздух, попадающий в комнату, охлаждал определенный участок подоконника. Через три года на глянцевой поверхности эмали в том месте, куда попадал холодный воздух, появились трещинки, покрытие стало шелушиться. На остальной части подоконника покрытие осталось без изменений.

Врагами лакокрасочных покрытий являются также различные бактерии и грибки, а их насчитывается около ста тысяч видов. Развиваются они на поверхности полимерного покрытия при температурах не ниже 10–15 °С и только при высокой влажности воздуха. В результате воздействия микроорганизмов защитные свойства покрытий ухудшаются. Детально механизм разрушения лакокрасочных пленок неизвестен. Предполагается, что в пленках, содержащих растительные масла, плесень разрушает эфирные связи в ди- и триглицеридах с образованием глицерина и жирных кислот с дальнейшим окислением их в альдегиды. Возможно, что грибки и бактерии захватывают углерод из молекул полимера, нарушая его состав.

Опасность представляют не только сами грибки и бактерии, но и продукты их жизнедеятельности. Если эти продукты имеют кислый или щелочной характер, то кроме разрушения покрытия они могут вызвать и коррозию металла. Живут и развиваются бактерии и грибки в самых различных средах: нейтральных, слабокислых и щелочных, они повсюду, их можно найти в молоке, пиве, вине, в почве и даже в ... керосине.

Было замечено, что дуралюминовые листы, из которых изготавливают поддоны керосиновых баков, встроенных в крыло самолета, подвергаются интенсивной коррозии. Это было тем более странно, что поверхность бака изнутри была защищена слоем полисульфидного герметика. Выяснилось, что в керосине развились грибки, которые питались керосином ... и герметиком, в результате чего нарушилась сплошность пленки герметика, и конденсат, который находился на дне керосинового бака, а также продукты жизнедеятельности грибков вызвали интенсивную очаговую сквозную коррозию.

Проблема защиты кесон-баков была решена созданием специальной антикоррозионной грунтовки на основе модифицированной эпоксидной смолы с общей толщиной защитного слоя 80–100 мкм. По сравнению со слоем герметика толщиной 800–1000 мкм новое керосино-грибостойкое покрытие позволило «облегчить» пассажирский лайнер на 200–300 кг.

Другой пример. В приборе имеются окрашенные электроды, которые находятся друг от друга на расстоянии, обеспечивающем их нормальную работу. Споры грибка попали в прибор и при наличии влаги стали разрастаться на поверхности электродов. Расстояние между электродами уменьшилось, в результате чего произошло замыкание.

Разные пленкообразующие по-разному реагируют на бактерии и грибки. Некоторые из них «сдаются без боя», обрастают грибами или разрушаются полностью, так как являются питательным субстратом для них, например пленки лаков и красок, содержащих растительные масла, эфиры целлюлозы и др.

Эпоксидные, полиуретановые, фенолоформальдегидные и некоторые другие обладают высокой стойкостью к действию бактерий и грибков.

Грибостойкость красок можно повысить, вводя в них фунгициды – вещества, содержащие соединения ртути, мышьяка, олова и др. Однако такие краски уже вредны и для людей.

Итак, мы рассказали в этой главе не только о причинах и последствиях разрушения лакокрасочных покрытий, но и о некоторых способах борьбы с ним. Большинство из них сводится либо к повышению механической прочности, а также свето-, влаго- и термостойкости покрытия за счет создания принципиально новых рецептур, синтеза новых пленкообразующих, либо к модификации покрытий путем введения в состав лака или краски небольших количеств веществ, существенно изменяющих их свойства. Этот последний путь представляется, пожалуй, наиболее плодотворным и экономичным. Хотя достижения на этом пути даются нелегко: за ними стоит колоссальный труд ученых и технологов, сотни, может быть тысячи опытов и испытаний.





## ГЛАВА 3

### ВОДА-ВРАГ ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ

Одним из злейших врагов лакокрасочного покрытия являются вода и растворы электролитов (солей, кислот и др.). При их воздействии декоративные, физико-механические и защитные свойства пленки существенно изменяются, причем чистая вода иногда оказывает большее влияние, чем растворы электролитов.

Гидросамолет, окрашенный перхлорвиниловой эмалью по глифталевой грунтовке, длительное время эксплуатировался в морских условиях, причем часто находился «на плаву». Однако лакокрасочное покрытие оставалось без существенных изменений. Затем гидросамолет перелетел на пресноводное озеро, и через несколько дней покрытие на подводной части лодки гидросамолета набухло и покрылось мелкими пузырями.

Другой пример. Металлическая крыша дома была выкрашена масляной краской. Покрытие еще полностью не высохло, когда пошел дождь. Водосточный желоб был засорен, и вода

(заметьте – дождевая, т.е. почти дистиллированная) скопилась у желоба. Через некоторое время в местах, где была вода, пленка набухла, сморщилась и стала мягкой.

Однако бывает и иначе. Лакокрасочное покрытие после пребывания автомобиля под дождем в течение 5–10 сут остается таким же глянцевым и твердым, каким было перед дождем.

Можно привести десятки различных примеров разрушения лакокрасочного покрытия при действии воды или влажного воздуха. В таких случаях говорят, что краска неводостойка. Правильно ли это? В чем причина – в качестве лакокрасочного материала или это вина мастера, который выполнял окрасочные работы? Попробуем разобраться.

Как известно, макромолекулы полимера связаны между собой достаточно прочными химическими связями, а также силами ассоциации (силы Ван-дер-Ваальса), которые значительно слабее химического взаимодействия. В покрытии имеются участки, где силы ассоциации незначительны. На этих участках могут образоваться пустоты между макромолекулами диаметром  $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$  см. Кроме того, в лакокрасочном покрытии есть капилляры диаметром  $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$  см, которые образуются в процессе его формирования при испарении растворителей. Сюда-то и проникают молекулы воды и начинают свою разрушительную деятельность.

Наряду с этим вследствие теплового движения цепей макромолекул между ними возникают зазоры, куда проникают молекулы воды или электролита. При повышенных температурах частота тепловых движений возрастает, соответственно возрастает и скорость диффузии влаги через пленку. Поэтому во влажных тропических условиях любое лакокрасочное покрытие набухает, и через него влага скорее проникает к поверхности окрашенного предмета.

При контакте с влагой происходят, по существу, два процесса – набухание покрытия, при котором молекулы полимера, а также пигментов абсорбируют молекулы воды, и проникновение через него влаги. Так, если свободные пленки из олифы,

эпоксидной смолы, а также из акриловой смолы с добавкой 30% цинкового крона (гигроскопичный пигмент) опустить в дистиллированную воду, определив предварительно их массу, то, взвесив пленки после пребывания в воде, мы увидим, что пленка олифы поглощает до 100% воды (от собственной массы), а эпоксидная пленка – всего 2%. Если пленку олифы просушить при 200 °С, то количество поглощенной воды уменьшится примерно в 10 раз. Пленка из акриловой смолы, содержащая цинковый крон, поглощает в 2 раза больше воды, чем пленка без крона.

При набухании свободной пленки увеличиваются ее длина, ширина и толщина. Но так как пленка лакокрасочного покрытия закреплена на поверхности подложки, то увеличивается только ее толщина (рис. 7). Молекулы воды, проникая в тело пленки, «раздвигают» макромолекулы пленкообразующего. При этом уменьшается твердость пленки, снижается ее прочность, ухудшается адгезия, а эластичность в некоторых случаях повышается, так как молекулы воды, ослабляя межмолекулярные связи, выполняют функцию пластификатора. На рис. 8 приведены типичные случаи разрушения лакокрасочной пленки в результате действия влаги.

Ухудшение адгезии при увлажнении приносит много огорчений. На улице осталась детская коляска, ночью шел теплый дождь, а наутро, когда коляску вносили в дом, случайно задели твердым предметом, и лакокрасочное покрытие отслоилось.

Наверно, вы не видели, как на поверхности лакокрасочного покрытия после дождя, особенно при теплой погоде, остаются белесые пятна. Иногда они пропадают после высыхания покрытия, а иногда остаются.

Некоторые автолюбители, стараясь предохранить поверхность лакокрасочного покрытия машины от атмосферных воздействий, закрывают ее брезентом. От влияния солнечных лучей это защищает, но если пройдет дождь, то мокрый брезент будет действовать как влажный компресс и увеличивать продолжительность действия влаги.

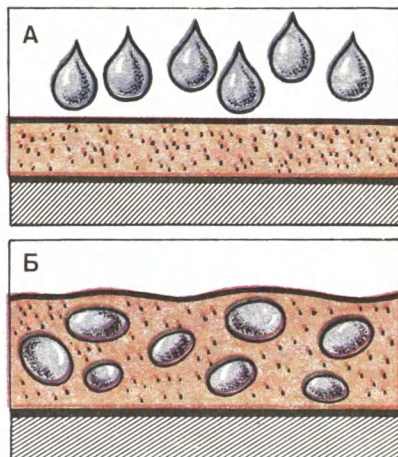


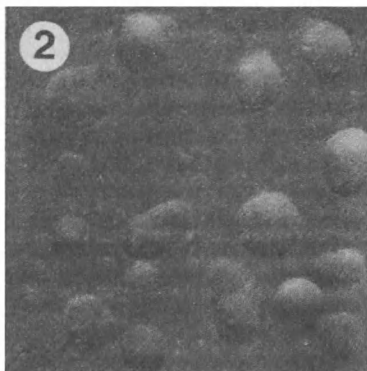
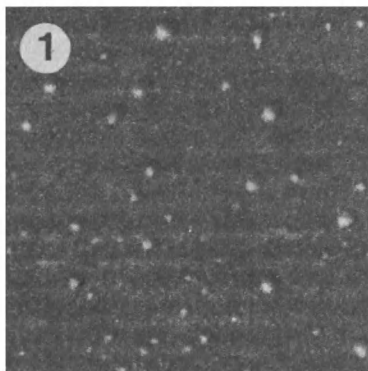
Рис. 7. Толщина лакокрасочной пленки до (А) и после (Б) увлажнения.

Чем дольше пленка находится в контакте с влагой, тем глубже молекулы воды проникают в нее и тем медленнее удаляются. Так, вода, поглощенная пленкой алкидной эмали в течение одних суток, испаряется из нее (при 40–50%-ной влажности окружающего воздуха) только через 5–8 сут.

Однако, если даже влага полностью испарится из покрытия, пленка останется рыхлой, делается белесоватой, матовой. Вот почему не рекомендуется перекрашивать изделия вскоре после их увлажнения.

Описанные явления имеют чисто физический характер. Но влага может способствовать и разрушению пленки в результате химической реакции – омыления пленкообразующего, приводящего к ухудшению физико-механических свойств пленки.

Мы рассмотрели первую стадию взаимодействия полимерного покрытия с водой – его набухание. На этой стадии происходит сорбция молекул воды пленкой, при этом увеличивается ее объем, и она деформируется. Вторая стадия – это проникновение воды через пленку к поверхности подложки. При



этом происходит десорбция молекул воды с противоположной стороны пленки, и поверхность окрашенного предмета увлажняется. В результате расклинивающего действия молекул воды нарушается адгезионная связь между покрытием и подложкой.

Какие же силы заставляют влагу проникать под пленку и отрывать ее от поверхности металла или другого окрашенного материала? Важную роль в этом играет распространенное в природе явление осмоса, т.е. самопроизвольный переход растворителя (в данном случае воды) в раствор с большей концентрацией через полупроницаемую мембрану (полупроницаемой она называется потому, что не пропускает или почти не пропускает растворенных в воде веществ).

Лакокрасочная пленка тоже является полупроницаемой мембраной. Вода, проникая в пленку, частично растворяет некоторые соли-примеси в пигментах (а иногда и сами пигменты) или низкомолекулярные фракции полимера, и таким образом в пленке и под ней образуются растворы этих веществ.

Теперь можно понять, почему лакокрасочное покрытие на днище гидросамолета, успешно эксплуатировавшегося в морских условиях, при работе на пресноводном озере покрылось пузырями.



Рис. 8. Разрушение лакокрасочного покрытия в результате воздействия влаги:

1 – пузыри, 2 – вспучивание, 3 – набухание, сморщивание

Если читатель счел наши рассуждения и доказательства чересчур теоретическими, напомним, что о силе осмотического давления каждый, кому приходилось плавать и нырять в реках, и на море, мог убедиться на собственном опыте. Вспомните – нырять с открытыми глазами в речной воде очень больно, а в морской открывать глаза под водой можно, не испытывая почти никаких болезненных ощущений. Почему такая большая разница. «Виноват» опять осмос. Концентрация солей в речной воде очень невелика, а потому через слизистую оболочку (полупроницаемую мембрану) глаза соли из жидкости, заполняющей глазное яблоко, начинают диффундировать наружу – мы ощущаем резь в глазах. В морской воде различия в концентрациях по обе стороны от слизистой глаза весьма невелики, а осмос почти не происходит.

Так как вода проникает, а растворенные вещества почти не проникают сквозь пленку, то в пленке и под ней создается избыточное давление (осмотическое), превышающее атмосферное в десятки раз. Это приводит к тому, что в пленке образуются пузыри. Если же осмотическое давление превышает силы адгезии, то пленка отрывается от окрашенной поверхности.

Скорость перемещения влаги через пленку прямо пропорциональна разности концентраций раствора по обеим сторо-

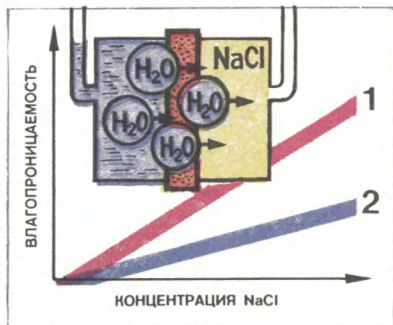


Рис. 9. Схема ячейки для определения осмотического перемещения воды через акриловую (1) и перхлорвиниловую (2) лакокрасочные пленки.

нам пленки. Процесс перемещения влаги через пленку прекратится, когда разность концентраций станет равной нулю.

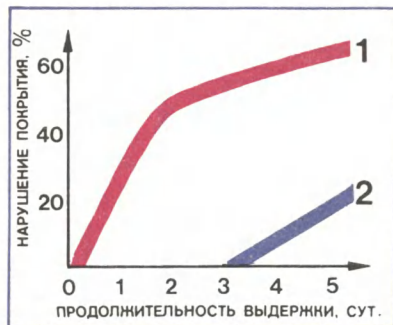
Поместим в специальную ячейку пленки из акрилового сополимера и из перхлорвинилового сополимера. С одной стороны пленки нальем дистиллированную воду, а с другой – раствор хлорида натрия (рис. 9). Поскольку молекулы воды в десятки раз быстрее проходят через пленку полимера, чем ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , то вода будет интенсивно проникать сквозь пленку в ту часть ячейки, где находится раствор хлорида натрия, но только до момента, когда концентрации растворов по обеим сторонам пленки выравняются. Надо добавить, что через пленки, в которых макромолекулы полимера упакованы плотно (перхлорвиниловая), перемещение влаги происходит значительно медленнее, чем через акриловые, нитроцеллюлозные и др.

Рассмотрим некоторые примеры разрушения лакокрасочных покрытий под влиянием влаги.

Стальные детали перед окраской для улучшения адгезии подвергли гидропескоструйной обработке, затем для предотвращения коррозии обработали раствором соды. После высыхания детали загрунтовали и окрасили. В процессе эксплуатации детали подверглись увлажнению, и покрытие покрылось

Рис. 10. Нарушение покрытия на основе акриловой эмали при увлажнении:

1 – на пластинках, обработанных карбонатом натрия (растворимая соль);  
2 – на необработанных пластинках



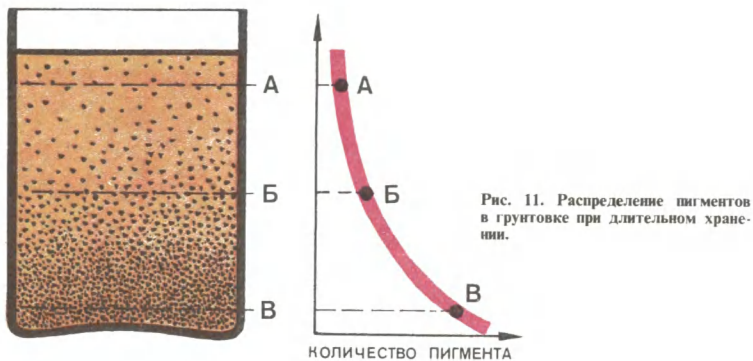
мелкими пузырями. На не обработанных содой деталях дефектов не наблюдалось.

Другой пример. При испытании деталей с лакокрасочным покрытием во влажной тропической камере (относительная влажность 98%, температура 40 °С) покрытие на некоторых деталях покрылось пузырями, остальные были без дефектов. Все детали были окрашены одними и теми же лакокрасочными материалами и в одинаковых условиях.

Что же вызвало разрушение покрытия в рассмотренных примерах? Очевидно, в первом случае на поверхности металла под покрытием остался растворимый в воде карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (сода). Влага проникла через покрытие и растворила его. Дальнейшее проникновение влаги уже происходило под действием разности концентраций раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  под покрытием и на его внешней поверхности.

Проверим наше предположение. Возьмем две стальные пластинки, одну из них смочим 1%-ным раствором карбоната натрия и просушим ее. На обе пластинки нанесем акриловую эмаль. Опустим пластинки в воду и понаблюдаем за покрытием. Через несколько часов на первой пластинке покрытие покрылось пузырями, а на второй – пузыри появились только через 3 сут (рис. 10).





Итак, мы видим, как важно тщательно подготавливать поверхность перед окраской, полностью удалять с нее следы пыли, грязи, жировых и других загрязнений, растворимых в воде.

А что же произошло во втором случае? Ведь покрытия на всех деталях были получены в одинаковых условиях. Анализ состава грунтовочного покрытия, снятого с деталей, на которых появились дефекты, показал, что содержание в нем хроматного пигмента в 2,5 раза больше нормы. Наличие избытка частично растворимого в воде хроматного пигмента привело к тому, что грунтовочное покрытие набухло, влага проникла в пленку, образовался раствор цинкового крона, а дальше происходило осмотическое перемещение влаги.

Осталось, однако, непонятным, почему при использовании грунтовки, взятой из одной емкости, были получены столь различные покрытия. Оказалось, что грунтовка не была хорошо перемешана. На дно осел пигмент (рис. 11), и при нанесении грунтовки, взятой со дна, получилось покрытие низкого качества.

Необходимость тщательного размешивания пигмента иллюстрирует следующий пример. Возьмем три пробы грунтовки: одну из верхней части емкости, вторую – со дна, затем тща-

тельно перемешаем содержимое бидона и возьмем третью пробу. Отобранными пробами грунтовки окрасим стальные пластинки и проверим, набухают ли полученные покрытия в воде. Степень набухания покрытия, полученного нанесением второй пробы, была в 15 раз больше по сравнению с покрытием, полученным нанесением третьей пробы. Пленка, полученная из первой пробы, набухла меньше других, но ее укривость была недостаточной из-за малого содержания пигмента.

Или еще пример. На покрытии кузова автофургона во влажную погоду появились пузыри. Они были расположены по сварному шву, выполненному газопламенным способом. На стальной поверхности покрытие оставалось без изменений. Выяснилось, что стальные листы были профосфатированы, затем их сварили, а сварной шов зачистили абразивом. Таким образом, на участке сварного шва фосфатной пленки не было, что и послужило причиной ухудшения адгезии, в результате чего именно на этих местах под лакокрасочным покрытием образовались пузыри.

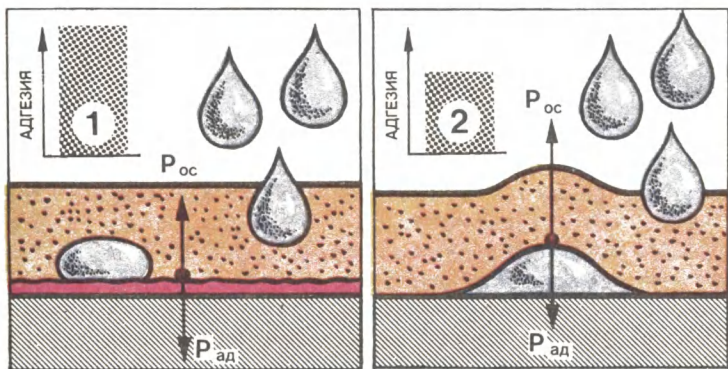


Рис. 12. Влияние увлажнения на адгезию лакокрасочной пленки к фосфатированной (1) и нефосфатированной (2) поверхности.

Мы уже говорили о том, что осмотическое давление стремится оторвать лакокрасочную пленку от окрашенной поверхности. Измерить давление электролита под пленкой трудно, поэтому попытаемся определить связь между адгезией и разрушением покрытия при увлажнении косвенным путем.

Возьмем стальную пластинку, одна половина которой фосфатирована, а другая – нет. Окрасим пластинку алкидной эмалью и опустим в воду. Через несколько суток на тех участках покрытия, под которыми не было фосфатной пленки, появились пузыри, а остальная часть покрытия осталась без изменения. Если мы измерим адгезию на обоих участках, то увидим, что до увлажнения адгезия отличная, а после увлажнения на фосфатированной поверхности адгезия хорошая, на нефосфатированной – плохая. Теперь посмотрим на рис. 12. Пузыри образовались там, где осмотическое давление электролита  $P_{ос}$  больше сил адгезии  $P_{ад}$ , т.е. на участке без фосфатной пленки. На участке с фосфатной пленкой нарушений покрытия нет, так как  $P_{ад} > P_{ос}$ .

Таким образом, появление в покрытии подобных дефектов – следствие уменьшения адгезии покрытия к подложке под действием давления раствора электролита. Для увеличения адгезии на поверхности оксидных, фосфатных и прочих пористых пленок, а также на поверхности металла создают шероховатость.

В любой эмали, краске, грунтовке, шпатлевке содержится пигмент, который влияет на свойства пленки, в частности на ее влагопроницаемость. Существует оптимальная концентрация каждого пигмента в пленкообразующем, при которой обеспечиваются наилучшие свойства лакокрасочной пленки. Так, при введении в глифталевый лак железного сурика в малых количествах влагопроницаемость снижается, при дальнейшем увеличении содержания пигмента она увеличивается. Алюминиевая пудра, добавленная даже в значительных количествах, способствует уменьшению влагопроницаемости. Почему это происходит?

Частицы пигмента занимают определенный объем в пленке, соответственно объем пленкообразующего в пленке уменьшается, а так как через частицы пигмента вода не проникает, то влагопроницаемость снижается. Казалось бы, чем больше пигмента ввести в лакокрасочный материал, тем меньше будет влагопроницаемость покрытия. Однако это не так. Наступает момент, когда пленкообразующего не хватает для смачивания поверхности всех частиц пигмента, в результате на границе пигмент–пленкообразующее образуются поры, через которые молекулы воды легко проникают внутрь пленки.

Форма частиц пигмента существенно влияет на влагопроницаемость. Частицы алюминиевой пудры, которые имеют форму мелких чешуек, располагаясь в основном параллельно окрашенной поверхности в пленке лака, препятствуют диффузии влаги. Так, при добавлении в лак 10–15% алюминиевой пудры влагопроницаемость пленки снижается в 1,5–2 раза. Гигроскопичные пигменты, такие, как охра, хроматы цинка и стронция, способствуют поглощению влаги; при этом лакокрасочное покрытие увеличивается в объеме, нарушается его монолитность, появляются трещины, и, следовательно, облегчается диффузия влаги.

Итак, правильный выбор пигмента и его содержание в лакокрасочном материале очень важны для получения покрытия с хорошими защитными свойствами.



ГЛАВА

# 4

## ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ УКРОЩАЮТ КОРРОЗИЮ

Коррозия металлов наносит непоправимый вред: она не только ухудшает внешний вид и снижает прочность конструкций, но и приводит к физическому уничтожению металла. Мировая добыча стали ежегодно составляет миллионы тонн, из них в результате коррозии, как мы уже говорили, теряется около 10%. И это несмотря на многочисленные способы защиты от коррозии: применение гальванических покрытий, ингибиторов коррозии для защиты металлов в агрессивных жидкостях, различных защитных смазок, металлизации, электрохимической катодной защиты и, наконец, лакокрасочных покрытий.

На лакокрасочные покрытия ложится главная ответственность за защиту от коррозии, так как ими защищают более 80% поверхностей всех металлических изделий, начиная от детских игрушек и кончая огромными океанскими лайнерами. Ес-

ли бы поверхность металлов перестали защищать от коррозии, то потери металлов в результате коррозии опережали бы их производство.

В коксохимической промышленности башни тушения без защитных покрытий быстро корродируют: стальные – со скоростью 0,48 мм в год, чугунные – 0,22 мм в год. Если не применять защитного покрытия, прочность стальной обшивки толщиной 5 мм через несколько лет значительно снизится, а через 10 лет обшивка просто перестанет существовать.

В производстве технического углерода отходящие газы, содержащие  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $CS_2$ ,  $CO_2$  и  $CO$ , при относительной влажности около 45% и температуре 280 °С интенсивно разрушают стальные выхлопные трубы, бункера и другие сооружения.

Газ, который приходит к вам в квартиры по трубам из далекой Тюмени, хотя его и очищают от сернистых соединений, все же обладает высокой коррозионной активностью и разрушает стенки труб и газгольдеров, в которых он хранится.

Даже в цехах, в которых производят пищевые продукты: мороженое, пиво, вино, сахар, дрожжи, фруктовые соки и др. – стальные чаны, трубопроводы, насосы и фильтры подвергаются коррозионному воздействию агрессивных веществ.

Издавна было известно, что лакокрасочные материалы могут служить защитой от коррозии. Еще Плиний старший (в 23–79 годах н.э.) описывал применение битума, свинцовых белил и гипса для защиты шляпок гвоздей. С тех пор прошло около двух тысяч лет, и лакокрасочные покрытия заняли доминирующее положение в защите металлов от коррозии. Однако без знания механизма коррозии невозможно создать достаточно эффективное антикоррозионное покрытие.

Коррозия может быть химической и электрохимической. Типичный пример химической коррозии – окисление металла при нагревании, например при горячей штамповке, ковке, термической обработке и т. п. Электрохимическая коррозия протекает только в средах, проводящих электролитический ток, про-

ще говоря, в водных растворах солей, кислот, щелочей. Процесс в этом случае происходит потому, что на поверхности металла всегда находятся участки, различающиеся по электрохимической активности, так называемые анодные и катодные. Катодными участками могут служить карбиды железа и другие примеси (углерод, сера и т.п.), которые всегда присутствуют в стали и чугуне, анодными – само железо. Когда на поверхности металла образуется жидкостная пленка, например в результате конденсации влаги из воздуха, в которой тотчас растворяется двуокись углерода из того же воздуха, то между этими участками возникает электрический ток. Медленнее протекает коррозия в чистой воде.

Существует несколько теорий, объясняющих сущность коррозии металлов в водных средах. Общепризнанной является электрохимическая теория, согласно которой коррозионный процесс разделяется на два самостоятельных и одновременно протекающих на поверхности металла процесса (рис. 13):

анодный процесс – переход металла в раствор в виде гидратированных ионов;

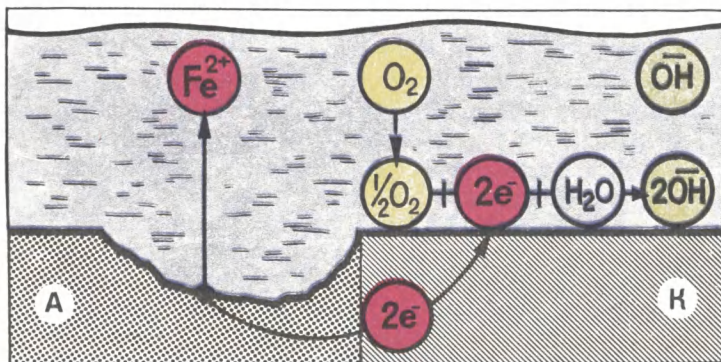


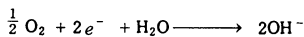
Рис. 13. Схема коррозии стали в среде нейтрального электролита (А – анодный участок, К – катодный).

катодный процесс – разрядка электронов на катоде (деполяризация) и образование атомарного водорода или гидроксида металла.

При коррозии стали в нейтральной среде на анодных участках в раствор переходят гидратированные двухзарядные катионы железа:



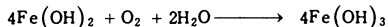
На катодных участках происходит восстановление растворенного в электролите кислорода с образованием гидроксил-ионов:



Катионы  $\text{Fe}^{2+}$  с анионами  $\text{OH}^-$  образуют вторичный продукт коррозии – гидроксид железа  $\text{Fe}(\text{OH})_2$



Гидроксид железа  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  окисляется растворенным кислородом до труднорастворимого гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  бурого цвета, который осаждается на поверхности стали:



Образующаяся в результате всем известная ржавчина представляет собой смесь гидратированных оксидов железа переменного состава. Вследствие неравномерного протекания процесса на различных участках поверхности металл разрушается также неравномерно.

Электрохимическая коррозия бывает разных видов:

атмосферная, которая протекает в естественных условиях (такому виду коррозии подвергаются стальная кровля, опоры линий электропередач и др.);



в электролитах, которой подвергаются изделия, находящиеся в воде (гидротехнические сооружения, подводная часть судов и др.);

грунтовая, которой подвергаются металлы, находящиеся в почве (газопроводы, шахты метро и др.);

структурная, которая обуславливается неоднородностью структуры металла (местная деформация, участки газопламенной сварки и др.);

контактная, которая возникает в случае контакта двух металлов, имеющих различные электродные потенциалы (стальные заклепки в алюминиевом сплаве и др.).

Казалось бы, чтобы защитить металлы от коррозии, надо применить влагонепроницаемые покрытия, однако при исследовании влагонепроницаемости огромного числа покрытий выяснилось, что молекулы воды рано или поздно пробиваются через лабиринт макромолекул полимера и достигают подложки. Даже фторсодержащие и эпоксидные полимеры, отличающиеся влагозащитными свойствами, пропускают влагу. Ниже показано, сколько влаги (в мг/см<sup>2</sup>) проникает за 10 сут через лаковые пленки на основе различных пленкообразующих:

Фторсодержащий полимер . . . . .	3	Полиуретан . . . . .	20
Эпоксидная смола . . . . .	7	Пентафталева смола	
Перхлорвиниловая смола . . . . .	12	горячей сушки . . . . .	32
		холодной сушки . . . . .	47
		Нитрат целлюлозы . . . . .	90

Не зная того, что влага проникает даже через самые плотные пленки, стальные трубы покрывали горячим битумом и закладывали в почву. Уже через несколько лет под слоем битума обнаруживались следы коррозии.

Стальные перила балкона были окрашены масляной краской в белый цвет. Через год на поверхности появились ржавые пятна, а через два года краска полностью отслоилась и вся поверхность металла под ней была покрыта ржавчиной.

Из этих примеров видно, что защитой металла от коррозии лакокрасочными покрытиями можно только отдалить начало

коррозионного процесса, но не предотвратить его. Необходимо было найти способ защиты, основанный на снижении электрохимической активности металла.

Еще в старину в качестве пигмента в масляных красках, предназначенных для защиты стали, применяли свинцовый сурик. Исследуя такие покрытия современными методами, ученые нашли, что свинцовый сурик взаимодействует с поверхностью металла и образует оксидную пленку, которая снижает коррозионную активность поверхности, т.е. пассивирует ее. Аналогично действуют хроматные пигменты, также способные замедлять коррозию стали, алюминиевых и магниевых сплавов и других металлов. Объясняется это тем, что хромовокислые соли, например хромовокислый стронций, барий, цинк, растворяясь в воде, диссоциируют с образованием ионов  $\text{CrO}_4^{2+}$ , которые, будучи сильными окислителями, взаимодействуют с поверхностью металла и пассивируют ее.

Посмотрим, что происходит с хроматным пигментом в пленке грунтовки при действии электролита. Как только электролит попадает в пленку, хроматный пигмент начинает набухать и частично растворяться. Таким образом, к поверхности металла подойдет уже не чистый электролит, а электролит, содержащий растворенный хромат (рис. 14). Когда электролит достигает поверхности металла, создаются условия для развития коррозионного процесса. В морской воде коррозия протекает особенно интенсивно, так как содержащиеся в ней ионы разрушают оксидную пленку на поверхности металла, что влечет за собой снижение электродного потенциала металла. Если в грунтовке есть пассивирующие пигменты, картина меняется. Ионы  $\text{CrO}_4^{2+}$  противодействуют этим «агрессивным» ионам, и кто победит в этой борьбе, зависит от концентрации тех и других ионов.

Казалось бы, чем больше хромата в грунтовке, тем сильнее эффект пассивации. Думая именно так, начинающий технолог решил улучшить защитные свойства хроматной грунтовки и добавил в нее значительное количество цинкового хрома,

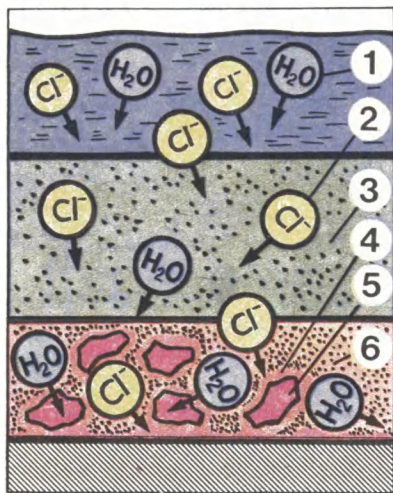


Рис. 14. Антикоррозионное лакокрасочное покрытие, состоящее из хроматной грунтовки и эмали:

1 – молекулы воды, 2 – ионы хлора, 3 – пленка эмали, 4 – раствор хроматного пигмента, 5 – частицы хроматного пигмента, 6 – пленка хроматной грунтовки

тщательно перемешал и загрунтовал поверхность алюминиевой лодки, а сверху окрасил ее эмалью. Через полгода эксплуатации в морской воде лакокрасочное покрытие вспучилось и под ним обнаружили следы коррозии.

Технолог не учел, что цинковый крон – гигроскопичный пигмент. Пленка грунтовки сильно набухла, стала рыхлой, что привело к уменьшению ее адгезии. Все это создало благоприятные условия для коррозии металла, а число ионов хлора, проникших под пленку грунтовки, было так велико, что даже при увеличенном содержании цинкового крона не были созданы условия для защиты металла.

Ученые совместно с технологами установили, что содержание пассивирующего пигмента должно быть строго определенным – в пределах 15–20% от массы пленкообразующего.

Находясь на поверхности металла, пленка грунтовки как бы разобщает его анодные и катодные участки, создавая между ними барьер. Однако как только уменьшается адгезия пленки

к поверхности металла, пленка отделяется от его поверхности, туда сразу же проникает электролит и начинает развиваться коррозионный процесс.

При перечислении различных видов коррозии мы упомянули о контактной коррозии, происходящей при контакте двух металлов в среде электролита. Тот из металлов, который имеет меньший электродный потенциал, в результате коррозии разрушается. Это явление ученые использовали при создании протекторных грунтовок, в состав которых вводят металлический порошок, обладающий меньшим электродным потенциалом, чем окрашиваемый металл. Порошок, являясь анодом по отношению к металлу, разрушается, тем самым защищая металл. Одновременно продукты коррозии пигмента уплотняют пленку грунтовки. Такие грунтовки на основе эпоксидных, алкидностирольных и других смол, содержащие до 95% (масс.) порошка цинка, отлично защищают сталь в атмосферных условиях, особенно при повышенной влажности. Эти грунтовки сверху покрывают влагонепроницаемыми эмалями. При образовании царапины на лакокрасочном покрытии и обнажении металла частицы металлического цинка оказывают защитное действие, т.е. выполняют функцию протектора. Однако, если заменить цинковый порошок бронзовым, эффект получится обратный. Защищаемый металл будет разрушаться, а слой грунтовки останется целым.

Тонкий стальной стержень был окрашен грунтовкой, в которую по ошибке вместо цинкового порошка был добавлен бронзовый порошок. Деталь находилась длительное время в морской воде. Когда ее извлекли из воды и слегка сжали, она рассыпалась в порошок, а лакокрасочное покрытие отделилось в виде плотной корки.

Металлический порошок можно напылить непосредственно на поверхность стали. Для этого алюминиевую проволоку расплавляют в специальном аппарате и в виде мелких капелек напыляют на поверхность стали, которую предварительно подвергают пескоструйной обработке. Затем наносят слой хромат-

ной грунтовки и поверх него два-три слоя влагозащитной атмосферостойкой эмали. Хотя технология нанесения таких покрытий довольно сложна, они надежно защищают металлы при эксплуатации в атмосферных условиях в течение 15 лет.

При образовании на поверхности стали фосфатных соединений адгезия и антикоррозионное действие лакокрасочного покрытия усиливаются. Однако не каждое изделие можно фосфатировать в ванне, поэтому была создана специальная фосфатирующая, или, как ее называют, протравная грунтовка. Она выполняет две функции: фосфатирует сталь, находясь в жидком состоянии, и пассивирует ее при наличии электролита, когда уже образовалось покрытие. В качестве пленкообразующего в такой грунтовке чаще всего используют поливинилбутираль – полимер, содержащий гидроксильные группы, иногда применяют фенольные, эпоксидные и другие смолы, а в качестве пассивирующего пигмента – цинковый крон. Перед употреблением в грунтовку вводят спиртовой раствор ортофосфорной кислоты.

По защитным свойствам пленка, полученная при нанесении протравной грунтовки, несколько уступает фосфатной, полученной в ванне фосфатирования, но она незаменима в тех случаях, когда необходимо окрасить, например, стальные детали в уже собранной конструкции, так как для высыхания протравной грунтовки не требуется горячая сушка.

Ниже приведена атмосферостойкость (в годах) различных покрытий на стальных изделиях:

Металлизированное лакокрасочное покрытие . . . . .	14
Покрытие с протекторным эпоксидно-цинковым грунтом . . . . .	7
Покрытие с пассивирующим или фосфатирующим грунтом . . . . .	4,5
Покрытие без грунта . . . . .	1

Следует иметь в виду, что применение грунтовочных покрытий не исключает тщательной подготовки поверхности металла. На поверхности металлических изделий всегда есть окалина, ржавчина, следы масла, паяльных флюсов и другие за-

грязнения, которые способствуют ухудшению защитных свойств лакокрасочных покрытий. Поэтому подготовка поверхности перед окраской – исключительно важная стадия в процессе создания долговечного покрытия.

Необходимо было окрасить стиральный бак после обработки его в слесарной мастерской. Маляры протерли поверхность бака тряпками, смоченными бензином, просушили и окрасили. Через некоторое время на одной из сторон бака покрытие вспучилось и частично отстало от металла. На остальной поверхности существенных изменений не произошло. Стали искать причину плохой адгезии покрытия. Выяснилось, что ту сторону бака, на которой отстало покрытие, обезжировали, когда бензин уже был загрязнен минеральным маслом. После улетучивания бензина на поверхности металла осталась тончайшая пленка масла, которая препятствовала смачиванию грунтовкой поверхности бака, в результате чего между ними не было достаточной адгезии. Напомним, что для возникновения адгезионного контакта молекулы полимера должны приблизиться к поверхности металла ближе, чем на 0,5 нм. Вероятно, в описываемом случае слой минерального масла препятствовал этому сближению.

Из рис. 15 видно, что там, где поверхность стали была хорошо обезжирена, лакокрасочное покрытие после длительного увлажнения осталось без изменения. Там, где на поверхности остались следы масла, появились пузыри.

Современные методы подготовки поверхности металла под окраску обеспечивают прежде всего снижение электрохимической активности поверхности металла, т. е. повышение его коррозионной стойкости. Достигается это созданием на поверхности металла тонких (от 1 до 20 мкм) пленок оксидов металла, фосфатов или хроматов. Оксидные пленки имеют развитую поверхность, пористы; это резко повышает адгезию лакокрасочных пленок вследствие затекания пленкообразующего в микро- и макропоры и шероховатости.

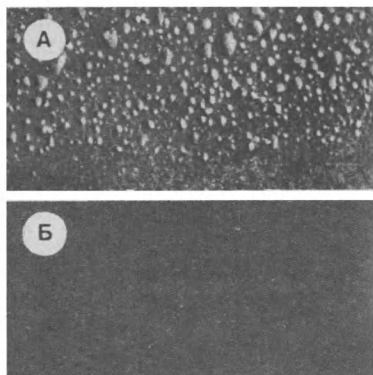


Рис. 15. Влияние качества обезжиривания поверхности стали на влагостойкость лакокрасочного покрытия (А – не обезжирена, Б – обезжирена).

Для создания шероховатости поверхность обычно подвергают пескоструйной и гидropескоструйной обработке. Гидропескоструйная обработка более безвредна, но при ее применении получается «мягкий» рельеф поверхности. Детали после гидropескоструйной обработки должны быть тщательно высушены. Грунтовать поверхность необходимо не позднее чем через 8 ч после обработки с тем, чтобы металл не успел покрыться слоем ржавчины.

Ржавчину можно видеть на любом стальном изделии, если оно не защищено от влияния внешней среды. Стальной прокат, трубы, прутки, листы, профили при хранении и транспортировании покрываются бурым налетом ржавчины, который не так легко удалить. Ржавчина, образовавшаяся под действием влажного воздуха, как уже было сказано выше, состоит из оксидов железа различного состава:  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и др. Обычно в пленке ржавчины находится также адсорбционно-связанная вода, которая со временем высвобождается и активизирует коррозию металла под пленкой лакокрасочного покрытия. В сельской местности, где воздух чище, образование ржавчины происходит медленнее, в приморских районах – быстрее, а в промышленных – очень быстро (рис. 16). В составе ржавчины, которая образуется на изделиях, эксплуатирующихся в атмос-

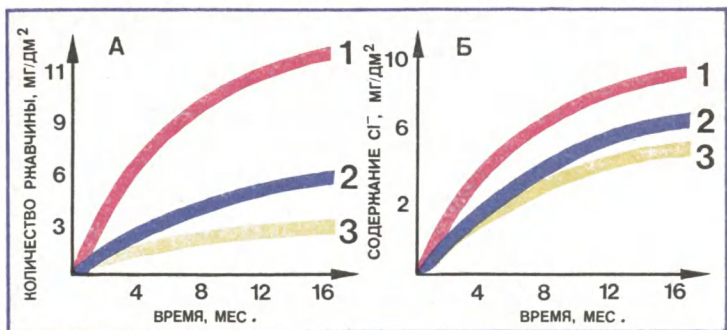


Рис. 16. Скорость коррозии (А) и содержание ионов  $Cl^-$  в ржавчине (Б) при экспонировании стали в промышленной атмосфере (1), в районах с морским климатом (2) и в сельской местности (3) в течение одного года.

фере промышленных предприятий, обнаружены сульфаты и хлориды железа, которые способствуют развитию коррозии и очень осложняют дальнейшую антикоррозионную защиту.

Любое самое надежное лакокрасочное покрытие, нанесенное на заржавевшую поверхность, через короткий срок начнет разрушаться (рис. 17). Поэтому необходимо перед окраской тщательно удалять продукты коррозии. Лучший способ – это пескоструйная обработка, поскольку ручная обработка абразивной шкуркой очень трудоемка. Однако не все детали можно подвергать пескоструйной обработке. И тут на помощь приходят так называемые модификаторы ржавчины. Существуют два типа модификаторов: протравные составы и специальные грунтовки. Первые из них – это водные растворы ортофосфорной кислоты, которые содержат таннины, желтую или красную кровяную соль. Компоненты состава реагируют со ржавчиной, переводя ее в неактивное состояние. Грунтовки изготавливают на основе поливинилацетатной дисперсии, карбоксилсодержащих и других полимеров. Некоторые из них, например грунтовки на основе поливинилацетатной дисперсии, не содержат органических растворителей, благодаря чему могут применяться в за-



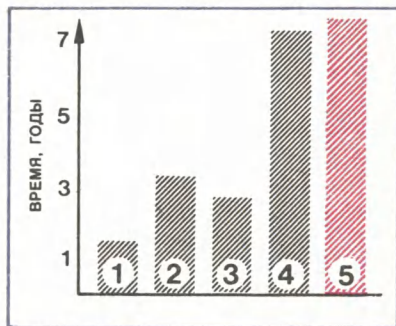


Рис. 17. Защитные свойства покрытий по заржавевшей стали:

1 – грунт + алкидная эмаль, 2 – модификатор ржавчины + грунт + алкидная эмаль, 3 – грунт + эпоксидная эмаль, 4 – модификатор + грунт + эпоксидная эмаль, 5 – сталь опескоструенная + грунт + эпоксидная эмаль

крытых помещениях, где устроить вытяжную вентиляцию сложно. Их применяют для защиты внутренних поверхностей морских кораблей, стальных конструкций на животноводческих фермах, внутренних поверхностей резервуаров, нефтехранилищ (особенно днищ) и др.

Перед нанесением модификатора слой ржавчины удаляют стальной щеткой, затем наносят модификатор и лакокрасочное покрытие. Особенно эффективно применение в сочетании с модификаторами влагостойких лакокрасочных покрытий. Однако во всех случаях, когда это возможно, пескоструйная обработка наиболее целесообразна.

Теперь, когда мы вкратце познакомились со способами защиты металлов от коррозии, рассмотрим некоторые примеры их использования.

Перед окраской автомобиля кузов, крылья, капот и другие стальные детали очищают от загрязнений, затем готовят поверхность под фосфатирование и грунтование. Грунтуют детали методом электроосаждения. Для этого детали, находящиеся на конвейере, погружают в огромные ванны, заполненные раствором грунтовки. Ванна является катодом, окрашиваемая деталь – анодом. Под влиянием электрического поля грунтовка осаждается на поверхности металла, образуя равномерное покрытие. Затем детали промывают водой и пере-

мешают в сушильную камеру, где нанесенный слой грунтовки сушится при повышенной температуре. Далее неровности поверхности выравнивают шпатлевками, тщательно зачищают абразивными шкурками и окрашивают меламиноалкидными эмалями в электрическом поле.

Необходимо помнить, что нижние поверхности кузова и крыльев автомобиля находятся в наиболее благоприятных для коррозии условиях: на покрытие длительное время действуют влага, соль, которой посыпают улицы, а также ядохимикаты на дорогах сельской местности. Эти места должны быть защищены особенно надежно.

Эффективной должна быть антикоррозионная защита самолета, так как детали самолета имеют малые сечения и при коррозионном поражении теряют значительную часть своей начальной прочности. Поэтому дуралюминовые детали сначала подвергают анодному окислению – создают оксидную пленку толщиной 5–10 мкм, которая обладает антикоррозионными свойствами. Сразу же после анодного окисления детали грунтуют хроматной грунтовкой. Собранные агрегаты покрывают несколькими слоями грунтовки и окрашивают различными эмалями. Поверхность отверстий, в которые закладывают заклепку, грунтуют с тем, чтобы герметизировать зазоры и предохранить поверхность от коррозии.

Когда вы очередной раз полетите на самолете, знайте, что ваше присутствие способствует коррозии самолета. Дело в том, что пары, которые вы выдыхаете, содержат влагу и двуокись углерода. Влага конденсируется на холодных стенках под полом пассажирского салона (ее собирается там за один полет до 10 л), поэтому поверхность обшивки под полом дополнительно покрывают эпоксидной или перхлорвиниловой эмалью.

Лакокрасочные покрытия, применяемые для окраски автомобилей и самолетов, состоят из двух компонентов: пассивирующего грунта и изолирующих слоев эмали или лака. Еще более сложный состав имеют покрытия, предназначенные для окраски морских судов. Дело в том, что морская вода содержит хлориды и сульфаты натрия, кальция, магния и другие со-

ли. Так, концентрация солей в Каспийском море составляет 1,0–1,5%, а в Атлантическом и Тихом океанах – до 3,8%. Все соли хорошо диссоциируют, благодаря чему морская вода обладает высокой электропроводностью.

Верхние слои морской воды содержат значительное количество кислорода, при действии которого усиливается коррозия стального корпуса корабля, особенно в районе ватерлинии. В теплых морях, где температура воды поднимается до 30 °С, коррозионные процессы ускоряются.

Надводные поверхности корабля подвержены действию морской воды, которая попадает на них в виде брызг, а также солнечных лучей. Ниже ватерлинии лакокрасочное покрытие имеет еще более серьезных врагов, чем солнце, – это морские водоросли и различные морские организмы.

Что будет, если поверхность судов не защищать лакокрасочными покрытиями? Коррозия съедала бы с подводной поверхности корабля ежегодно: в Балтийском море слой металла толщиной около 0,25 мм, в Баренцовом море – примерно 0,7–1,0 мм, а в Тихом и Атлантическом океанах – до 2,0 мм. В этих условиях через несколько лет эксплуатации стальная обшивка толщиной в 8 мм полностью разрушилась бы.

Туристы, совершающие на теплоходе «Грузия» путешествие вокруг Европы, удивились бы, если узнали, что не будь поверхность корабля защищена лакокрасочными покрытиями, коррозия унесла бы 10–15 т металла только за один рейс в течение одного месяца.

Даже при наличии надежной антикоррозионной защиты безвозвратные потери металла составляют ежегодно только в морском флоте несколько тысяч тонн. Но это еще не все, ведь корабль надо завести в док, снять с поверхности нарост водорослей и морских организмов, окрасить и сменить пришедшие в негодность участки обшивки. Стоимость ремонтно-окрасочных работ выражается в огромных суммах. А если еще к этому добавить время простоя? Кроме того, в результате коррозионных поражений на поверхности появляются неров-

ности, оспины, способствующие ухудшению гидродинамических свойств подводной части корабля, вследствие чего скорость корабля может уменьшиться на 2–4%; при этом соответственно увеличивается расход топлива.

Очень давно для защиты подводной части кораблей стали применять свинцовый сурик с олифой – отличное антикоррозионное покрытие, но, к сожалению, неустойчивое против обрастания.

На кораблях, плавающих в теплых морях, в результате обрастания только за один год образуется слой толщиной до 0,5 м и массой  $1 \text{ м}^2$  100–150 кг. Наличие такой «бороды» на подводной поверхности корабля чрезвычайно затрудняет его скольжение по воде, что вызывает дополнительный расход мощности на 6–8%. Так, в военную кампанию 1905 г. русский военно-морской флот в течение длительного времени продвигался из Балтийского моря к берегам Дальнего Востока. За это время подводная часть кораблей обросла таким толстым слоем ракушек и водорослей, что скорость кораблей значительно снизилась. Это, естественно, отразилось на их боеспособности.

Как же бороться с обрастанием? Кораблестроители заметили, что медные листы, которыми обшивали в старину подводную часть деревянных судов, не обрастают. Следовательно, медь и ее оксиды являются ядом для микроорганизмов и растений.

В настоящее время в состав большинства необрастающих красок входит закись меди. Эффективными являются соединения мышьяка, ртути, олова и других веществ. Эффективность необрастающей краски зависит от скорости выделения ядовитых веществ, их концентрации и растворимости в воде. Для каждого вещества существует концентрация, при которой споры растительного и животного подводного царства погибают. Например, масса закиси меди, переходящей в морскую воду, должна составлять  $8 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$  мг на каждый  $1 \text{ см}^2$  поверхности в сутки.

Но с появлением таких красок возникла новая проблема. Дело в том, что содержащиеся в них вещества, в частности окись меди и соли ртути, при контакте со стальной обшивкой корабля могут ускорить коррозию стали. Необходимо было предохранить металл от коррозионного воздействия краски и одновременно защитить его от действия морской воды. Было решено применить лакокрасочное покрытие, состоящее из антикоррозионной хроматной грунтовки и эмали на основе сополимера винилхлорида с винилацетатом. Это покрытие обладает высокой коррозионной стойкостью, но быстро обрастает. Если его покрыть сверху необрастающей краской, то в течение 3–4 лет подводная поверхность корабля не будет обрастать.

От действия морской воды страдают не только стальные корпуса судов, не менее активно она разрушает стальные причалы, свайные постройки и т. д. Например, на Каспийском море нефтедобывающие вышки, постоянно находящиеся в воде, также защищают от коррозии лакокрасочными покрытиями.

Но если корабль можно завести в док, осушить и перекрасить, то как же быть со свайными сооружениями? Их нельзя осушить, следовательно, требуются краски, которые можно наносить на влажную поверхность.

Мы уже знаем, что при наличии даже тончайшей пленки влаги смачивание поверхности лакокрасочным материалом ухудшается, а адгезия и защитные свойства покрытия на этих участках снижаются.

Для устранения этого недостатка ученые использовали свойство поверхностно-активных веществ вытеснять влагу с окрашиваемой поверхности. Оказалось, что для этой цели пригодны фенолоформальдегидные смолы, содержащие некоторое количество (несколько процентов) свободного фенола. Краски на такой основе, пигментированные железным суриком или оксидом хрома, после нанесения на влажную стальную поверхность образуют покрытия, обладающие хорошей адгезией и высокой коррозионной стойкостью.

Способностью «обезвоживать» поверхность обладают также некоторые поверхностно-активные вещества, способные

к хемосорбционному взаимодействию с поверхностными атомами кристаллической решетки металла. Как же это происходит? Полярные молекулы некоторых аминов или их производных вытесняют молекулы воды с поверхности и придают ей гидрофобность, т.е. способность не смачиваться водой. Такие добавки, введенные в строго определенных количествах в состав краски, увеличивают адгезию и улучшают защитные свойства покрытия, нанесенного на влажную поверхность.

Существуют еще более агрессивные вещества, чем морская вода,—это искусственные удобрения (суперфосфат, аммонийная селитра, смеси солей фосфорной и азотной кислот и др.), ядохимикаты (окись и закись меди, сульфат меди, бутиловый эфир дихлорфеноксиуксусной кислоты и др.), гербициды (хлорсодержащие и фосфорорганические соединения и др.). Большинство из них хорошо растворимо в воде и обладает высокой коррозионной активностью. Ядохимикаты разрушают большинство лакокрасочных покрытий, за исключением эпоксидных, полиуретановых, перхлорвиниловых и алкиднофенольных горячей сушки.

Заглянем в туннель метрополитена. Мощные стальные тубинги толщиной в несколько десятков миллиметров обеспечивают надежную защиту туннеля от громадных давлений породы. Условия для протекания коррозионных явлений внутри туннеля весьма благоприятные: относительная влажность воздуха 60–98%, содержание сероводорода до 52 мг/л. Есть и другие газы, которые при наличии влаги, осевшей на поверхность, являются агрессивными по отношению к стали. Если бы поверхность не была защищена лакокрасочными покрытиями, то коррозия съедала бы за год слой металла толщиной 0,2–0,3 мм, что составляет потери металла 4,3–6,5 г/м<sup>2</sup> за сутки. При такой скорости коррозии через несколько десятков лет пришлось бы полностью заменять металлические тубинги. Но этого не происходит благодаря надежному антикоррозионному лакокрасочному покрытию.

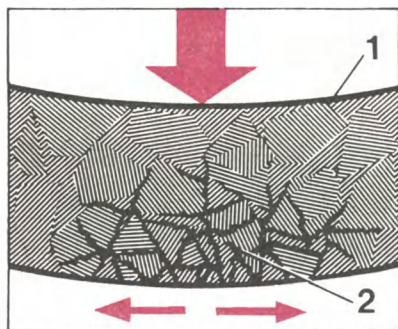


Рис. 18. Влияние постоянно действующей нагрузки и электролита на коррозионное растрескивание высокопрочной стали:

1 – балка шасси самолета, 2 – характер межкристаллитного разрушения стали (трещины образуются по границам кристаллов)

В изделиях народного хозяйства применяется огромное число различных марок сплавов железа, алюминия, магния, титана и других металлов, и все они нуждаются в антикоррозионной защите. Однако их коррозионная стойкость зависит не только от состава металла. Важное значение имеют напряжения, возникающие в металле в процессе эксплуатации. В большинстве случаев эти напряжения не активируют коррозию металла, однако некоторые сплавы очень чувствительны к внутренним напряжениям и подвержены коррозионному растрескиванию в коррозионно-активной среде.

Самолет стоит на аэродроме, и вдруг в отсутствие каких-либо внешних воздействий у него ломается балка, соединяющая два посадочных колеса, на которую опирается «нога» шасси. К счастью, это произошло не при взлете или посадке. Обследовали сломанную деталь – значительных коррозионных повреждений не обнаружили, и только тщательное изучение под микроскопом места излома показало, что причина излома – коррозионное растрескивание (рис. 18), которое произошло при одновременном воздействии растягивающих усилий (балка все время находилась в напряженном состоянии) и коррозионно-активной среды. При этом прочность металла резко снижается, причем с увеличением нагрузки время до разрушения уменьшается. Интерес представляют следующие данные. При

общей потере в массе в результате коррозии  $200 \text{ г/м}^2$  уменьшение прочности составляет: при равномерной коррозии 0%, при местной коррозии 10,5%, а при межкристаллитной – 54%. Последний вид коррозии особенно коварен, поскольку его не всегда удается обнаружить, так как разрушение происходит внутри металла.

Для того чтобы убедиться в том, что нагрузка ускоряет коррозионное разрушение, поставим следующий опыт. Возьмем четыре пластинки из высокопрочной низколегированной стали и две из них покроем хроматной грунтовкой и эпоксидной эмалью. Затем одну окрашенную и одну неокрашенную пластинки согнем в полудугу и закрепим в таком напряженном состоянии. Все пластинки поместим в камеру с морским туманом. Через 10 сут неокрашенная согнутая пластинка треснула и развалилась, а окрашенная сохранялась целой более 200 сут. Несогнутые пластинки не разрушились, хотя на неокрашенной были видны явные следы коррозии.

Некоторые металлы при воздействии на них многократно повторяющихся знакопеременных (сжимающих и растягивающих) нагрузок «устают». Прочность металлической детали при этом снижается. Особенно интенсивно уменьшается прочность металлической конструкции в условиях одновременного воздействия нагрузок и, например, электролита. А именно в таких условиях эксплуатируется большинство деталей современных машин: лопасти вертолетов, шатуны двигателей, обшивки кузовов и рессоры автомобилей и др. Например, прочность образцов стали, подвергнутых действию циклических нагрузок (несколько миллионов циклов) в отсутствие влаги составляет 600–650 МПа, а во влажной среде – всего 60–80 МПа. Страшно подумать, что произойдет, если хотя бы одна из стальных лопаток (а их более 200) компрессора авиационного турбореактивного двигателя в результате коррозионной усталости металла разрушится.

Для предотвращения усталостного коррозионного разрушения металлов необходимо препятствовать проникновению электролита к их поверхности. Как мы знаем, лакокрасочные



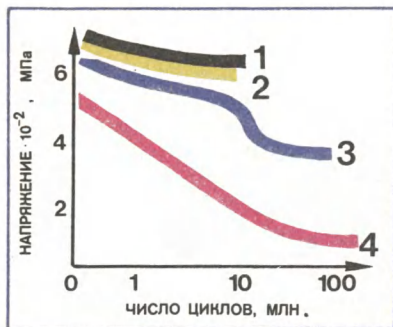


Рис. 19. Влияние лакокрасочного покрытия на усталостную прочность стали на воздухе (1, 2) и в агрессивной среде (3, 4):  
1, 3 – окрашенная, 2, 4 – неокрашенная

покрытия с этим не справляются – необходима пассивирующая грунтовка. Так, применяя лакокрасочное покрытие, состоящее из хроматного грунта и влагозащитной эмали, удастся повысить усталостную прочность сталей в 4–6 раз. Поэтому стальные лопатки авиационного компрессора турбореактивного двигателя, изготовленные из высокопрочной стали, защищают с помощью пассивирующих грунтовок и влаго- и термостойких эмалей.

На рис. 19 показано, как изменяется усталостная прочность стальных образцов, не защищенных и защищенных эрозионно-стойкой эмалью, на воздухе и в агрессивной среде. Конечно, защитные покрытия предохраняют сталь от преждевременного разрушения в агрессивных средах. Однако из рисунка видно, что после 10 млн. циклов защитные свойства покрытий несколько ухудшаются, что является результатом «усталости» лакокрасочной пленки, появления в ней микродефектов, снижения адгезии и т. д.

С помощью лакокрасочных покрытий можно упрочнять также поверхность пластмасс, но принцип действия покрытий здесь иной. Дело в том, что на поверхности изделий из пластических масс обычно есть микро- и макротрещины, которые образуются в процессе изготовления. Эти трещины и трещинки являются концентраторами напряжений, которые со временем

могут снизить прочность и долговечность детали, особенно если она подвергается динамическим нагрузкам. Применяя специальные лаки, удается заполнить все трещины, как бы зацементировать их и таким образом повысить прочность поверхностных слоев пластика.

Мы не раз уже говорили о том, что лакокрасочное покрытие должно прочно сцепляться с поверхностью окрашиваемого изделия. Но иногда требуется защитить поверхность от воздействия внешних факторов только на определенное время, а затем защитная пленка должна легко удаляться.

Поверхность полированной металлической детали надо предохранить от коррозии и механических повреждений на время хранения и в период монтажа. Как быть? Можно нанести обычную краску – алкидную, перхлорвиниловую или другую, но удалить ее можно будет только с помощью активных органических растворителей, что сложно, дорого и не всегда возможно.

Поверхность космического корабля окрашена специальной краской белого цвета. Необходимо предохранить ее поверхность от загрязнений с целью сохранения оптических свойств на определенный срок. Чем? Чехлом из ткани? Но он непрактичен, сложен в изготовлении и применении.

Идею создания таких покрытий временного действия подсказала природа. Змея, когда ее кожа состарится, сбрасывает ее целиком, как чулок, и под ней обнаруживается новая кожа. Молодой листок тополя, березы и некоторых других пород деревьев имеет на поверхности тончайший слой липкого вещества, который предохраняет его от вредителей, а затем со временем липкий состав испаряется или смывается водой.

Для решения этой задачи технологи создали два типа покрытий: смываемые и снимаемые. Первая группа – это лаки или краски на основе алкидных связующих, содержащих органические ингибиторы коррозии. Они отлично защищают детали в период транспортирования и хранения, а затем смываются

органическим растворителем или остаются в качестве антикоррозионной грунтовки.

Вторая группа – снимаемые покрытия, которые по мере надобности должны сниматься, как чулок, не нарушая свойств основного покрытия. Но как это сделать? Мы знаем, что обычные лакокрасочные покрытия обладают высокой адгезией. Здесь же в состав лака необходимо ввести такое вещество, которое бы снижало адгезию полимерной пленки. Через определенное время пленку можно отделить от поверхности механическим путем. В качестве антиадгезионных добавок применяют обычные пластификаторы, минеральные масла, продукты нефтяного происхождения.

В качестве пленкообразующих в таких покрытиях применяют перхлорвиниловую смолу, сополимеры винилхлорида, фторсодержащие полимеры и др. Толщина покрытия обычно колеблется от 60 до 200 мкм в зависимости от прочности пленки и ее адгезии.

Чем выше адгезия, тем прочнее должна быть протекторная пленка.

Стремление избавиться от органических растворителей привело исследователей к попытке использовать в качестве пленкообразователя водные латексы акрилатов, бутадиен-стирольных и других сополимеров. В состав этих материалов вводят также водорастворимые ингибиторы коррозии, а в качестве антиадгезивов – минеральные масла и другие добавки, облегчающие отрыв пленки от поверхности.

Выше мы все время говорили об окраске и защите поверхности металлов. Каковы же основные функции защитного покрытия по древесине? Главное – это не допустить влагу к поверхности.

Окраска изделий из древесины только на первый взгляд кажется простым делом. Вы окрасили деревянный дачный домик, не испытывая при этом каких-либо трудностей. Через два года на одной стене краска начала растрескиваться, шелушиться, в некоторых местах оголилась древесина. При этом трещины на слое краски четко отразили структуру поверхности древе-

сины. На остальных стенах дома не было никаких признаков разрушения.

Чтобы понять причину и характер разрушения, давайте ознакомимся в общих чертах с особенностями строения древесины и спросим незадачливого маляра, какие материалы он использовал. Степень пористости древесины составляет 20–30%, причем весенняя древесина более пористая и более мягкая, чем летняя. При увлажнении древесина набухает и значительно увеличивается в объеме – до 10–12% (весенняя древесина). Таким образом, при увлажнении и высыхании поверхность деревянной доски фанеры как бы «шевелится».

В пленке лакокрасочного покрытия, находящейся на поверхности древесины, при увлажнении и высыхании возникают соответственно растягивающие и сжимающие напряжения. Если покрытие достаточно эластично, оно растягивается и сжимается вместе с древесиной. Но как только краска теряет свою эластичность, т.е. способность деформироваться, она при увлажнении древесины неизбежно растрескается.

Отличным материалом для окраски предметов, подвергающихся атмосферным воздействиям, являются краски на основе натуральной олифы. Их пленки эластичны и способны вытягиваться на 20–30%, и только через несколько лет теряют эластичность. Интересно, что при увлажнении эластичность пленок масляных красок резко возрастает: влага как бы пластифицирует их.

Теперь спросим маляра-любителя, как он окрашивал ту стенку, на которой краска растрескалась. Оказывается он добавил в хорошую масляную краску большое количество глифталевой эмалевой краски, предназначенной для окраски предметов, находящихся внутри помещения, пленка которой, как известно, быстро стареет и делается хрупкой. Естественно, такая краска через короткое время потеряла эластичность и растрескалась.

Поверхность древесины пориста, диаметр пор составляет 0,5–1,0 мм. Лак и краска в такие поры затакают, и на поверхно-

сти покрытия остаются неровности. Для того чтобы от них избавиться, поверхность древесины надо зашкурить. Это дает двойной эффект – покрытие становится более гладким, а расход лакокрасочного материала на 10–15% снижается. Последнее объясняется тем, что образующаяся при зашкуривании древесная пыль заполняет поры, в результате чего уменьшается количество лакокрасочного материала, который впитывается поверхностью.

Для получения гладких и прочных покрытий технологи создали специальные грунтовки – порозаполнители, содержащие в своем составе тальк, каолин, барит и другие наполнители.

Но как бы тщательно вы ни окрашивали древесину, все равно через сравнительно короткое время покрытие растрескивается под действием напряжений. Для того чтобы сдержать развитие внутренних напряжений в покрытии, в нем создают каркас из полимерных, стеклянных или хлопчатобумажных тканей (армируют покрытие). Для этого ткань приклеивают к древесине нитроцеллюлозным, перхлорвиниловым, фенолоформальдегидным или эпоксидным клеем. Затем приклеенную ткань шпательюют и окрашивают. Речной катер из фанеры, защищенный таким образом, может плавать месяцами без нарушения покрытия.

Приведенные примеры показывают, какую исключительно важную роль играют лакокрасочные покрытия в продлении жизни различных изделий и защите их от коррозии.



ГЛАВА

5

## ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ И АГРЕССИВНЫЕ СРЕДЫ

Различная аппаратура, приборы, стальные конструкции, сооружения из бетона, кирпича часто разрушаются под действием агрессивных веществ: кислот, щелочей, газов, растворов солей и даже воды. С результатами воздействия этих веществ мы встречаемся постоянно.

Если бы внутреннюю поверхность консервных банок не предохраняли от воздействия различных рассолов, томатного соуса и т. д., они проржавели бы через несколько месяцев. При изготовлении банок для консервов сначала тонкую жечь покрывают слоем олова или хрома, а на него накладывают тонкий слой эпоксифенольного лака, который обладает хорошей адгезией и высокой эластичностью. Эти свойства очень важны при последующем штамповании банок, фляг и других емкостей, которое сопровождается глубокой деформацией металла.

Когда утром к завтраку вы берете плавленый сырок и разворачиваете обертку, обратите внимание на внутреннюю сто-

рону алюминиевой фольги – она покрыта слоем лака. Толщина лака всего 1,5–2 мкм, но он надежно защищает алюминиевую фольгу от коррозии, которую вызывает сыр.

Агрессивные среды действуют и на лакокрасочные покрытия, причем механизм их действия различен. Так, если на поверхность, окрашенную нитроцеллюлозной эмалью, капнуть ацетоном, пленка набухнет, но когда растворитель улетучится, твердость и прочность пленки восстановятся. Если же капнуть серной кислотой, характер разрушения будет необратимым, т.е. свойства пленки не восстановятся. Возможен и такой случай: лакокрасочное покрытие от действия агрессивного вещества не разрушается, а металл под пленкой корродирует.

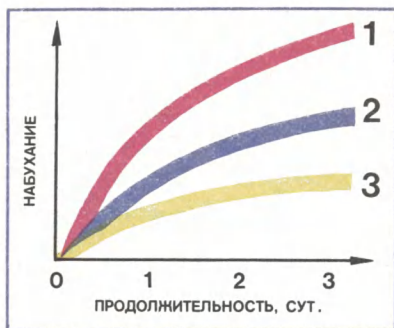
Дело в том, что действие, например, ацетона не сопровождается разрушением химических связей в полимере или изменением его химического состава. Такие вещества, которые можно назвать физически агрессивными, и приводят к обратимым изменениям пленки покрытия. Химически агрессивные вещества вызывают необратимое разрушение покрытия, сопровождающееся изменением структуры и химического состава полимера.

Химически активными по отношению к лакокрасочным покрытиям являются: озон, перекись водорода, галогены, минеральные и органические кислоты, щелочи и водные растворы солей. Вода в большинстве случаев является физически агрессивной средой. Например, при набухании поливинилхлорида в воде изменяются только его физические свойства, а молекулярная масса полимера и его состав не изменяются. Однако, если в макромолекуле имеются эфирные связи, возможен гидролиз, который приводит к необратимым изменениям, так как нарушается строение макромолекулы.

Стойкость лакокрасочных покрытий к агрессивным средам зависит от ряда факторов, главными из которых являются природа и структура полимера, т.е. наличие в его составе гидроксильных, карбоксильных, аминных, эфирных и других групп, атомов хлора и серы, двойных и тройных связей, способных к различным реакциям под действием этих сред.

Рис. 20. Набухание в воде эпоксиполиамидных лаковых пленок, высушенных при разных температурах:

1 – при 20°С в течение 5 сут, 2 – при 90°С в течение 1 ч, 3 – при 150°С в течение 1 ч



Возьмем льняную олифу и покроем ею две пластинки. Одну просушим при комнатной температуре (холодная сушка), а другую при 300–350°С (горячая сушка) в течение 1 ч. Погрузим пластинки в воду. Через сутки пленка олифы холодной сушки набухает и побелеет, а пленка горячей сушки останется без изменений. При испытании в 10%-ном растворе щелочи пленка холодной сушки через двое суток полностью разрушится, а пленка горячей сушки не изменится. Зависимость набухания лаковых пленок в воде от температуры и продолжительности сушки иллюстрирует рис. 20.

Что же происходит с молекулами льняного масла, подвергнутого холодной и горячей сушке? При комнатной температуре образование пленки происходит главным образом за счет окисления двойных связей жирных кислот в молекулах льняного масла.

При высоких температурах жирные кислоты льняного масла полимеризуются с образованием макромолекул трехмерного строения (сетчатых), в результате чего стойкость к действию влаги, кислот, щелочей и других агрессивных сред резко возрастает.

Этим приемом издавна пользовались мастера при изготовлении деревянных ложек и других изделий. Раскрашенные масляной краской изделия покрывали слоем олифы и помеща-



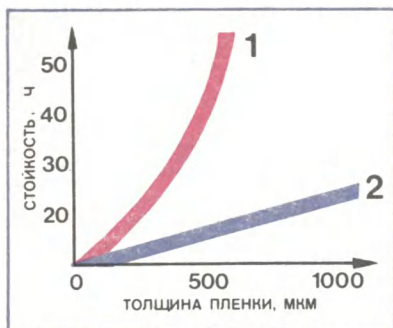


Рис. 21. Влияние толщины эпоксидного лакового покрытия на его стойкость в растворе HCl при 100 (1) и при 80°C (2)

ли в жарко натопленную печь, где и происходила полимеризация олифы. После этого на деревянные ложки не действовали ни горячая вода, ни рассолы.

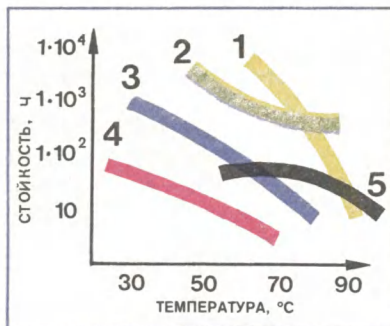
Лакокрасочные покрытия, изготовленные на основе термореактивных полимеров и подвергнутые горячей сушке, более стойки к агрессивным средам, чем покрытия холодной сушки. Это объясняется тем, что образующееся покрытие представляет собой сетку макромолекул с такой плотной упаковкой макромолекул, что диффузия агрессивных веществ затрудняется. Кроме того, активные функциональные группы, содержащиеся в полимере (ОН, СООН, СН=СН и др.), способные к химическому взаимодействию с агрессивными веществами, уже израсходованы в реакции полимеризации и образования сетки.

В некоторых случаях при действии химически агрессивных сред происходит уплотнение поверхности полимера в результате образования веществ с более упорядоченной структурой и более инертных, чем сам полимер. Например, при действии азотной кислоты на изопреновые или бутадиен-стирольные каучуки на поверхности полимера образуются продукты, замедляющие проникновение кислот в несколько раз.

Защитные свойства лакокрасочного покрытия по отношению к агрессивным средам зависят от его толщины. Они улучшаются с увеличением толщины покрытия (рис. 21). Иногда

Рис. 22. Зависимость стойкости лакокрасочных покрытий в разных средах от температуры:

1 – HCl      2 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>      3 – HNO<sub>3</sub>,  
4 – CH<sub>3</sub>COOH, 5 – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>



малоопытные технологи, стремясь сократить цикл окраски и сэкономить материал, уменьшают число слоев покрытия, однако такое изделие очень быстро начинает корродировать. Необходимо помнить, что для каждого покрытия в зависимости от условий его эксплуатации существует оптимальная толщина, соответствующая максимальной продолжительности эксплуатации.

Не менее важными факторами, влияющими на долговечность лакокрасочных покрытий, являются температура и концентрация агрессивной среды.

Автоклав, в котором при 20°C протекала реакция с участием уксусной кислоты, эксплуатировался длительное время. Но как только температуру реакции повысили до 60°C, лакокрасочное покрытие на внутренней поверхности автоклава разрушилось через несколько часов.

Из рис. 22 видно, что стойкость лакокрасочных покрытий к различным агрессивным веществам с повышением температуры уменьшается. Это объясняется тем, что при повышении температуры увеличивается скорость диффузии агрессивного вещества в пленку полимера, а также более интенсивно протекают химические реакции между ними. Причем, агрессивные вещества при этом проникают в толщу покрытия и достигают

подложки. В результате проникновения агрессивных веществ под покрытие образуются продукты коррозии, например оксиды железа, которые способствуют разрушению покрытия.

Труба из углеродистой стали, по которой подавали 2%-ный холодный раствор серной кислоты, была защищена шестислойным перхлорвиниловым покрытием. Когда температуру раствора повысили до 40 °С, лакокрасочное покрытие уже через полгода вышло из строя. Проверили скорость коррозии стали в этих условиях и убедились, что коррозионное разрушение достигает 1 мм в год. Пришлось увеличить толщину покрытия до 15 слоев, что составляет примерно 300–320 мкм, после чего срок службы покрытия повысился до 3 лет.

Необходимо учитывать еще один фактор, который существенно влияет на скорость разрушения покрытия: с увеличением концентрации щелочей, кислот и других химических агрессивных веществ степень разрушения любого лакокрасочного покрытия возрастает. Интересно, что в случае физически агрессивных веществ, например воды, повышение концентрации минеральных солей, наоборот, приводит к замедлению диффузии влаги в полимерную пленку, поэтому набухаемость пленок в нейтральных растворах солей меньше, чем в дистиллированной воде.

До сих пор мы говорили в основном о пленках из чистых полимеров, теперь рассмотрим роль пигментов, наполнителей и пластификаторов в защитных свойствах покрытий. Представьте себе, что будет с полимерной пленкой, если в ее состав ввести компонент, не устойчивый к действию агрессивной среды. Она тут же разрушится. Если это будет пластификатор, например дибутилфталат, то при действии щелочи произойдет его омыление, и пленка, лишившись компонента, придающего ей мягкость, станет хрупкой и проницаемой для агрессивной среды. Так, нельзя получить стойкое к серной кислоте покрытие, если в его состав входят цинковые белила. Но стоит заменить их титановыми, как стойкость покрытия сразу возрастает.

Даже агрессивные газы, попавшие в воздух, могут изменить свойства и цвет лакокрасочного покрытия.

Помещение больницы, в которой были установлены сероводородные ванны, окрасили эмалью белого цвета, а металлическую мебель – эмалью желтого цвета. Через полгода обе эмали стали грязно-коричневыми. И только тогда выяснилось, что в состав эмалей входили свинцовые белила и желтый свинцовый крон, которые под влиянием сероводорода частично перешли в сернистый свинец, имеющий темно-коричневую окраску.

При подборе лакокрасочных материалов необходимо учитывать действие агрессивных сред не только на каждый компонент материала, но и на всю систему в целом.

Зная, что эпоксидные материалы стойки к действию кислот, а цинксодержащие грунтовки обладают антикоррозионными свойствами, мастер окрасил стальную аппаратуру, соприкасающуюся с серной кислотой, эпоксидной грунтовкой, содержащей цинковую пыль. Через неделю эксплуатации защитное покрытие вспучилось и разрушилось. Нетрудно догадаться, что серная кислота прореагировала с цинком, выделился водород, который и разрушил покрытие.

Все сказанное выше касалось взаимодействия агрессивной среды с лакокрасочным покрытием, находящимся в статическом, ненапряженном состоянии. А если оно подвергается вибрации, ударам, действию знакопеременных нагрузок? Механические воздействия на полимерное покрытие могут привести к разрушению связей внутри и между макромолекулами, к образованию активных радикалов, способных к взаимодействию друг с другом или с агрессивным веществом.

Ниже приведена схема, в которой обобщены факторы, влияющие на стойкость лакокрасочных покрытий.

Создание покрытий, стойких к кислотам и щелочам, позволило применить оригинальный способ обработки металлов –

химическое фрезерование, заключающийся в вытравливании металла с поверхности изделия по заданному контуру. На поверхность изделия наносят лакокрасочный материал; после его высыхания покрытие удаляют с участков, подлежащих травлению, и погружают изделие в травильный раствор (рис. 23). Алюминиевые сплавы травят в 15–40%-ных горячих (70–90 °С) растворах едкого натра. При этом выделяется газообразный водород и образуется водорастворимый алюминат натрия.

Поверхность изделий из стали, магниевых и титановых сплавов травят в смесях азотной, серной и фтористоводородной кислот при 60–80 °С. После травления покрытие отдирают от поверхности металла.

Для защиты участков поверхности при химическом фрезеровании применяют этилцеллюлозные, полихлоропреновые, перхлорвиниловые и другие лакокрасочные материалы.

При умелом применении лакокрасочных покрытий можно надежно и длительно защищать от увлажнения не только металлические, но и неметаллические материалы: древесину, бумагу, ткани, штукатурку, бетон и др.



Для защиты бумаги от действия влаги на нее наносят покрытия, например 1–2 слоя прозрачного лака на основе ацетобутирата целлюлозы, акрилатов или других прозрачных бесцветных пленкообразующих. При этом срок службы бумаги возрастает в несколько раз, она не промокает, на нее можно наносить рисунок и стирать его ластиком.

Хлопчатобумажные и льняные ткани в определенных условиях эксплуатации нуждаются в защите от действия влаги, агрессивных веществ, солнечных лучей, огня. Посмотрите на картину, написанную масляными красками сотни лет тому назад. Она написана на льняном холсте. Если бы холст не был предварительно пропитан специальным грунтом, ткань не дождалась бы наших дней. Влага, агрессивные газы, плесень постепенно разрушали бы ткань, и мы не имели бы возможности любоваться сегодня картинами великих мастеров прошлых веков.

И в наше время художник, натянув холст на подрамник, грунтует его специальным составом, содержащим растительные масла, клеящие вещества, антисептические вещества и в качестве пигментов белила.

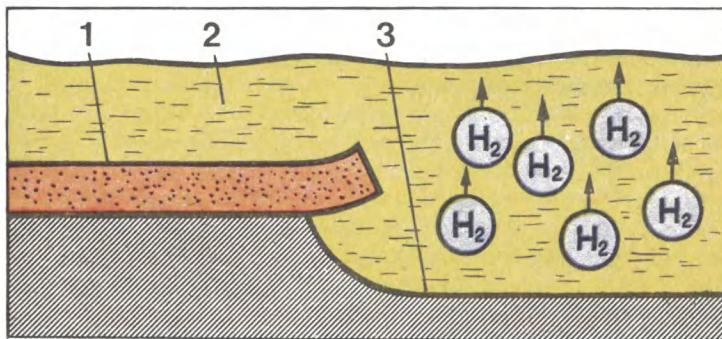


Рис. 23. Химическое фрезерование изделий из алюминиевых сплавов:

1 – лакокрасочное покрытие, 2 – травильный раствор, 3 – вытравленная поверхность

Хлопчатобумажные ткани применяют также в качестве конструкционного материала для обтяжки плоскостей и рулей легких самолетов и планеров и лопастей вертолетов, а иногда для обтяжки кабин самолетов.

В этом случае покрывают ткань 4–5 слоями специального лака, который при высыхании сильно усаживается. Натяжение в результате усадки ткани, пропитанной таким лаком, достигает 600 н/м. Лак защищает ткань от действия влаги и одновременно увеличивает ее прочность на 20–25%. Затем лакированную ткань окрашивают 2–3 слоями эмали, которая придает ей декоративный вид, а также защищает от действия влаги и агрессивных веществ. Однако и это не спасает ткань от губительного действия солнечных лучей. Коротковолновая часть солнечного спектра – ультрафиолетовые лучи проникают через все слои покрытия и разрушают ткань, в результате прочность ткани через 2–3 года эксплуатации может снизиться на 20–25%. Как препятствовать проникновению ультрафиолетовых лучей? Ученые установили, что, если под слой эмали нанести слой лака, содержащего 8–10% алюминиевой пудры, то ультрафиолетовые лучи будут полностью отражены. А вот если нанести под слой эмали лак, содержащий красный пигмент, например железный сурик, ультрафиолетовые лучи будут поглощаться и не дойдут до нижних слоев покрытия. Таким образом, с помощью лакокрасочных материалов удастся повысить срок службы тканевых материалов.



ГЛАВА

# 6

**ОТ  $-250$  до  $+700^{\circ}\text{C}$**

Если стальную пластинку, окрашенную только с одной стороны в серебристый цвет, поместить над газовой горелкой и нагревать до  $600^{\circ}\text{C}$  в течение нескольких часов, то она станет темно-красной. Если мы погасим горелку, то увидим, что одна сторона пластинки, охлаждаясь, вновь станет серебристой, другая же сторона побуреет – покроется оксидами железа. Произошла так называемая газовая коррозия металла. Неужели тонкое полимерное покрытие, толщиной всего  $30\text{--}40$  мкм, может противостоять такой высокой температуре и, более того, предохранять металл от окисления? Да, это не фантазия: термостойкие лакокрасочные материалы применяют в самых различных отраслях народного хозяйства, причем они не только защищают изделия от коррозионных разрушений, но одновременно придают им декоративные, электроизоляционные и другие свойства. Ими защищают трубы и цилиндры двигателей, нагреваемых до  $400^{\circ}\text{C}$ . Обшивка самолета ТУ-144 в полете



нагревается до 130 °С, однако покрытие остается белым и сохраняет свои защитные свойства. Электрические провода статоров и роторов двигателей покрывают термостойкими электроизоляционными лаками, которые в течение многих тысяч часов, несмотря на высокие температуры, сохраняют электроизоляционные и защитные свойства. Обшивку космических кораблей, нагревающуюся на сотни градусов и охлаждающуюся до -180 °С, также защищают лакокрасочными покрытиями.

Возникает естественный вопрос: почему одни лакокрасочные покрытия при нагревании выше 150 °С изменяют цвет и даже разрушаются, а другие способны выдерживать длительное нагревание при высокой температуре, сохраняя свои защитные свойства, т.е. являются термостойкими?

Под термостойкостью лакокрасочного покрытия подразумевается способность сохранять защитные свойства после воздействия температуры.

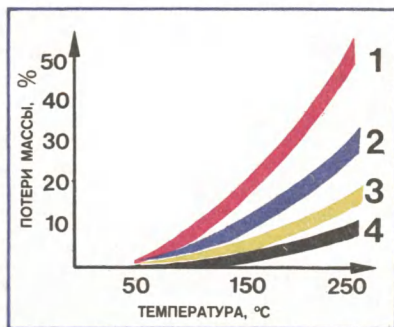
Термостойкость полимеров характеризуется температурами плавления, размягчения, стеклования, окисления и разложения, а также деформацией пленок полимера в нагретом состоянии и скоростью его разложения.

Характерным признаком разрушения полимера является уменьшение его массы (рис. 24), снижение эластичности и прочности. В некоторых случаях потеря массы при нагревании может достигать 90 и даже 100%, т.е. практически весь полимер разрушается. Естественно, что получить термостойкое лакокрасочное покрытие на основе такого полимера невозможно.

Однако не всегда покрытие, масса которого при нагревании изменяется незначительно, является термостойким. Это видно из следующего примера.

Поверхность стальной облицовки плавильной печи была окрашена термостойкой (кремнийорганической) эмалью. После небольшого срока эксплуатации на отдельных участках облицовки была обнаружена коррозия.

Рис. 24. Потери массы различных покрытий после нагревания в течение 200 ч: 1 – акрилатное, 2 – алкидное, 3 – эпокси-диополиамидное, 4 – хремнийорганическое



Почему это произошло? Подготовка поверхности проводилась одинаково, лакокрасочный материал был из одной партии, наносили его краскораспылителем. Когда лакокрасочную пленку исследовали под микроскопом, обнаружили, что на пленке, покрывавшей прокорродировавшие участки, имеются микроскопические трещины. Измерили толщину: оказалось, что толщина растрескавшейся пленки 65 мкм, а нерастрескавшейся – около 30 мкм. Результат несколько неожиданный, так как, казалось бы, более толстые слои должны обеспечивать лучшую защиту.

Возникло предположение, что образование трещин связано с возникновением внутренних напряжений. Исследования подтвердили это предположение; они показали, что толстые хрупкие покрытия растрескиваются раньше тонких. Более того, через некоторое время растрескавшаяся пленка шелушится и отслаивается от поверхности металла. Здесь же, вероятно, сказалась и недостаточная адгезия покрытия.

Таким образом, выявился еще один важный фактор, определяющий термостойкость лакокрасочного покрытия, – внутренние напряжения, возникающие в пленке при тепловом воздействии (так называемые термические напряжения) и способные вызвать разрушение покрытия.

На термостойкость покрытий решающим образом влияет природа пигментов и наполнителей. Это наглядно иллюстрирует следующий пример.

Два стальных кожуха двигателя были окрашены двумя эмалями на одинаковом пленкообразующем – полиметилфенилсилоксановой смоле. Пигментная же часть у них была различна; в эмаль А кроме зеленого оксида хрома была введена слюда (наполнитель), в эмали Б слюды не было. Кожух двигателя при работе нагревался до 500 °С. Через полгода эксплуатации под покрытием эмалью Б появились следы коррозии, а покрытие эмалью А полностью сохранило свои защитные свойства.

Было установлено, что в пленке эмали Б, не содержащей наполнителя, внутренние напряжения в несколько раз больше, чем в пленке эмали А. Следовательно, причиной появления следов коррозии явилось образование микротрещин в пленке эмали. Визуально эти микротрещины были незаметны, но влага проникла через них и вызвала коррозию металла.

Для подтверждения этого предположения было проверено электрическое сопротивление пленки эмали Б, которое характеризует ее сплошность. Оказалось, что после теплового старения и охлаждения от + 500 до – 60 °С оно резко снизилось. Таким образом, наполнитель – слюда – благоприятно влияет на термостойкость покрытий, уменьшая внутренние напряжения в пленке.

Резкое ухудшение защитных свойств покрытий наступает при их сильном охлаждении. Это происходит, во-первых, из-за разницы в термических коэффициентах линейного расширения металла и полимера и, во-вторых, из-за снижения эластичности покрытия в результате перехода полимера в стеклообразное состояние. Различие в коэффициентах линейного расширения обуславливает возникновение дополнительных внутренних напряжений в покрытии.

Мы уже говорили о том вреде, который наносят внутренние напряжения. Особенно опасно, когда они превышают некоторый предел, называемый разрушающим напряжением при

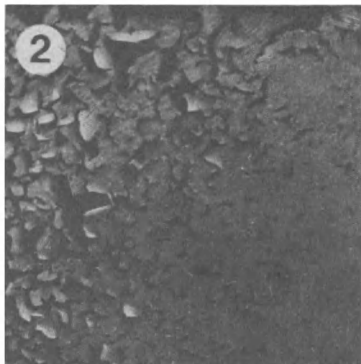
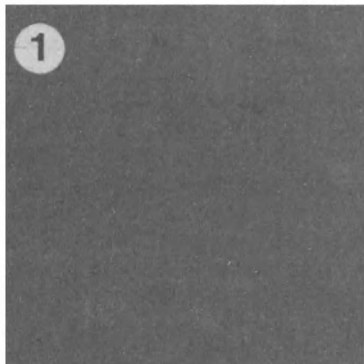
растяжении, что приводит к разрушению пленки. А что будет с пленкой, если внутренние напряжения пусть небольшие, но действуют постоянно? Пленка будет постепенно «уσταвать», и ее прочность будет снижаться. Заставьте человека держать на вытянутой руке гирю в 5 кгс. Через некоторое время рука опустится: мышца устала.

В условиях теплового старения (т.е. в условиях, когда пленка покрытия подвергается действию высоких температур и кислорода воздуха) пленка «устает» еще быстрее, прочность ее снижается более интенсивно и в конце концов она может разрушиться. Дело в том, что при высоких температурах в присутствии кислорода протекает термоокислительная деструкция полимера, в результате которой нарушаются адсорбционные и химические связи между макромолекулами, следовательно, прочность пленки снижается. Одновременно может происходить сшивание (структурирование, образование сетки), макромолекулы делают менее подвижными, а покрытие более хрупким. Поэтому дополнительное нагружение такого покрытия или его охлаждение, вызывающее появление термических напряжений, может привести к растрескиванию.

Термостойкость, как вы уже можете сами предположить, зависит и от состояния окрашиваемой поверхности, способа и качества ее подготовки (рис. 25).

Однажды заводу была представлена рекламация, в которой говорилось, что лакокрасочное покрытие на значительном участке стального кожуха, нагреваемого при эксплуатации до 400°C, растрескалось и отшелушилось. Стали искать причину, измерили толщину покрытия; оказалось, что она одинакова по всей поверхности. Наконец, когда удалили покрытие, выяснилось, что в тех местах, где оно растрескалось, поверхность металла была недостаточно тщательно обработана.

При подготовке поверхности нержавеющей стали и титановых сплавов под термостойкие лакокрасочные покрытия возникают трудности. Дело в том, что покрытия на основе обычных пленкообразующих обладают низкой адгезией к поверхно-



сти таких «инертных» сплавов. Адгезию в этом случае можно повысить двумя путями: травлением с последующей пассивацией или обработкой абразивом. Однако это не всегда возможно: например, агрегат сложной конструкции окунуть в ванну с травильным составом нельзя, а при пескоструйной обработке может произойти коробление тонких листов металла. Как быть? Мы уже говорили выше, что на поверхности некоторых металлов имеется частично гидратированная оксидная пленка, способная к хемосорбционному взаимодействию с полимерами, содержащими функциональные группы. Это привело ученых к идее создания так называемого адгезионного подслоя – своего рода мостика между поверхностью металла, не имеющего такой пленки, и покрытием. Достаточно создать прослойку толщиной всего в несколько десятых нанометра, чтобы лакокрасочное покрытие хорошо сцеплялось с поверхностью металла.

При нанесении лакокрасочных материалов на изделия, эксплуатируемые при повышенных температурах, необходимо знать термостойкость пленкообразующих.

На заводе красили автоклав, который в процессе работы должен был нагреваться до  $130^{\circ}\text{C}$ . Для этой цели была реко-



**Рис. 25.** Влияние предварительной подготовки поверхности стали на термостойкость лакокрасочного покрытия:

1 – опискоструенная поверхность, 2 – неподготовленная поверхность, 3 – неподготовленная поверхность после теплового старения и охлаждения до  $-40^{\circ}\text{C}$

мендована алкидная эмаль. Однако эмали не хватило, и часть поверхности автоклава покрасили перхлорвиниловой эмалью того же цвета. Автоклав начали эксплуатировать, и через короткое время та часть автоклава, которая была окрашена перхлорвиниловой эмалью, начала корродировать. Что же произошло? При нагревании автоклава в перхлорвиниловом покрытии в результате деструкции образовался хлористый водород, который и вызвал интенсивную коррозию стали. Если бы на заводе знали, что перхлорвиниловая смола начинает разлагаться при температуре около  $120^{\circ}\text{C}$ , то не использовали бы ее для окраски автоклава.

Ниже приведены данные о термостойкости ( $^{\circ}\text{C}$ ) различных лакокрасочных покрытий:

Нитроцеллюлозное,		Алкидное . . . .	230
перхлорвиниловое .	70	Эпоксидное . . .	250
Лакомасляное . .	120	Фторсодержащее .	290
Полиуретановое .	140	Полиимидное . .	350
Полиакрилатное .	180	Кремнийорганическое	700

Однако термостойкость покрытий можно повысить подбором пигментов и наполнителей, введением термостабилизаторов (не говоря уже о химической модификации полимеров).

В ряде случаев покрытия должны обладать и хладостойкостью, т.е. не разрушаться при низких температурах. Например, поверхность космического корабля, обращенная к солнцу, нагревается до 200 °С, а находящаяся в тени – охлаждается до – 180 °С. Установки для производства жидкого азота, кислорода и водорода охлаждаются до – 90, – 150 и – 250 °С, т.е. до температуры, близкой к абсолютному нулю. Что же будет при этих температурах с лакокрасочными покрытиями, ведь при отрицательных температурах они становятся хрупкими?

Способность полимера сохранять эластичность при низких температурах характеризуется температурой стеклования. Для разных полимеров она различна и зависит от их природы. Наверное, вы замечали, что поливинилхлоридные пленки, из которых изготавливают плащи, сумки и т.д., при температурах около нуля делаются жесткими, а при – 20 °С – уже ломкими. Температуры стеклования ( $T_g$ ) некоторых полимеров (в °С) приведены ниже:

Полиметилакрилат	– 3	Полидиметилсилоксан	– 12
Поливинилиденхлорид	– 17	Фторсодержащие полимеры	– 150
Каучук натуральный	– 73		

Фторсодержащие и кремнийорганические полимеры – наиболее подходящи для получения лакокрасочных покрытий, способных выдерживать низкие температуры. Обычные же покрытия – масляные, алкидные, перхлорвиниловые и др. – становятся хрупкими уже при температурах от – 10 до – 20 °С.

Мы уже говорили о том, что лакокрасочное покрытие, полученное на металлической подложке, при охлаждении испытывает сжатие, так как его термический коэффициент линейного расширения больше коэффициента линейного расширения металла. При этом оно делается хрупким и может удержаться на поверхности только при условии хорошей адгезии. Поэтому поверхность агрегатов и деталей, эксплуатируемых при низких температурах, необходимо особенно тщательно готовить к окраске – применять пескоструйную обработку, фосфатирова-

ние, оксидирование и т.д. Например, детали установок для производства жидкого водорода после такой обработки окрашивают эпоксинополиамидными или фторорганическими эмалями, которые выдерживают охлаждение до  $-250^{\circ}\text{C}$ .

Еще одна важная проблема – горючесть лакокрасочных покрытий. История знает случаи страшных пожаров с многочисленными человеческими жертвами, когда деревянные перегородки, двери, полы и другие предметы горели не как свечка – медленно, а как порох. И в ряде случаев – это была «вина» лакокрасочных покрытий.

В начале нашего века на огромном океанском лайнере вспыхнул пожар, пламя мгновенно распространилось по всем окрашенным поверхностям, и весь корабль в считанные минуты был объят пламенем.

В салонах пассажирских самолетов курить запрещено, но однажды недисциплинированный пассажир закурил и прикоснулся горячей сигаретой к тканевой обшивке, покрытой нитролаком и нитроокраской. Обшивка тотчас начала гореть, пламя стало быстро распространяться по поверхности, и только чудом удалось локализовать пожар и спасти людей и самолет. На легких самолетах органы управления, обтянутые тканью, покрывали специальным усадочным нитроцеллюлозным лаком. Такие обшивки легко воспламеняются даже от спички или сигареты. Заметьте, что во всех перечисленных случаях применялись нитроцеллюлозные лаки и эмали, а, как известно, нитрат целлюлозы – вещество, по горючести родственное пороху – пироксилину.

Как же решили проблему снижения горючести лакокрасочных покрытий? Могут ли они защитить от действия огня ткани и древесину, бумагу и пластмассы. Первый путь – это создание для авиационных конструкций усадочных лаков на основе других эфиров целлюлозы – этилцеллюлозы или ацетобутирата целлюлозы, молекулы которых не содержат нитрогрупп, способствующих интенсивному горению. Ткань, покрытая такими лаками, тоже горит, но в десятки раз медленнее,



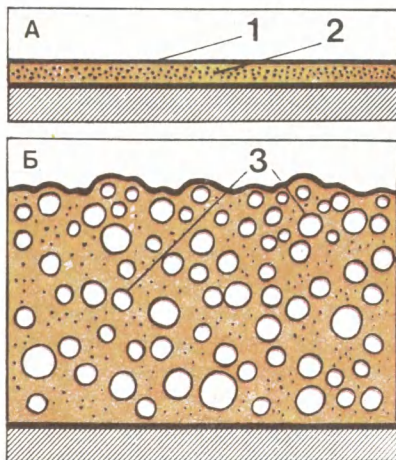


Рис. 26. Огнезащитная краска до (А) и после (Б) действия огня:

1 – пленкообразующее, 2 – частицы парафара, 3 – поры, заполненные газообразными продуктами разложения парафара

чем ткань, покрытая нитролаком, а это уже дает возможность своевременно погасить пламя. Были синтезированы также полимеры, содержащие большое количество хлора, например хлорированный поливинилхлорид, в состав которого входит 62–64% хлора. Такой полимер при действии огня разлагается с выделением большого количества газообразного хлора, который препятствует горению.

Второй путь – это введение в состав лакокрасочного материала антипиренов – веществ, снижающих горючесть пленки лакокрасочного покрытия, например борной кислоты.

В одном из отсеков помещения возник пожар. Перегородки, разделяющие помещение, изготовлены из алюминиевого сплава, температура плавления которого составляет 600–700 °С. Через несколько минут перегородки разрушатся, рухнут, и пламя распространится дальше – все это произойдет в считанные минуты.

Но на пути пламени встала краска, необычная краска: при нагревании она раздулась, ее объем увеличился в десятки раз,

она стала пористой и нетеплопроводной. Благодаря этому перегородка на некоторое время была изолирована от действия пламени. Этого времени было достаточно, чтобы локализовать очаг пожара.

Что же это за краска? Ведь обыкновенная краска при толщине слоя 100–200 мкм обладает низкими теплозащитными показателями.

Ученые и технологи попытались заставить слой краски раздуваться, делаться пористым при контакте с огнем и тем самым создавать теплозащитную оболочку. Это оказалось возможным при введении в состав краски тонкодисперсных добавок – парафоров, например моноаммонийфосфата. Механизм образования огнезащитного покрытия следующий: сначала пленка краски при действии огня делается пластичной, затем при определенной температуре (в зависимости от природы парафора) парафор начинает разлагаться с выделением газа, который вспенивает краску (рис. 26). Некоторые минеральные наполнители тоже способны «раздуваться» при нагревании за счет испарения кристаллической влаги, в результате чего краска вспенивается. Огнезащитный эффект таких красок сохраняется в течение нескольких десятков минут (это зависит от состава краски и ее толщины), после чего она разрушается. Но этого времени часто достаточно для принятия необходимых мер по ликвидации очага горения.



ГЛАВА  
**7**

## **КРАСКИ ПОГЛОЩАЮТ, ИЗЛУЧАЮТ И ОТРАЖАЮТ СВЕТОВУЮ И ТЕПЛОВУЮ ЭНЕРГИЮ**

Попробуем задаться некоторыми простыми вопросами. Например, зачем цистерны с бензином и другими летучими жидкостями, а также верхнюю часть фюзеляжа самолета окрашивают белой (или алюминиевой) краской? Почему внутренние поверхности оптических приборов окрашены в глубоко-черный цвет и почему они матовые? За счет чего достигается высокая яркость опознавательных знаков, светящихся в дневное время, и почему некоторые краски светятся в полной темноте?

На все поставленные вопросы можно ответить, рассмотрев оптические свойства покрытий. К ним относятся цвет, прозрачность, блеск, светостойкость, а также способность поглощать и отражать световую энергию в видимой, инфракрасной и ультрафиолетовой частях спектра. Все эти свойства определяются в основном пигментной частью лакокрасочного материала, пленкообразующее играет тут второстепенную роль.

Начнем рассмотрение оптических свойств лакокрасочных материалов с выяснения, чем же определяется цвет. Действительно, палитра лакокрасочника насчитывает тысячи различных расцветок. Каждый пигмент имеет определенный цвет, и, смешивая их, можно получить покрытия самых различных цветов и оттенков. Так, меняя соотношение между двумя пигментами белого и красного цвета, можно составить сто расцветок, различаемых человеческим глазом. Трудно себе даже представить, сколько цветов и оттенков можно составить, используя все имеющиеся пигменты.

От чего зависит цвет? Напомним, что солнечный свет имеет сложный спектр – рентгеновские, ультрафиолетовые, видимые и инфракрасные лучи (рис. 27). Цвет покрытия зависит от того, какие лучи отражает или поглощает пигмент. Если пигмент отражает почти весь падающий на него свет, покрытие кажется белым. Если он поглощает весь падающий на него свет, то покрытие кажется черным. Когда пигмент поглощает только часть лучей спектра, то как раз и возникает эффект окраски. Лучи дневного света падают на покрытие, содержащее синий пигмент, например ультрамарин, милорь. Такой пигмент поглощает зеленые, желтые, красные и другие лучи, кроме синих, которые отражаются. Их и воспринимает человеческий глаз.

Можно получить множество лакокрасочных материалов различных цветов, смешивая два, три, пять и более пигментов. Как же в этом случае возникает цветовой эффект? При смешивании нескольких пигментов, например синего и желтого, отражаются лучи синего и желтого цвета, которые, смешиваясь, создают цветовой эффект, воспринимаемый глазом как зеленый цвет. В зависимости от содержания и природы того или иного пигмента, входящего в состав лакокрасочного материала, изменится его цвет.

Мы воспринимаем ту или иную окраску предмета потому, что особые нервные клетки глаза избирательно реагируют на энергию, которую несет свет той или иной длины волны. Так, свет с длиной волны около 400 мкм раздражает только те клетки глаза, которые преобразуют поступающий сигнал

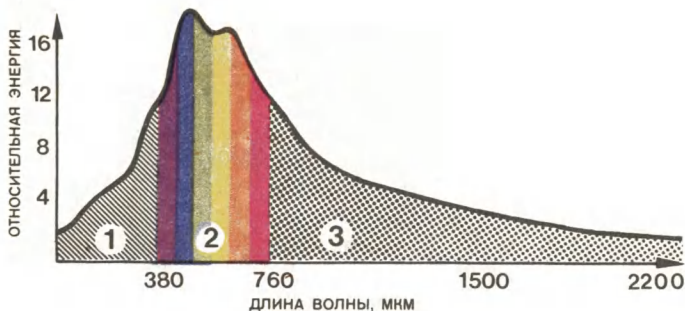


Рис. 27. Распределение энергии в солнечном спектре:  
1 — ультрафиолетовые лучи, 2 — видимые лучи, 3 — инфракрасные лучи

в ощущение «вижу синее». Свет с длиной волны 700 мкм воспринимают уже другие клетки, их реакция — «вижу красное». Если в глаз попадают оба эти луча света одновременно, то раздражение, вызванное ими, воспринимается как «вижу фиолетовое».

До сих пор мы говорили только об одном из оптических свойств покрытий — цвете, обусловленном способностью пигментов поглощать и отражать видимый свет. А как реагируют пигменты на невидимые для человеческого глаза области спектра — ультрафиолетовую и инфракрасную? Оказалось, что некоторые пигменты, обладая одинаковым цветом, по-разному отражают ультрафиолетовые и инфракрасные лучи. Например, цинковые белила, сернистый цинк, титановые белила поглощают основную массу ультрафиолетового излучения, а пигмент марки М их отражает. Эти удивительные свойства пигментов были использованы для создания лакокрасочных материалов белого цвета, применяемых для визуальной и оптической маскировки различных объектов на фоне снега.

Два самолета окрашены разными эмалями белого цвета. При визуальном (т. е. невооруженным глазом) наблюдении оба

самолета на фоне снега мало заметны, потому что кривые отражения этих эмалей в видимой части спектра совпадают со спектральной кривой отражения снега. Но стоит сфотографировать самолеты в ультрафиолетовой части спектра, как один из них будет выглядеть на снимке черным, а другой – белым. Дело в том, что первый самолет был окрашен эмалью на основе цинковых белил, которые поглощают ультрафиолетовое излучение, другой – эмалью, содержащей пигмент, отражающий, как и снег, почти все ультрафиолетовое излучение.

Изучая спектральные кривые отражения зелени, песка, земли, ученые создали лакокрасочные материалы, спектральные характеристики которых совпадают со спектральными характеристиками естественных фонов.

Эмаль А содержит в качестве пигментной части желтый крок, милорь, железный сурик и небольшое количество технического углерода (для получения заданного оттенка); покрытие на основе этой эмали по цвету и матовости точно совпадает с цветом березовых листьев и травы. Окрасим ею какой-либо предмет. Заметить его невооруженным глазом на фоне зелени нельзя. Казалось бы, цель достигнута. Но при фотографировании на пленку, чувствительную к инфракрасным лучам, получится изображение черного цвета на фоне светло-серой зелени.

В чем же дело? А в том, что составитель эмали забыл о способности пигментов по-разному отражать инфракрасное излучение. Для того чтобы убедиться в этом, рассмотрим кривые отражения естественной зелени и покрытий эмальями А и Б (рис. 28); последняя составлена с учетом оптических свойств пигментов. Как видно, листья березы обладают большой отражательной способностью в инфракрасной области спектра, а наша эмаль, вернее, покрытие, наоборот, поглощает инфракрасное излучение, вследствие чего оно выделяется на фоне зелени и на снимке имеет черный цвет.

Любой вид излучения обладает определенной энергией. Когда излучение поглощается телом, его энергия превращается

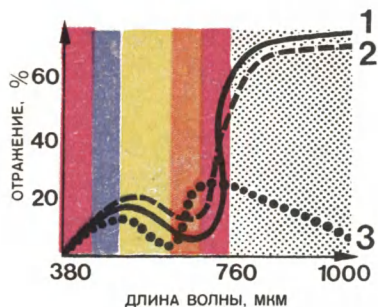


Рис. 28. Кривые спектрального отражения листьев березы (1) и эмалей (3, 2).

в теплоту, и тело нагревается. Как мы уже упоминали, разные пигменты неодинаково поглощают и отражают солнечные лучи. Большую часть падающих на них лучей отражают белые поверхности.

Хорошее металлическое зеркало отражает около 90–95% световой энергии, остальная поглощается стеклом и металлической пленкой зеркала. Покрытия эмалью, содержащей алюминиевую пудру, частицы которой представляют собой своего рода мельчайшие зеркала, отражают 60–75% световой энергии. Казалось бы, это предел для лакокрасочного покрытия. Но изучение оптических свойств белых пигментов показало, что имеются большие возможности для увеличения коэффициента отражения. Например, одна частичка оксида магния (белого цвета) отражает всего 7% падающего на нее света, остальные лучи проходят свободно через кристалл пигмента, затем многократно отражаются от частичек, находящихся в нижних слоях, причем это отражение достигает 99%. Светоотражающие эмали обычно содержат в качестве пигментов титановые белила рутильной формы; при этом коэффициент отражения покрытий достигает 85%. Пленкообразующие же не должны поглощать световую энергию. Этому требованию удовлетворяют акрилаты.

Теперь понятно, почему цистерны, различные емкости, а также фюзеляжи самолетов окрашивают в белый цвет.

На аэродроме стоят три одинаковых самолета. Один покрыт только бесцветным лаком, другой окрашен в белый цвет и третий – в защитный (зеленый). Лето, полдень, жарко светит солнце. Если измерить температуру в салонах этих самолетов, то можно убедиться, что лакокрасочное покрытие существенно на нее влияет: в салоне первого самолета температура на 4–6 °С, а в салоне третьего – на 10–14 °С выше, чем в салоне самолета, окрашенного в белый цвет.

Нетрудно понять, почему внутренние поверхности оптических приборов окрашены в черный цвет: все падающие на эти поверхности лучи поглощаются и не мешают наблюдению.

Солнечная световая энергия, несущая тепло, отражается лакокрасочными покрытиями, имеющими высокий коэффициент отражения (70–90%). А как обстоит дело с тепловой энергией уже нагретого тела? Тепло может «уходить» из него двумя путями: при охлаждении поверхности воздухом или жидкостью, омывающими нагретую поверхность, и излучаться в окружающее пространство (радиация).

Излучающая способность нагретого тела определяется физическими свойствами его поверхности и характеризуется коэффициентом черноты. За эталон принимается окисленная пластинка никеля, с которой и сравнивается исследуемая поверхность с помощью специальных приборов, фиксирующих излучаемое тепло. Следует сразу же оговориться, что цвет поверхности при этом не имеет отношения к коэффициенту черноты. Чем выше значение коэффициента черноты, тем интенсивнее излучается тепло. Коэффициент черноты составляет примерно 0,85–0,90 для эмалей, содержащих титановые белила, 0,90 – зеленую окись хрома, 0,95 – технический углерод и 0,25 – для эмалей, содержащих алюминиевый порошок.

Способность тел излучать тепловую энергию навела ученых на мысль о возможности повышать эту способность, нанося на поверхность специальные покрытия. Приведем несколько примеров.



С развитием реактивной техники скорости самолетов резко возросли. Вследствие трения о воздух поверхность самолета в полете сильно разогревается. При скорости около 2500 км/ч температура разогрева обшивки самолета достигает примерно 160 °С. В таких условиях снижается прочность металла и происходит интенсивное старение неметаллических материалов — пластмасс, герметиков. Да и летчику приходится трудно в душной кабине. Разогрев обшивки можно значительно уменьшить, применяя лакокрасочные материалы. Так, были созданы эмали с коэффициентом черноты приблизительно 0,8–0,9. Температура поверхности самолета, окрашенного этими эмалями, значительно ниже температуры окружающей среды благодаря высокой излучательной способности покрытия.

Другой пример — космический корабль. В нем находятся различные установки и приборы, которые при работе выделяют тепло. Люди, находящиеся в корабле, также выделяют тепло, а если к этому добавить тепло, которое получает корпус корабля в результате интенсивной солнечной радиации, то станет ясно, что через некоторое время температура внутри корабля может подняться выше допустимой и приборы выйдут из строя. Чтобы этого не произошло, нужно регулировать теплоотдачу стенок корабля.

Поскольку поверхность корабля, обращенная к Солнцу, нагревается до +200 °С, а теневая сторона охлаждается до –180 °С, нужны лакокрасочные покрытия, которые бы поглощали и одновременно отражали тепловую энергию. После тщательного изучения излучающей и поглощающей способности пигментов и пленкообразующих были созданы материалы с соответствующими оптическими параметрами. С их помощью можно регулировать количество излучаемого и поглощаемого тепла. Например, если надо, чтобы предмет сохранял определенную температуру, применяют специальную эмаль, покрытие которой поглощает и излучает одинаковое количество тепла; если надо отвести тепло, получают лакокрасочное покрытие, которое излучает больше тепла, чем поглощает.

Не только поверхность корабля, но и многие другие предметы, например шлемы космонавтов, ранцы жизнеобеспечения, детали лунохода, окрашивают эмалями с определенными оптическими свойствами. Чрезвычайно важно, чтобы эти свойства в условиях космического полета сохранялись длительное время.

Известно, что в космическом пространстве «свирепствует» солнечная радиация, особенно опасны ультрафиолетовые лучи и радиационное излучение. От воздействия этих факторов, да еще при температуре около  $200^{\circ}\text{C}$  и в глубоком вакууме ( $133 \cdot 10^{-9}$  Па, или  $1 \cdot 10^{-9}$  мм рт. ст.) пигменты и связующие претерпевают физические и химические изменения, в результате которых может измениться коэффициент отражения эмали, а следовательно, нарушится тепловой баланс летательного аппарата. Практикой проверено, что созданные советскими учеными специальные покрытия могут длительное время эксплуатироваться в космическом пространстве, не изменяя своих свойств.

Лакокрасочные покрытия помогли решить еще одну проблему – улучшение видимости предметов: самолетов и автомобилей, стрелок и цифр приборов, а также бакенов на реке или опознавательных знаков на шоссе, которые необходимо разглядеть в сумерках, в тумане, в полной темноте.

Вы плывете на теплоходе. Корабль выходит на широкие просторы Куйбышевского моря и, несмотря на то что солнце уже село за горизонт и наступили сумерки, вы видите далеко, за многие сотни метров, яркую красную точку – это бакен, указывающий фарватер кораблю. В это время суток бакены белого цвета уже были бы не видны. Через полчаса сумерки сгустились, и красный бакен тоже стал незаметен. А вот утром на море был туман, но, представьте, красный бакен опять был отлично виден, хотя берега и бакены белого цвета не были видны.

По шоссе мчатся два автобуса, их кузова окрашены в серо-голубой цвет, на фоне которого ярко выделяется широкая красная полоса. Машины опустились в долину и попали в полосу

тумана. Одна машина почти тотчас «растворилась» в тумане, ее контуры слились с окружающей местностью, и она стала плохо различима. Другая машина тоже «потеряла» контуры, но красная полоса на кузове ярко видна и предупреждает пешеходов и водителей транспорта об опасности.

Почему же покрытия эмалями одинакового (в данном случае – красного) цвета различаются по видимости. Раньше считали, что красный цвет наиболее различим для человеческого глаза; теперь установили, что человеческий глаз более чувствителен к желтому цвету. Но вот повысить яркость, т.е. видимость, покрытия удалось сравнительно недавно.

При уменьшении степени освещенности количество световой энергии, отражаемой от поверхности покрытия, полученного нанесением обычной эмали, резко снижается. Это и является причиной того, что мы хуже различаем цвет окрашенного предмета, хуже его видим.

Специалисты задумались, каким путем можно повысить яркость покрытия, причем именно в области желтого и красного излучения. Нужно было найти способ трансформировать световую энергию из коротковолновой части спектра в более длинноволновую, лучше воспринимаемую человеческим глазом. И такие покрытия удалось создать – это так называемые флуоресцентные покрытия. В их состав входят органические вещества – люминесцентные красители, которые светятся только в момент возбуждения, т.е. в момент попадания на них световой энергии. К люминесцентным красителям относятся люмоген светло-голубой (диксантилен), светящийся голубым светом; люмоген желтый, светящийся желтым светом; люмоген красно-оранжевый, светящийся оранжевым светом (именно им окрашивают бакены, самолеты полярной авиации) и некоторые другие.

Сами по себе эти красители обладают большой яркостью, особенно под действием ультрафиолетового излучения, однако при смешении их с пленкообразующими эффект люминесценции уменьшается.

Необходимо было краситель превратить в пигмент, т. е. «закрепить» частички его в полимерную «броню». Для этого краситель смешивали с раствором бесцветной прозрачной конденсационной смолы, затем растворитель выпаривали и проводили дальнейшую поликонденсацию уже окрашенной смолы при нагревании. Полученную окрашенную твердую и хрупкую смолу в охлажденном состоянии измельчали до частичек диаметром 10–30 мкм.

Однако главной была задача найти пленкообразующее, на основе которого можно получить флуоресцентную краску с максимальной интенсивностью свечения. Ученые пришли к выводу, что это должен быть прозрачный, светостойкий, бесцветный полимер, отверждающийся на холоду, например полиакрилат. Изготовили краску, окрасили пластинки и провели испытания в атмосферных условиях – покрытие ярко светилось. Однако прошло 2–3 мес., и свечение стало менее интенсивным, пигмент начал выцветать от действия солнечных лучей.

Необходимо было защитить покрытие от действия ультрафиолетового излучения. С этой целью поверх флуоресцентного покрытия нанесли прозрачный акриловый лак, в который были введены специальные вещества – сенсбилизаторы, поглощающие основную часть ультрафиолетового излучения. С помощью такого фильтра удалось повысить срок эксплуатации покрытия в несколько раз.

Свечение покрытия происходит по обе стороны от его поверхности. Для использования энергии свечения, которая поглощается поверхностью подложки, на нее наносят светоотражающий подслои с большим коэффициентом отражения – белую акриловую эмаль с коэффициентом отражения света около 0,80–0,82.

Таким образом, флуоресцентное покрытие представляет собой многослойный «пирог», где каждый слой играет свою роль: сначала защитное, антикоррозионное покрытие; затем покрытие белого цвета, отражающее цветное свечение; поверх

него покрытие флуоресцентной эмалью, излучающее цветное свечение; сверху лак – светофильтр, который предохраняет цветную эмаль от выцветания.

Люминесцентные красители и краски на их основе (флуоресцентные) с большим эффектом используются при создании рекламы, в театре, где с помощью ультрафиолетового подсвета (невидимого для человеческого глаза) в полной темноте достигается необычно эффективное свечение декораций, костюмов.

Казалось бы, задача решена – яркие светящиеся покрытия созданы. Но ведь в темноте они не светятся, а создать искусственный подсвет не всегда возможно.

Возможен, например, такой случай. Ночь, пилот уверенно ведет самолет. Приборы имеют искусственный подсвет, цифры на шкалах и стрелки отчетливо видны. Внезапно электрическое освещение приборной доски вышло из строя. Показания приборов не видны, создалась аварийная ситуация. Так могло бы быть, если бы не были изобретены фосфоресцентные краски, на основе которых получают покрытия, светящиеся в полной темноте.

Существуют фосфоресцентные краски двух типов: краски постоянного свечения – продолжительность свечения покрытий, содержащих такие краски, достаточно велика – и краски временного действия, которые светятся только несколько минут или часов (до 12 ч) после из облучения.

Название таких красок – фосфоресцирующие – было дано им около 1000 лет тому назад, когда алхимики в поисках «философского камня» прокалили тяжелый шпат с углем и получили вещество, которое после пребывания на свету начинало светиться в темноте. В XVII в. светящиеся порошки были получены прокаливанием устричных раковин с серой. Эти порошки ошибочно называли фосфором, так как полагали, что получен искусственный фосфор. Можно и сейчас встретить людей, наив-

но думающих, что светящиеся в темноте краски содержат желтый фосфор. Однако это не так.

В 1903 г. В. Круксом было обнаружено, что при радиоактивном распаде  $\alpha$ - и  $\beta$ -частицы и  $\gamma$ -кванты, вылетающие из ядер атомов радиоактивного вещества, ударяясь о грани кристалла сульфида цинка, возбуждают свечение. При ударе частиц возникают отдельные вспышки – сцинтилляции, а  $\beta$ -частицы и  $\gamma$ -кванты вызывают сплошное свечение, сходное с фосфоресценцией.

Таким образом, видимое свечение светосостава является результатом фосфоресценции всего состава и большого числа отдельных вспышек (сцинтилляций). При определенном содержании радиоактивного вещества обеспечивается необходимая интенсивность свечения.

В состав фосфоресцентных красок (светосоставов) постоянного свечения входят радиоактивные вещества и пигмент, способный светиться под действием радиоактивных излучений. При определенном содержании радиоактивного вещества обеспечивается необходимая интенсивность свечения. В качестве радиоактивного вещества в фосфоресцентных красках (постоянного действия) обычно применяют смесь радиотория и мезотория. И хотя содержание радиоактивных веществ буквально ничтожно, они могут оказывать вредное действие на организм.

Поэтому работы, связанные с нанесением этих составов и их эксплуатацией, небезопасны. Наручные часы с цифрами, покрытыми таким составом, имеют постоянную радиоактивную дозу на верхнем пределе допустимой нормы. Поэтому светосоставы постоянного действия разрешены к применению лишь там, где без них обойтись невозможно.

Были разработаны менее вредные светосоставы временного действия. Явление свечения состава из сернистого кальция с незначительным содержанием висмута было известно еще в 1887 г.

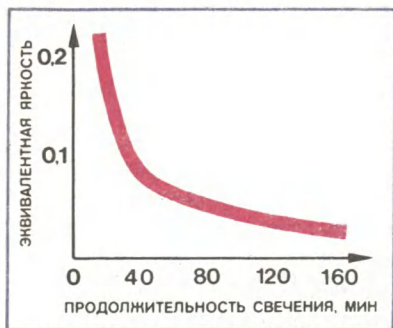


Рис. 29. Изменение яркости свечения светосостава временного действия на основе сульфида цинка.

В настоящее время в качестве основы светосоставов применяют сернистые соединения кальция, бария, стронция, цинка и кадмия. Однако сами по себе эти вещества не излучают энергии, поэтому необходимо добавить еще и активатор, например такие металлы, как висмут, медь, марганец или серебро. Содержание меди обычно составляет 0,00005 г, а содержание марганца — 0,002 г на 1 г сульфида цинка. Для внедрения атомов металла-активатора в решетку соли металла необходимо присутствие плавней, которые сплавляются и с основой состава, и с металлом-активатором.

Светосоставы обладают способностью возбуждаться под действием коротковолновой энергии, аккумулировать ее и затем излучать в течение определенного времени. В качестве пигментов для эмалей временного действия используют светосоставы фиолетового, синего, голубого, зеленого, желтого и оранжевого свечения. Для желтой эмали в качестве плавня применяют смесь сульфатов натрия и калия, для оранжевой — ортофосфат лития.

В качестве пленкообразующего применяют лаки на основе акрилового сополимера, иногда на основе природных веществ — шеллака или даммары.

Если попытаться коротко объяснить, как и почему происходит свечение, то надо сказать, что при поглощении световой

энергии светосоставом происходит его ионизация, т.е. отрыв электронов. В результате последующего обратного присоединения электронов к ионам световая энергия снова освобождается, возникает свечение.

По мере расходования аккумулированной световой энергии яркость свечения светосоставов временного действия уменьшается (рис. 29). Поэтому покрытия необходимо периодически подвергать световой зарядке. Продолжительность зарядки невелика и зависит от интенсивности источника. Даже пламя спички может подзарядить покрытие, правда, ненадолго.

Еще много лет тому назад химики заметили, что различные неорганические и органические соединения при нагревании изменяют цвет, причем после охлаждения некоторые из них восстанавливают первоначальный цвет. Например, соединения солей кобальта с гексаметилентетрамином при нагревании до  $35^{\circ}\text{C}$  изменяют цвет от розового до голубого, а затем при охлаждении становятся опять розовыми. Оказывается, в этом и подобных соединениях при повышении температуры отщепляются молекулы кристаллизационной воды, что приводит к изменению цвета соединения; при охлаждении вещество вновь поглощает воду из воздуха, и цвет восстанавливается. Так, цвет комплексного соединения иодида ртути и иодида меди при  $65^{\circ}\text{C}$  изменяется от карминово-красного до шоколадного, а при охлаждении снова восстанавливается. А вот если нагреть оксид железа  $\text{FeO}$ , то при  $280^{\circ}\text{C}$  он окисляется до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , и цвет из желтого становится красно-коричневым. Если соль углекислого кадмия нагреть до  $310^{\circ}\text{C}$ , она из белой превращается в коричневую. Обе эти реакции уже необратимы.

На основе пигментов, обратимо изменяющих цвет при нагревании, созданы термочувствительные лакокрасочные материалы, при применении которых можно контролировать температуру поверхностей, особенно там, где применять обычные способы измерения температуры невозможно, например на поверхности движущихся валов, подшипников, поверхностей самолетов во время полета и т.д. В этом случае не надо устанавливать большое число термодатчиков для регистрации темпера-

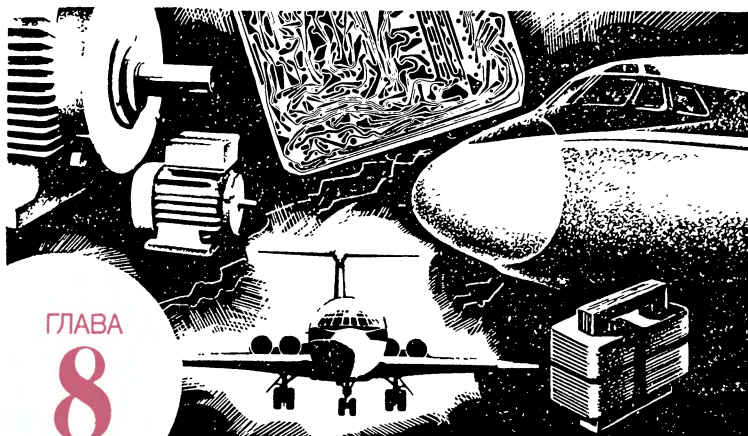


турных полей – достаточно нанести кистью термочувствительную эмаль и по изменению цвета судить о температуре в данном месте конструкции.

Может быть, наш рассказ об оптических свойствах покрытий и не был исчерпывающим, но вы, наверное, поняли, какое исключительно важное значение имеют эти свойства.

Приведем в заключение один пример, ярко демонстрирующий широчайшие и разнообразные возможности использования специальных красок в народном хозяйстве, в данном случае – флуоресцентных.

Для того чтобы построить современный порт с молом, волнорезами, причалами и другими сооружениями, надо сначала тщательно изучить не только рельеф дна и состав грунтов, но и направление движения песка и гальки в штить, при волнении и в сильный шторм, ибо именно это наносит самые сильные повреждения бетонным стенам. Раньше это делали так: сотни, а то и тысячи тонн гальки метили сверлением или нанесением несмываемой краски, потом сбрасывали ее в различных местах бухты на территории будущего порта, а затем систематически через определенные промежутки времени, в том числе после штормовой погоды, водолазы под водой подсчитывали – определяли: сколько гальки осталось, сколько и куда передвинули волны. Теперь по предложению советских ученых поступают намного проще: окрашивают гальку флуоресцентными красками, а затем следят за ее перемещением прямо с борта судна или самолета, производя последовательное фотографирование в ультрафиолетовом освещении. Этот способ позволил сократить предварительные проектно-изыскательские работы в несколько раз и получить многомиллионную экономию на каждом объекте.



ГЛАВА  
**8**

## ... И ДИЭЛЕКТРИКИ, И ПРОВОДНИКИ

Лаки и эмали широко применяют для покрытия изделий из электротехнических сталей, трансформаторного железа, проводов и т. д. Назначение этих покрытий различно: в одних случаях они могут быть преградой на пути электрического тока, т. е. играют роль изоляторов, в других – способствуют прохождению тока, т. е. могут быть проводниками. Например, изоляция синтетическими лаками и эмалями медных проводов якорей электрических машин приводит к уменьшению сечения проводов, в результате чего уменьшаются габариты электрических машин.

Как же объяснить, почему лакокрасочные покрытия обладают ничтожной проводимостью, т. е. практически не пропускают электрический ток и являются изоляторами (диэлектриками)?

Известно, что высокая электрическая проводимость металлов обусловлена наличием в их кристаллической решетке сво-

бодных электронов. В твердых полимерах, составляющих основу лакокрасочных покрытий, свободных электронов нет, т.е. полимеры не обладают электронной проводимостью. Механизм прохождения электрического тока в полимерах иной. Мы знаем, что макромолекулы одних полимеров содержат полярные группы и, следовательно, являются постоянными диполями. К таким полимерам относятся, например, алкидные и фенольные смолы, полиуретаны. Макромолекулы других полимеров, например полиэтилена, политетрафторэтилена, таких групп не содержат – они неполярны. При наложении электрического поля полярные молекулы стремятся ориентироваться в направлении поля и перемещаются вдоль его силовых линий. Скорость этих процессов, а следовательно, и величина электрической проводимости будут зависеть от ряда факторов. В частности, проводимость будет увеличиваться с возрастанием дипольного момента, уменьшением длины макромолекулы, снижением плотности упаковки макромолекул и др.

В неполярных макромолекулах под действием электрического поля происходит смещение положительных зарядов (ядер) и отрицательных (электронов). Возникает так называемый наведенный диполь. В дальнейшем макромолекула с наведенным диполем будет вести себя как полярная макромолекула. Однако величина наведенных диполей меньше, чем постоянных, поэтому, как правило, проводимость неполярных полимеров меньше, чем полярных. Процесс, протекающий в диэлектриках под действием электрического поля, носит название диэлектрической поляризации. Очевидно, чем больше диэлектрическая поляризация, тем хуже диэлектрик.

Диэлектрические свойства полимеров характеризуются также диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  – величиной, которую легко измерить и которая составляет, например, для фенолоформальдегидных и эпоксидных смол 3,5–4,5, для полистирола – около 2,5, для фторсодержащих полимеров – менее 2. Чем меньше диэлектрическая проницаемость, тем лучшим диэлектриком является полимер. Диэлектрическая проницаемость зависит от природы полимера, от наличия в нем примесей, низкомолеку-

лярных соединений, электролитов и др., которые обычно увеличивают диэлектрическую проницаемость. При прохождении переменного тока через диэлектрики направление поляризации молекул периодически изменяется. В результате часть энергии электрического поля переходит в тепло.

Показателем, характеризующим способность диэлектрика необратимо рассеивать энергию электрического поля в виде теплоты, служит тангенс угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$ . Чем больше  $\operatorname{tg} \delta$ , т. е. чем больше диэлектрические потери, тем хуже диэлектрик. При прохождении тока через полимер с высоким значением  $\operatorname{tg} \delta$  выделяется значительное количество тепла, что может вызвать не только разогрев диэлектрика, но даже его тепловое разрушение (тепловой пробой).

Диэлектрические свойства полимеров в значительной степени зависят от содержания в них влаги и по мере увлажнения ухудшаются. Происходит это потому, что вода, которая обладает некоторой электропроводностью, диффундируя в полимер, заполняет межмолекулярное пространство и тем самым ухудшает его диэлектрические свойства. Следовательно, малая набухаемость лакокрасочной пленки в воде является важным условием сохранения электроизоляционных свойств. Эти свойства ухудшаются также при нагревании.

Электрический двигатель работал при  $120^{\circ}\text{C}$ . Через несколько месяцев двигатель остановился. Его разобрали и убедились, что изоляция на проводах якоря пробита. Оказалось, что масляный лак, которым была пропитана хлопчатобумажная обмотка проводов, в результате теплового старения подвергся термоокислительной деструкции, и пленка лака потеряла изоляционные свойства.

Для защиты электрических агрегатов, эксплуатирующихся при высоких температурах, применяются лакокрасочные материалы на основе аминоформальдегидных, полиэфирных, фенолоформальдегидных, эпоксидных, меламиноформальдегидных и кремнийорганических смол, а также полиимидов.

Электрический ток может проходить как по всему объему полимера, так и по его поверхности. Показателями, характеризующими способность полимера сопротивляться протеканию тока, служат удельное объемное электрическое сопротивление и удельное поверхностное электрическое сопротивление.

Поверхностное электрическое сопротивление сильно зависит от внешних факторов: температуры, влажности окружающего воздуха и т. д. Так, известно, что фарфоровый электроизолятор является отличным диэлектриком, но во влажном воздухе на его поверхности конденсируется тончайший слой влаги, который проводит электрический ток.

Деталь измерительного прибора, эксплуатирующегося во влажном климате, была покрыта электроизоляционным эпоксидным лаком, поверхностное сопротивление которого весьма высоко (примерно  $4 \cdot 10^{14}$  Ом). При перекраске прибора эта деталь была случайно покрыта масляным лаком холодной сушки. Через некоторое время показания прибора стали неточными.

Дело в том, что удельное поверхностное электрическое сопротивление пленки масляного лака в сухом состоянии составляет  $1 \cdot 10^{10}$  Ом, а в увлажненном —  $1 \cdot 10^8$  Ом, что и привело к ухудшению качества изоляции.

Многие электрические машины и приборы работают при высоком напряжении, поэтому к их изоляции предъявляются повышенные требования.

Электрическая проводимость полимеров возрастает с увеличением напряженности электрического поля. При некотором значении напряженности увеличение электропроводности приводит к резкому увеличению силы тока, проходящего через диэлектрик, т. е. к пробое диэлектрика. Хорошими изоляторами являются диэлектрики с высокой электрической прочностью. Высокой электрической прочностью ( $1 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^7$  В/см) обладают неполярные полимеры.

Полимеры применяются в качестве не только электроизоляционных, но и радиопрозрачных покрытий. Способность мате-

риала пропускать радиоволны зависит от его диэлектрической проницаемости. Например, металлы вовсе не пропускают радиоволны, плохо их пропускают материалы с большой диэлектрической проницаемостью, хорошие же диэлектрики для них прозрачны. Поэтому, нанося на детали, служащие детекторами радиоволн, лакокрасочные покрытия, можно защитить их от коррозии, не создавая помех для приема радиоволн.

Радиопрозрачность покрытия зависит от состава лакокрасочного материала, точнее, от диэлектрической проницаемости его компонентов. Так, при испытании двух белых эмалей оказалось, что одна из них обладает плохой радиопрозрачностью. Почему? Потому, что в ее состав входят титановые белила, диэлектрическая проницаемость которых равна 130. Вторая эмаль, изготовленная на цинковых белилах ( $\epsilon = 5$ ), отличается хорошей радиопрозрачностью.

Особенно хорошим диэлектриком должна быть шпатлевка, так как ее наносят более толстыми слоями, чем эмаль. Минеральные наполнители, входящие в состав шпатлевки, должны иметь небольшую диэлектрическую проницаемость. Обычно наполнителями служат кварц ( $\epsilon = 4,2$ ), тальк ( $\epsilon = 6$ ), слюда ( $\epsilon = 7 - 7,5$ ). Естественно, что металлические пигменты для радиопрозрачных покрытий непригодны, так как через металл радиоволны не проникают.

При окраске обтекателя радарной установки в отсутствие мастера ученик по ошибке использовал эмаль, содержащую алюминиевую пудру. Заметив свою ошибку, он перекрасил обтекатель радиопрозрачной эмалью, не удалив предварительно слой алюминиевой эмали. В результате проверки радиотехнические свойства обтекателя было установлено, что радиоволны через обтекатель не проходят. Им преграждала путь эмаль со значительным содержанием металлической пудры.

Добавляя в полимерную основу наполнители с большой диэлектрической проницаемостью, хорошо проводящие ток, можно получить покрытия, электрическая проводимость ко-

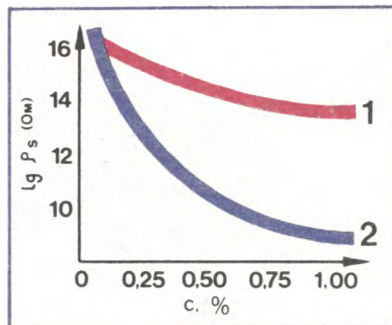
торых меняется в широком интервале. Такие покрытия получают и применяют для разных целей.)

Хорошо известно, что на поверхности диэлектриков при трении скапливаются заряды статического электричества. Такие заряды образуются, например, на стекле, протертом сухой тряпкой; поэтому стекло так трудно очистить от пыли и ворсинок.

Можно ли создать покрытие на основе синтетического полимера (диэлектрика), на котором не возникало бы статического электричества? Оказывается можно.

При прохождении самолета через облака в результате трения о его поверхность микрочастиц воды или кристалликов снега она электролизуется, причем значение электрического потенциала достигает нескольких тысяч вольт. Наличие наведенного электрического потенциала на поверхности резко ухудшает работу радарных установок, находящихся в носовой части фюзеляжа, и антенных устройств радиостанций. Но это еще не все. Наличие зарядов статического электричества на поверхности самолета повышает вероятность поражения его молнией, что грозит уже катастрофой. И тут помощь могут оказать лакокрасочные покрытия. Оказывается, что введением в эмаль некоторого количества технического углерода или металлического порошка можно придать пленке эмали электропроводность, благодаря чему заряды статического электричества будут стекать с окрашенной поверхности и рассеиваться на воздухе. Но применять эмали, содержащие металлические порошки, для окраски радиопрозрачных обтекателей, как указывалось выше, недопустимо. Эмали же, содержащие технический углерод, имеют, естественно, черный цвет, и окраска ими обтекателей радарной установки ухудшает внешний вид самолета. Тогда решили на поверхность обтекателя или на другие немаetalлические поверхности, окрашенные токопроводящей краской черного цвета, наносить обычную эмаль необходимого цвета. Электрический заряд, возникающий на поверхности обычной эмали, переходит в токопроводящий слой и стекает на металлический корпус, что приводит к снижению плотности

Рис. 30. Зависимость удельного поверхностного электрического сопротивления пленки нитролака (1) и акрилатного лака (2) от содержания антистатика (алкамона).



электрического заряда за счет его равномерного распределения по всей поверхности.

Со статическим электричеством также борются, уменьшая удельное электрическое поверхностное сопротивление покрытий. Так, вводя в композицию на основе полиакрилатов 0,5–1,0% (от массы пленкообразующего) поверхностно-активных веществ, получают прозрачные лаковые покрытия, имеющие низкое поверхностное сопротивление (рис. 30). Пленка с удельным поверхностным сопротивлением порядка  $1 \cdot 10^8$  Ом обладает достаточной проводимостью для обеспечения антистатического эффекта. Такие покрытия применяют для экранирования приборов и помещений от статического электричества и электрических помех.

В ряде случаев возникает необходимость придания пленке высокой электрической проводимости. Это возможно при введении в ее состав 95% токопроводящего пигмента, частицы которого, соприкасаясь, обеспечивают протекание электрического тока. Обычно в качестве пигмента применяют графит, серебро, нержавеющую сталь, карбонил калия и др. Порошки цинка и алюминия малоприспособны, так как со временем на их поверхности образуются оксидные пленки и проводимость покрытия сначала снижается, а затем исчезает совсем. На рис. 31 схематически показано прохождение электрического тока через лако-



красочную пленку, содержащую частицы токопроводящего пигмента.

Области применения токопроводящих материалов очень разнообразны. Рассмотрим лишь два примера.

Предположим, надо зафиксировать образование на поверхности металла трещины, которая может привести к разрушению конструкции, а эта трещина расположена на не доступном для осмотра участке нагруженной детали. И тут на помощь приходят токопроводящие покрытия. На металл сначала наносят слой лака, который играет роль подложки, не проводящей ток. Затем на поверхность пленки лака наносят слой токопроводящего лакокрасочного материала, измеряют его сопротивление и емкость. Если в металле появится трещина, слой лакокрасочного материала в этом месте будет нарушен, и приборы тотчас отметят изменение сопротивления и емкости покрытия.

При точечной или роликовой электросварке между свариваемыми деталями остаются зазоры, в которых при эксплуатации часто скапливается влага и интенсивно развивается так называемая щелевая коррозия. Как же защитить внутренние поверхности сваренной конструкции? Казалось бы просто —

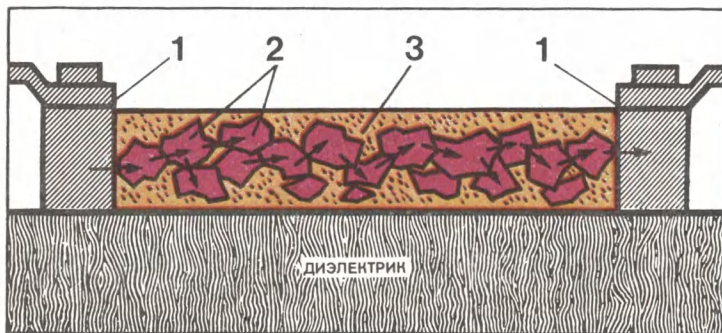
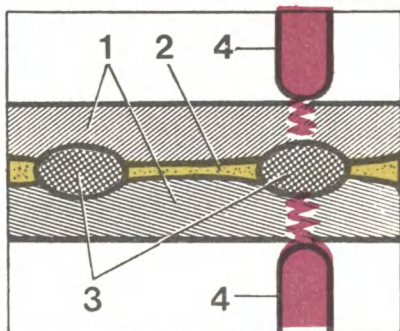


Рис. 31. Схема расположения токопроводящих частиц в лакокрасочной пленке: 1 — электроды, 2 — частицы токопроводящего пигмента, 3 — пленкообразующее

Рис. 32. Сварка металлических листов с помощью токопроводящих паст:  
1 – металлические листы, 2 – паста  
3 – сварные точки, 4 – электроды



предварительно окрасить свариваемые детали. Однако это невозможно, так как обычные лакокрасочные покрытия не являются токопроводящими, их пленки оказывают сильное сопротивление электрическому току, вследствие чего в точке прохождения тока развиваются высокие температуры, что может привести даже к прожогу металла. Можно было бы погрузить уже сваренную деталь в ванну с краской для заполнения межшовного пространства, но часто размеры детали настолько велики, что погрузить их в ванну не представляется возможным. Однако выход был найден и даже не один. Деталь можно предварительно окрасить специальной токопроводящей эмалью и затем сваривать. Можно грунтовать антикоррозионной грунтовкой, которая под давлением электродов способна выдавливаясь в свариваемой точке, обеспечивая беспрепятственный контакт свариваемых деталей и качественную сварку. Однако оба эти способа не обеспечивают гарантированной защиты зазора.

Тогда ученые синтезировали полимеры, на основе которых технологи создали пасты необходимой вязкости. В момент прижима деталей пасты выдавливаются в местах сварки, обеспечивая необходимое качество сварного шва и полное заполнение оставшихся в нем зазоров. Более того, детали, сваренные с применением таких паст, можно затем подвергать химиче-

ской или гальванической обработке, не опасаясь того, что электролит затечет в шов.

Возможность создания на поверхности уже сваренных деталей оксидной или фосфатной пленки и гальванического покрытия в несколько раз повышает сроки антикоррозионной защиты изделий. Однако, если деталь после сварки будет подвергаться гальванохимической обработке, будьте внимательны.

Стальную деталь трактора сварили с применением пасты, затем подвергли ее травлению и фосфатированию и окрасили. Казалось бы все хорошо. Но через короткое время металл в шве начал корродировать. Вскрыли деталь и оказалось, что оставшиеся зазоры не были полностью заполнены пастой. Электролит задержался в зазоре и, естественно, со временем вызвал интенсивную коррозию. Паста должна полностью заполнять всю полость между свариваемыми деталями, как это показано на рис. 32.

Итак, лакокрасочные покрытия в зависимости от их состава могут иметь широкий диапазон электрических свойств – от диэлектриков до проводников.



ГЛАВА

# 9

## НЕ СТРАШНЫ И ПЕСЧАНЫЕ БУРИ

Лакокрасочные покрытия «изнашиваются», а иногда и разрушаются не только под действием воды, агрессивных веществ, высоких температур и пр., но и от механических воздействий.

Посмотрите на поручни в трамвае в местах, где люди держатся за них руками (а за сутки это случается десятки тысяч раз)—слой лакокрасочного материала постепенно утончается и затем полностью стирается.

Автолюбители знают, что наибольший износ лакокрасочного покрытия на поверхности автомобиля происходит на участках, где твердые частицы пыли, песка ударяются о поверхность.

Лобовые кромки крыльев, стабилизатора, воздушного кила на ширину 10–15 см не окрашены. Почему? Их бесполезно красить, все равно через короткое время на этих участках покрытие разрушится от воздействия воздушного потока, содержащего твердые или жидкие частицы: пыль, снег, град или капли дождя.

Во всех описанных примерах происходит эрозия лакокрасочного покрытия. Однако характер эрозии различен: в первом случае – это фрикционный износ, который является следствием многократно повторяющейся деформации материала, во втором и третьем случаях – это абразивный износ (явление «микрорезания»).

Эрозионный износ не только приводит к изменению внешнего вида покрытия, но и может быть причиной коррозии и снижения прочности изделия, его долговечности.

В самолете лопатки компрессора газотурбинного двигателя, которые нагнетают воздух в камеру сгорания, изготавливают из алюминиевых, титановых сплавов или из стали. Частота вращения лопаток компрессора составляет несколько тысяч оборотов в минуту, поэтому скорость воздуха, который движется по каналу компрессора, огромна – несколько сот метров в секунду. Частицы пыли, находящиеся в воздухе, сталкиваясь с лопатками компрессора, разрушают поверхность металла. Сам по себе износ металла невелик, но защитное покрытие на его поверхности быстро разрушается. И вот тут-то начинается самое опасное. Поверхность металла начинает корродировать, и если стоянка самолета или вертолета находится вблизи моря, в районе промышленных предприятий или в сельской местности, где применяются ядохимикаты и удобрения, то коррозия усиливается. При глубине разрушения всего 0,1–0,2 мм предел выносливости снижается на 30–60%. Если же лопатка сломается, двигатель выйдет из строя и произойдет катастрофа.

Как же с этим бороться? Каким должно быть покрытие, устойчивое к абразивному износу и одновременно защищающее металл от коррозии?

Покрытие должно быть прочным, устойчивым к микрорезанию частицами абразива и достаточно эластичным, чтобы противостоять скалыванию и растрескиванию. Покрытие должно обладать способностью поглощать кинетическую энергию удара частицы абразива за счет обратимой собственной деформации, а для этого оно должно иметь оптимальную толщину.

Известно, что износостойкость металлических материалов находится в прямой зависимости от их твердости. Основываясь на этом, для создания покрытий решили выбрать очень твердые материалы: силикатные, металлокерамические, гальванические (никелькадмиевые). Проверили абразивостойкость покрытий и убедились, что очень твердые пленки сравнительно быстро разрушаются. Это происходит потому, что они неэластичны, обратимые деформации их очень малы, т.е. покрытия являются хрупкими. Частицы абразива, ударяясь о поверхность твердого и хрупкого покрытия, скалывают его отдельные участки, и оно постепенно разрушается.

Большей износостойкостью обладают полимерные покрытия. Их твердость меньше, но зато эластичность значительно больше.

Почти идеальными для работы в условиях, при которых возможна эрозия, являются резиновые покрытия (например, на основе полиуретановых каучуков). Они нашли широкое применение в судостроительной и других отраслях промышленности для защиты различных ответственных деталей. Однако термостойкость этих покрытий сравнительно низка. В этом смысле лучшими защитными свойствами обладают пленки эпоксидно-полиамидных эмалей.

Мы уже говорили о том, что при повышении температуры свойства полимерных покрытий резко изменяются. Уменьшаются прочность и твердость, а эластичность вначале увеличивается, затем снижается. Эрозионная стойкость при этом сначала возрастает, а затем снижается, достигая максимума в том же температурном интервале, в котором наблюдается максимальная эластичность (рис. 33). При более высоких температурах пленка становится более мягкой и теряет значительную часть прочности, теперь уже частицы абразива легко ее режут, отрезанные частички отслаивают, в результате чего пленка разрушается. Эластичные, но прочные полимеры значительно более устойчивы к многократным ударам частичек пыли, песка, чем твердые, но хрупкие лакокрасочные покрытия.

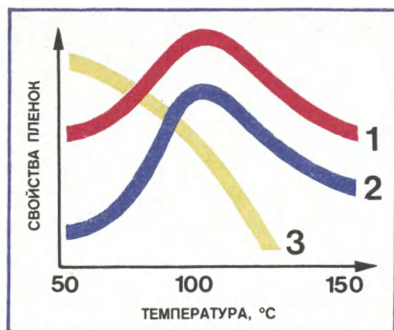


Рис. 33. Зависимость эрозионной стойкости (1), эластичности (2) и прочности при растяжении (3) эпоксидполиамидной лаковой пленки от температуры.

Вернемся к автомобилю. Частицы песка и пыли постоянно ударяются о нижнюю поверхность крыльев и кузова. Через некоторое время покрытие, состоящее из антикоррозионного грунта и эрозионно-стойкого покрытия — мастики, начинает постепенно разрушаться. По мере разрушения покрытия влага проникает к поверхности металла, и металл начинает корродировать (рис. 34). Внешне это вначале незаметно. И только когда тонкий стальной лист прокорродирует насквозь и продукты коррозии начнут разрушать внешний слой лакокрасочного покрытия, станет очевидным, что крыло требует замены.

Автолюбители, однако, ухитряются с помощью полимерных материалов и такое крыло отремонтировать. Для этого сначала удаляют старое покрытие и ржавчину. Затем грунтуют фосфатирующей грунтовкой или свинцовым суриком с олифой (80:20 масс.ч.) и обклеивают стеклянной тканью с помощью эпоксидной смолы, отверждаемой полиэтиленполиамином. Через несколько суток поверхность окрашивают эпоксидной или алкидной эмалью. Иногда покрывают битумной мастикой (битум с резиной) или другими составами.

Ученые создали на основе эпоксидных смол специальное покрытие, которое обладает двумя качествами: эрозионной стойкостью и хорошими пассивирующими свойствами. Лопат-

ки компрессора авиационного двигателя с таким покрытием после коррозионных испытаний не изменяют своей прочности.

Во многих квартирах вы теперь увидите красивый, глянецовый паркет, который не боится горячей воды, мыльных растворов, масел, с которого легко смывается грязь и который практически не истирается при хождении по нему. Этот паркет покрыт специальным лаком, пленка которого отличается высокой прочностью, твердостью, эластичностью, хорошей адгезией.

Окрашенную обычной масляной краской ученическую парту легко поцарапать, поэтому через пару лет она приобретает неприглядный вид. Если же окрасить парту полиуретановой эмалью и сверху покрыть полиуретановым лаком при общей толщине покрытия 100 мкм, она прослужит в несколько раз дольше, так как устойчивость полиуретановых покрытий к истиранию значительно больше, чем масляных.

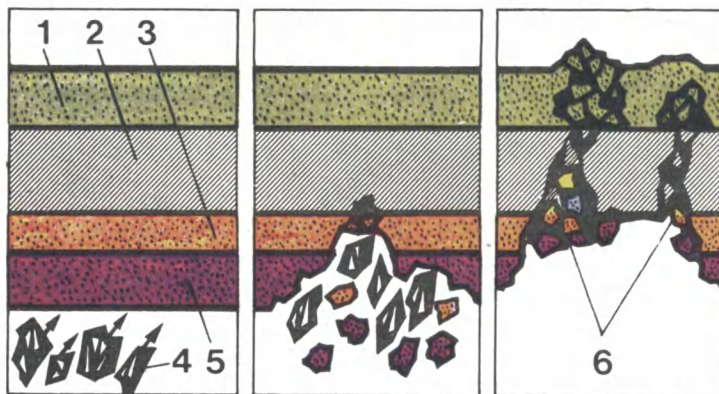


Рис. 34. Эрозионное разрушение покрытия и коррозия стального листа крыла автомобиля в процессе эксплуатации:

1 – лакокрасочное покрытие на внешней поверхности, 2 – стальной лист, 3 – грунт, 4 – защитная мастика, 5 – частицы абразива, 6 – продукты коррозии стали



Иногда требуется, чтобы при соприкосновении одного предмета с другим образовывалась пара с максимальным коэффициентом трения, а иногда, наоборот, требуется снизить коэффициент трения, чтобы один предмет легко скользил по другому.

Механик, обслуживающий самолет, встал на крыло, поскользнулся и упал. А вот самолет садится на огромной скорости на мокрое металлическое полотно временного аэродрома. Тормозит, скользит, стремительно разворачивается и... К счастью, этого не происходит.

Как сделать, чтобы скольжение подошвы ботинка и резины покрышек было минимальным? Применить дюралевую обшивку крыла с рифленой поверхностью нетехнологично, да и это ухудшает аэродинамические свойства. Использование ребристых пластин для взлетно-посадочных плит также не дало положительных результатов, так как при торможении шины колес самолета легко скользили по ним. И тут на помощь пришли лакокрасочники. Они определили, каков должен быть геометрический профиль поверхности и размер шероховатостей на ней, чтобы обеспечить наиболее полное сцепление подошвы ботинка с поверхностью покрытий, и создали специальную быстросохнущую эпоксидную эмаль. В ее состав был введен абразив, частицы которого имели острые грани и были определенных размеров. По такому покрытию даже после дождя человек не скользит при наклоне поверхности до  $30^\circ$ .

С противоскользящим покрытием для аэродромных плит было сложнее: необходимо было подобрать связующее с высокой адгезией к металлу и прочно удерживающее частички абразива с тем, чтобы противодействовать сдвигающим усилиям при торможении самолета. Таким связующим, казалось бы, могли быть эпоксидные смолы. Попытки применить в качестве наполнителя очень крупный абразив дали отличный эффект по сцеплению покрышки с поверхностью, но ... покрышки быстро разрушались. Но затем, когда подобрали оптимальные размер и содержание абразива в краске и температуру отвер-

ждения пленкообразующего (150–180 °С) частицы наполнителя прочно удерживались в слое краски.

Ну, а если, наоборот, надо снизить коэффициент трения до минимума? Можно ли использовать и в этом случае лакокрасочное покрытие?

По пневмопроводу скользит цилиндр с почтой. Стенки трубопровода стальные, цилиндр из алюминиевого сплава. Внутренняя поверхность трубопровода покрыта антикоррозионной краской, цилиндр также окрашен. В процессе эксплуатации выяснилось, что затраты энергии для перемещения цилиндра слишком велики из-за высокого коэффициента трения двух тел. Кроме того, происходит значительный износ покрытий.

Технологи установили, что износостойкость в условиях больших нагрузок, вибраций и скольжения можно существенно снизить, вводя в состав красок тонкодисперсные порошки фторопласта, дисульфида молибдена и других компонентов.

Можно привести еще несколько примеров улучшения технических характеристик различных изделий с помощью лакокрасочных покрытий.

Работоспособность хлопкоуборочного комбайна в значительной степени зависит от качества поверхности (шероховатости) основной детали машины – шпинделя. В процессе работы по его поверхности скользит хлопок. Если она шероховатая, то волокна хлопка будут частично разрушаться, а листья осаждаться на поверхности, и белоснежный хлопок будет пачкаться. Решить эту проблему удалось с помощью все тех же лакокрасочных покрытий. На поверхность шпинделя было нанесено несколько слоев эпоксидного лака (или эпоксидной порошковой краски) толщиной всего в 100 мкм. Повышение гладкости поверхности существенно снизило трение массы хлопка об шпиндель, угроза загрязнения хлопка была устранена.

При испытании серийного пассажирского лайнера было установлено, что скорость его полета на 20 км/ч меньше положенной. Проверили все технические параметры самолета

и установили, что поверхность лакокрасочного покрытия обладает высокой шероховатостью (20–25 мкм при норме не более 4–6 мкм), что и явилось причиной ухудшения аэродинамических качеств самолета. Инженеры подсчитали, что для компенсации утерянной скорости придется форсировать двигатели, что потребует дополнительного расхода керосина при полете Москва–Ташкент на несколько тонн. Пришлось шлифовать всю поверхность самолета с тем, чтобы устранить шероховатость и нанести еще один слой краски. Скорость самолета повысилась до нормальной.

По водяной глади движется судно, кажется, что оно легко скользит, не испытывая трудности, на самом же деле «механическое сердце» судна надрывается, «вытягивая» корпус корабля из водяной толщи. Особенно трудно, если нужно увеличить скорость, тогда сопротивление трению возрастает в несколько раз. Вследствие высокого коэффициента трения поверхности судна о воду пристенный слой воды «прилипает» к поверхности, и корабль вынужден тащить за собой массу воды.

Давно уже ученые бились над тем, как снизить коэффициент трения подводной части судна, приблизив его к коэффициенту внутреннего трения воды. Известно, что туловище рыб покрыто гидрофильной слизью, которая облегчает их перемещение в воде. Химики синтезировали специальные полимеры, содержащие гидрофильные группы, придающие пленкам полимеров способность набухать и даже частично растворяться в воде. Конечно, полимеры, растворяющиеся в воде, пригодны только для эксплуатации в течение короткого промежутка времени, но иногда требуются и такие покрытия. Коэффициент трения лакокрасочных покрытий, изготовленных на основе таких полимеров, приближается к коэффициенту внутреннего трения воды, благодаря чему при движении судна, окрашенного такой краской, затраты энергии на 5–10% меньше, чем при использовании обычной краски. Пока этот способ имеет очень ограниченное применение из-за несовершенства таких покрытий, но поиски в этом направлении продолжают.

Можно привести еще интересный пример увеличения долговечности конструкции с помощью лакокрасочных покрытий. Гребные лопасти винтов, днища быстроходных судов, гидротехнические сооружения и другие изделия, поверхности которых омываются водяным потоком со скоростями выше 30–50 м/с, подвергаются эрозионному разрушению вследствие ударов водяных вихрей, образующихся при турбулентном движении потока (кавитация). Казалось бы, что твердые материалы, такие, как сталь, бетон или жесткие силикатные покрытия, должны выдерживать такого рода воздействие, однако практика показала, что именно они по сравнению, скажем, с гуммированной поверхностью разрушаются сравнительно быстро. Для создания лакокрасочных покрытий, устойчивых к кавитационным воздействиям, необходимы полимеры, обладающие высокими эластичностью, прочностью и хорошей адгезией. Адгезия покрытия играет существенную роль, так как многократные удары волн разрушают адгезионные связи, и поверхность металлической конструкции становится доступной для электролитов. Лакокрасочные покрытия толщиной 250–300 мкм на основе эпоксикаучуковых композиций, виниловых сополимеров надежно защищают поверхность гребных винтов морских и речных судов и других изделий от действия кавитационных нагрузок и коррозии.



ГЛАВА  
**10**

## ЛАКИ И КРАСКИ В ЖИЗНИ ЧЕЛОВЕКА

Уже давно было известно, что цвет оказывает достаточно большое влияние на психику, настроение, а иногда и на поведение человека. Еще М. В. Ломоносов отмечал: «Много утех и прохлада в жизни нашей от цветов зависит». Действительно, не только художники, но и поэты с давних времен для передачи определенного настроения пользовались разнообразной цветовой палитрой. Есть «теплые» и «холодные» цвета, действующие противоположно. Восприятие «теплых» тонов – розового, кремового и т. п. – связано, как правило, с проявлением у человека каких-то положительных эмоций. Цвета «холодных» тонов – голубые, серые – чаще приводят к возникновению отрицательных эмоций. Различные цвета, как утверждал Гёте, вызывают следующие ощущения: красный цвет – возбуждающий, тревожный, горячий, живой, оранжевый – празднично-радостный, желтый – стимулирующий, желто-зеленый – жизнерадостный, «освобождающий», темно-зеленый, природный цвет – ощущение облег-

чения, естественности, голубой – ясности, покоя, синий цвет – более сдержанный, глубокий, фиолетовый – беспокойный, отягчающий.

Гёте был недалек от истины, оценивая влияние цвета на психику человека. Значительно позже, в наше время, венгерские ученые провели интересный эксперимент. Группу людей с завязанными глазами ввели в комнату, стены которой были окрашены в светло-красный цвет, и, хотя никто из них не знал о цвете стен, у всех без исключения было зарегистрировано учащение биения пульса. Затем их перевели в комнату с желтыми стенами, и пульс стал нормальным, а в комнате, где стены были выкрашены в синий цвет, пульс опускался ниже нормы. Научное объяснение этому явлению не было найдено, но опыты эти четко показали, какое большое влияние оказывает цвет на состояние человека. При выборе расцветки стен или обоев для дома стоит, видимо, принимать эти данные во внимание. Конечно, отдельные люди по-разному могут воспринимать цвета, но определенная, научно установленная связь между цветом и психикой человека несомненно существует.

Прежде чем продолжить разговор о роли цвета в жизни человека, необходимо сказать несколько слов об удивительной способности человека видеть и различать цвета. Механизм цветного зрения, по современным представлениям, связан с двукратным превращением энергии: световая энергия превращается в сетчатке глаза сначала в химическую (это фотохимический процесс), которая затем превращается в электрические импульсы. Эти импульсы по нервным волокнам попадают в соответствующий участок мозга, где и формируется представление о цвете. Предполагается, что в сетчатке глаза имеются три цветоощущающих аппарата – отдельно воспринимающие цвета красных, зеленых и синих оттенков. Под действием светового потока любого состава (в пределах видимой части спектра, т. е. с длиной волны от 400 до 700 мкм) в каждом из трех этих аппаратов возбуждение устанавливается на определенном уровне, в результате чего человеческий мозг, синтезируя в единое восприятие все поступающие к нему импульсы,

способен фиксировать одновременно колоссальное число цветов и оттенков, попадающих в поле зрения.

Условия освещенности существенно влияют на восприятие цвета. Разные условия освещения поверхности предмета: свет, тени, полутень, рефлексы – обуславливают способность воспринимать геометрическую форму предмета. Сравните плоский диск и шар одинакового размера и цвета. На поверхности шара имеются тени и полутени, именно поэтому вы ощущаете его объем, а диск воспринимается глазом как плоскость одинаковой степени освещенности. Синтез цветов в мозгу подобен процессу получения цветного изображения поверхности Венеры, телефотографирование которой производилось последовательно через красный, зеленый и синий светофильтры; роль мозга в этом случае поручена ЭВМ. Аналогично происходит и процесс цветной печати «в три цвета» в полиграфии: в этом случае три краски накладываются друг на друга и «просвечивают» – каждая через другие.

Окрашенный предмет может быть воспринят человеком только в том случае, если есть различие между его окраской и цветом окружающего фона. Этим свойством нередко пользуются на сцене, когда актер, одетый в черный бархатный костюм, становится невидимым на черном фоне при слабом освещении. Чем резче контраст между цветом фона и цветом предмета, тем отчетливее мы его видим.

Можно выделить три основные области применения красок: для декоративного оформления жилища, орудий труда, различных машин и механизмов и т.д.; для маркировки различных предметов; в изобразительном искусстве, полиграфии, кино и театре.

Итак, цвет играет важную роль во многих сферах жизни человека. Более 85% всей информации человек получает за счет зрения, причем различие цветов имеет при этом первостепенное значение. Если бы люди потеряли способность различать цвета и видели все только в черно-белом цвете, жизнь крайне бы осложнилась, а с эстетической точки зрения, несомненно, в значительной степени утратила бы свою прелесть.

Лакокрасочные покрытия различных цветов и оттенков широко распространены в быту. Окрашенные холодильник, швейная машина, детские игрушки и многие другие предметы вызывают приятные эмоции. Отделка жилища также связана с применением лакокрасочных покрытий.

При выборе цвета лакокрасочного материала необходимо учитывать назначение комнаты и степень ее освещенности. Детскую комнату, как правило, следует окрашивать в светлые, радостные, мягкие тона. Клеевые краски для этого не годятся, так как получаемые покрытия пачкаются. Лучше применять вододисперсионные краски на основе поливинилацетата или латексные краски. Для спальни или столовой выбирают более спокойные тона – кремовый, светло-зеленый, палевый, иногда комбинируя два цвета. В последнем случае в более светлые тона лучше окрашивать стены в глубине комнаты, т.е. менее освещенные.

Мебель из красного дерева, карельской березы, ореха и других ценных пород древесины покрывают прозрачными лаками. До появления синтетических полимерных лаков применяли шеллачный лак (спиртовой раствор шеллака), но полировать мебель им можно было только вручную. Позднее стали использовать нитроцеллюлозные лаки. Однако и в этом случае также требовалась ручная полировка. А ведь число наносимых слоев лака доходило иногда до 8. К тому же пленки шеллачного и нитроцеллюлозного лаков нестойки к действию спиртов, лимонной кислоты, портятся от соседства с нагретыми предметами.

Но вот были изобретены полиэфирные лаки. При нанесении таких лаков оказалось возможным получить покрытие требуемой толщины за один раз. Полиэфирные лаки на мебельные панели стали наносить методом налива, а полировать – на специальных машинах.

Если на поверхность стола, покрытую таким лаком, случайно попадут капли спирта, одеколona, коньяка или, скажем, пепел от сигареты, то ей это ничуть не повредит – она останется такой же сверкающей.



Однако мода на отделку мебели меняется. Сейчас стал бoльшим спрос на прозрачные бесцветные матовые лаковые покрытия. Задача создания таких покрытий не из легких, так как обычно матовость достигается только при определенной шероховатости поверхности. Мебель же, имеющая шероховатую поверхность, быстро загрязняется, подвержена механическим воздействиям и т.д. Химикам все же удалось получить матовые прозрачные и гладкие покрытия за счет создания оптической неоднородности самой пленки лака.

«Автомобиль не роскошь, а средство передвижения», – утверждали Ильф и Петров. Но автомобили еще и украшают улицу. Задумайтесь об этом. Посмотрите на быстро мчащуюся лавину легковых машин. Каких только нет расцветок! Вишневые, желтые, зеленые, синие, светло-серые, слоновой кости... Все машины блестят полированными поверхностями и создают яркую картину. Но на общем фоне одни автомобили видны лучше, другие – хуже. А это имеет свои последствия – цвет влияет на число аварий! Статистикой установлено, что столкновения между двумя автомобилями происходит чаще (61,3%), если автомобили имеют темную окраску, реже (32,6%), если один окрашен в темный, а другой в светлый цвет, и совсем редко (6,1%), если оба автомобиля имеют светлую расцветку, например белую, желтую, т.е. хорошо различимую издали. Автомобиль, окрашенный в желтый цвет, кажется наблюдателю ближе на 4 м, чем на самом деле. Этот оптический эффект способствует тому, что наезды любого вида транспорта на желтый автомобиль происходят реже, чем на автомобили другой расцветки...

Посмотрим теперь, какие задачи решаются с помощью цвета на производстве.

Если вы загляните в цехи машиностроительного или химического завода, в моторный отсек самолета или машинный зал корабля, то увидите, что трубопроводы, баллоны, агрегаты окрашены в различные цвета. Это информация, предупреждение об особенностях среды, запрещение или разрешение производить те или иные операции. Например, черный цвет балло-

на указывает на то, что в нем находится сжатый воздух, голубой – кислород, емкости для керосина окрашивают в желтый цвет, а противопожарное оборудование – в красный; розовые полосы на контейнере указывают на наличие в нем взрывчатого вещества, синие – едких реактивов и т. д. Система маркировки с помощью цвета регламентируется специальными стандартами.

Этим, однако, значение цвета в производственной среде не ограничивается. Правильно выбранные цвета окраски помещения, оборудования создают комфортные условия работы, благоприятно действуют на функционирование организма, эмоциональное состояние человека, даже на сферу мышления.

Представьте себе поэта, запертого на несколько дней в комнате, окрашенной в мрачный, фиолетовый цвет. Вряд ли он вообще сможет в такой обстановке писать стихи, разве только какие-нибудь тяжелые строфы: окружающий цвет сделал свое дело...

Цветовое оформление любого интерьера требует определенной гармонии при сочетании или противопоставлении различных цветов. Какие же противопоставления могут быть использованы при цветовом оформлении интерьера? По цвету и интенсивности тона, по насыщенности, по фактуре (глянцевые, матовые, полуматовые покрытия), по площади цветового пятна (части поверхности изделия, помещения), наконец, по психологическим характеристикам цвета.

Практика и психофизиологические исследования показывают, что люди, находящиеся в помещении, окрашенном в желтый, оранжевый, красный цвета, испытывают желание активных действий. Светло-желтая, светло-зеленая окраска способствует созданию бодрого настроения; мягкие пастельные тона синего или зеленого оттенков настраивают на пассивный лад; коричневый и фиолетовый – снижают активность, оставляют впечатление грубости, какого-то разлада.

Таким образом выясняется, что с помощью цвета можно существенно влиять на психофизиологическое состояние человека, на его настроение, активность, работоспособность.

Степень освещенности также резко влияет на настроение и производительность труда. В связи с этим рекомендуется окрашивать в светлые тона не только потолок, но и стены и даже пол. Например, покрытие потолка должно иметь коэффициент отражения 75–70%, верхняя часть стены 70–45%, нижняя часть стены и перегородки 65–40%, оборудование 55–25%, а пол 45–15%.

Существенно влияет на производительность труда и контрастность цветов. При увеличении контрастности в 3 раза различимость изделий возрастает с 50 до 90%. Рабочий собирал агрегат из мелких деталей светлого тона. Стол, на котором он работал, был окрашен в белый цвет. Через несколько часов рабочий стал жаловаться на утомление глаз, тяжесть в голове. Когда стол окрасили в темный серо-голубой цвет, контрастность между цветом деталей и стола повысилась в 3–4 раза, утомляемость зрения снизилась, производительность труда возросла.

Казалось бы, какое может оказывать влияние цвет приборных панелей и стен кабины самолета на работоспособность экипажа, который находится в самолете всего 3–5 ч? Оказывается – весьма существенное. Если кабина пилота окрашена в красный или оранжевый цвет, то через некоторое время пульс членов экипажа повышается на 8–10%, внимание и быстрота реакции существенно снижаются. Черный и темно-серый цвет угнетающе действуют на психику. Установлено, что оптимальной является окраска в серо-голубой цвет.

В цехе имеются большие стеклянные проемы, и солнечное излучение нагревает помещение. Как снизить температуру? «Странный вопрос, – подумает иной читатель. – Нужно хорошо проветрить помещение, при чем здесь цвет?» Оказывается, снизить температуру можно, окрасив стены в «холодные» цвета повышенной насыщенности, которые хорошо поглощают солнечные лучи, а также снижают яркость освещения. Хотя психологический эффект «температурного воздействия» цвета невелик – температура ощущается всего на 2–3°C ниже, чем температура, которая чувствовалась бы в том же помещении,

окрашенном теплыми тонами, но все же дышится как-то легче. Однако имеются данные, свидетельствующие о том, что покрытия «теплых» тонов способствуют снижению утомляемости от шума.

Цвет пола, стен, оборудования является важным фактором санитарно-гигиенического состояния помещения. На светлой поверхности легче заметить загрязнения, поэтому цвет покрытия является психологическим стимулом поддержания чистоты. Так, во всех лечебных учреждениях широко применяются лакокрасочные покрытия светлых тонов.

При электросварке металла образуется вольтова дуга, спектр которой содержит много ультрафиолетовых лучей, вредно воздействующих на организм человека. И тут на помощь приходят покрытия, которые не отражают, а поглощают ультрафиолетовые лучи. Такие лакокрасочные покрытия получают нанесением эмалей, содержащих цинковые или титановые белила.

Таким образом, лакокрасочные покрытия не только улучшают условия быта человека, но и оказывают помощь в организации производства, создании производственного комфорта, повышении производительности труда, снижении травматизма, улучшении гигиенических условий труда, т.е. положительно влияют на физиологическое и психологическое состояние человека.

Задумаемся теперь о том, мыслимо ли развитие культуры и техники без красок вообще, в частности без печатных красок, тех самых, которые вы привыкли видеть ежечасно, ежедневно? Совершенно очевидно, что нет! Можно ли представить современную жизнь без книг, газет, журналов, географических карт, плакатов, цветной репродукции, открыток и множества других предметов, без которых цивилизация угаснет. Предметы бытовой химии, бумажные, полимерные и металлические емкости, банки, тубы и сотни других предметов, на поверхности которых указано их содержание, способ употребления и т.д., при отсутствии красок потеряют свою привлекательность и практическую ценность.

Рано утром вы берете в руки газету, она еще пахнет краской, так как отпечатали ее всего лишь несколько часов назад. Однако краска уже высохла. Известно, что типографские краски изготавливают на основе пленкообразующих, высыхающих довольно медленно – примерно за 10–20 ч. Почему же такие краски высыхают на поверхности бумаги за считанные секунды? Очень просто – газетная бумага пористая. Краску наносят слоем толщиной в несколько микрон, связующее краски мгновенно проникает в капиллярные отверстия в бумаге (впитывается), а пигмент – технический углерод – с очень малым количеством связующего остается на поверхности бумаги. Благодаря этому отпечатанные листы бумаги можно сейчас же складывать в стопу.

Создавая краски для печати по жести, например на консервных банках, взамен бумажных этикеток, технологи столкнулись с казалась бы непреодолимой трудностью: печатные краски даже при нагревании до 150–180 °С высыхают десятки минут, что для быстропечатающих машин неприемлемо. Кроме того, при длительном воздействии высоких температур цвет краски может измениться. И тут родилась оригинальная идея: нельзя ли использовать законы диффузии низкомолекулярных веществ и заставить малолетучий растворитель (а он необходим в составе краски по условиям технологии печатания) не испаряться в воздух, как это обычно происходит, а мигрировать из жидкой краски в расположенный ниже слой грунтовки и таким образом закреплять на ней краску. Однако не всякая грунтовка может «принять» в себя растворитель: пришлось для этой цели создать особый лак – грунтовку на основе полиакрилата. А краску применить такую, которая кроме фенольной смолы и пигментов содержала бы в качестве растворителя диоктилфталат – он же и пластификатор. Такая краска, будучи нанесенной на металл, практически не будет высыхать даже при 180 °С вследствие малой летучести диоктилфталата. А вот будучи нанесенной на поверхность лака – грунтовки, высохнет быстро. Почему? «Высыхание» в данном случае будет заключаться в том, что жидкая часть красок продифундирует в тол-

щу полиакрилатного лака, оставив на поверхности пигмент. При нагревании же до 180 °С процесс диффузии ускоряется в десятки раз, и краска закрепляется в течение нескольких минут.

Пигмент, скрепленный смолой и оставшийся на поверхности, образует прочную пленку с хорошей адгезией. Получаемая таким путем окраска настолько прочна, что легко выдерживает даже гидротермальную обработку, когда консервные банки подвергают действию кипящей воды в течение нескольких часов. Такие красочно оформленные банки вы можете видеть в любом магазине.

Технологи создали множество специальных составов красок, технологических процессов и сложнейших машин для нанесения их на различные поверхности. Вот стеклянные ампулы с лекарством. На них четкая надпись, сделанная быстросохнущей краской, которая наносится на автоматическом печатном станке и высыхает за 2–3 с. Столь быстрое высыхание краски позволяет маркировать на печатной машине до 27 000 штук ампул в час!

Все шире входят в быт изделия из синтетических материалов – пленки из полиэтилена, поливинилхлорида, полиэтилентерефталата и других материалов. Занавески, скатерти, прозрачные или цветные хозяйственные сумки, мешочки, различные банки, аэрозольные баллончики и сотни других предметов. На их поверхностях вы всегда увидите красивые узоры, рисунки, информацию, выполненную специальными красками с применением сложных печатных машин, обладающих колоссальной производительностью.

Есть краски с удивительными свойствами, и применяются они весьма оригинально. На специальный сорт бумаги наносят какое-либо цветное изображение; картинку накладывают на ткань из синтетических волокон – полиэфирного, триацетатного, полиамидного и т. д. – и проглаживают горячим утюгом. Через 30 с изображение переходит на ткань и прочно на ней закрепляется. При этом яркость красок сохраняется. Секрет действия таких красок и прост, и сложен. При нагревании до

210–230 °С красители с поверхности переводной картинки испаряются в твердом виде (сублимируются) и переносятся на поверхность ткани, где они закрепляются. Вот и все. А сколько сил и времени было затрачено на синтез красителей, которые при определенной температуре одновременно, как по команде, испаряются и переходят на поверхность ткани!

Число примеров в этой главе можно было бы и удвоить, даже утроить. Расскажем только еще об одном. Совсем недавно была изобретена копировальная бумага, которая не мажет, не высыхает и ... является потому предметом мечты для каждой машинистки. Такая копирка делается так. На бумагу наносят не полусухой слой краски, как это делают до сих пор, а совершенно сухие, но хорошо прилипающие к бумаге и образующие на ней сплошной слой микрокапсулы. Они имеют микроскопические, микронные размеры, тонкую, но довольно прочную оболочку, а внутри – ту самую краску, которую раньше наносили на бумагу. Удар металлической или пластмассовой литеры пишущей машинки мгновенно разрушает оболочку и из нее выдавливается краска: на копии появляется отпечаток буквы. Можете поверить, что копии при использовании такой копирки получаются более яркими и четкими. Копирка эта в обращении и хранении намного удобнее, а процесс получения микрокапсул и приготовления самой копировальной бумаги удалось автоматизировать.



ГЛАВА

11

## ОТ КИСТИ ДО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Кисть с помощью которой наносят лакокрасочные материалы, как и многие гениальные изобретения, не имеет автора. Применялась она 1000 лет тому назад, применяется сейчас и, вероятно, будет применяться еще очень долго. Можно с уверенностью сказать, что нет человека, который не держал бы в своих руках кисть. Но с такой же уверенностью можно утверждать, что в большинстве случаев он применял кисти не того размера, формы или качества, которые следовало бы. Более того, подавляющее большинство людей неправильно работает кистью. Это не удивительно: владеть кистью большое искусство.

Если при растушевке лакокрасочного материала изменять положение кисти от вертикального до наклонного, получается покрытие неравномерной толщины, так как в момент нахождения кисти в вертикальном положении нажим наибольший и покрытие будет тоньше. А вот если проводить кистью по окра-



шиваемой поверхности постоянно под одним и тем же углом (примерно 50–60°), а в конце пути отрывать кисть от нее и вести обратно под тем же углом, покрытие будет гладким и одинаковым по толщине (рис. 35). По существу, кисть – это маленький резервуар, куда набирается лакокрасочный материал и откуда при нажиме он вытекает на окрашиваемую поверхность, а затем растушевывается по ней.

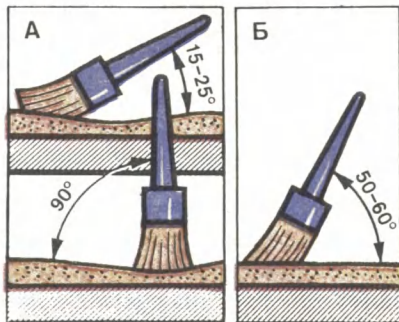
При окраске больших поверхностей применяют специальные кисти – флейцы – шириной до 12 см или круглые кисти диаметром 4–8 см; небольшие поверхности окрашивают плоскими или круглыми кистями, для художественных работ используют малые кисти с волосом различного вида. Для акварели, гуаши, темперы требуется мягкий волос – белчий или колонковый, для масляных красок необходим более жесткий – барсучий, конский или свиная щетина.

Кисть незаменима в тех случаях, когда лакокрасочный материал надо «внедрить» в окрашиваемую поверхность. Только с помощью кисти удается достигнуть глубокой пропитки нитролаком ткани, натянутой на крылья и оперение легких самолетов (мы об этом говорили выше).

Для окраски больших поверхностей, например стен и потолков, применяют валик. Он изготавливается либо из шкурки овцы или другого животного, либо из поролона. Ширина валика может достигать 30 см. При пользовании валиком краска наносится ровнее и в 2–3 раза быстрее, чем при использовании кисти. Но без нее все же не обойтись и в этом случае, так как валиком не окрасишь щели, углы, углубления; для этого нужна кисть.

Окрашивать кистью промышленные изделия, выпускаемые серийно, нерентабельно. Для этой цели применяют другие методы окраски. Один из наиболее простых – окунание. Изделие погружают в ванну с лакокрасочным материалом, затем извлекают и после того, как избыток материала стечет в ванну, отправляют на сушку. Однако получающиеся покрытия не отличаются высоким качеством, так как неоднородны по толщине: на нижней части окрашиваемого изделия покрытие толще, чем

Рис. 35. Неправильное (А) и правильное (Б) положение кисти при окраске.



на верхней; кроме того, на краях имеются подтеки. Происходит это потому, что при улетучивании растворителей вязкость лакокрасочного материала быстро нарастает и текучесть, следовательно, снижается. Долгое время искали пути устранения этого дефекта. А решение было рядом.

Возьмите чистую стеклянную банку, налейте в нее немного быстросохнущей эмали, взболтайте так, чтобы были смочены стенки, и закройте крышкой. Через некоторое время эмаль полностью стечет со стенок. Снова взболтайте, вылейте эмаль и оставьте банку на некоторое время без крышки. Эмаль покроет на этот раз стенки ровным слоем, однако в нижней части слой будет утолщенным. Дело в том, что из закрытой банки растворитель не улетучивался и концентрация паров растворителя была высока. Поэтому эмаль не высыхала и сохраняла текучесть. Из открытой банки растворитель улетучивался, концентрация его паров была значительно меньше, испарение растворителей из пленки происходило быстро и избыток эмали не успевал стечь со стенок. Отсюда ясно, что, создавая определенную концентрацию паров растворителя над окрашенной поверхностью, можно регулировать толщину покрытия и частично избежать подтеков. Метод окраски, основанный на этом принципе, имеет название «окраска окунаем с последующей выдержкой в парах растворителя».

Крупногабаритные изделия, такие, например, как кузова комбайнов, сеялок, в ванну не окунешь. Их окрашивают методом облива с последующей выдержкой в парах растворителя. Изделия обливают лакокрасочным материалом из многочисленных форсунок, а затем направляют в закрытую камеру — туннель с определенной, регулируемой концентрацией паров растворителя.

А как окрашивать мелкие металлические изделия — пряжки, крючки, пуговицы, — которые изготовляют в огромных количествах? Решили загрузить их в корзину, окунули ее в лакокрасочный материал и вынули. После того, как стек избыток материала, изделия просушили, вытряхнули из корзины и убедились, что они все слиплись: лакокрасочного материала было слишком много. Тогда появилась идея окрашивать их в барабане, в который загружают заранее рассчитанное количество лакокрасочного материала — без избытка. Барабан вращается 1–2 ч, после чего пуговицы высыпают на решетку, на которой их просушивают. Таким образом одновременно окрашивается много мелких изделий, правда, качество окраски при этом все же не очень высоко.

Наиболее широкое применение для окраски промышленных изделий получил метод пневматического (воздушного) распыления. Так, около 70% всех лакокрасочных материалов, применяемых в машиностроении, наносят этим способом. Для распыления применяется краскораспылитель, принцип действия которого очень прост: струя сжатого воздуха смешивается с жидким лакокрасочным материалом, раздробляет его на множество мельчайших капель и выбрасывает их на окрашиваемую поверхность; капли материала растекаются по поверхности, образуя ровную и гладкую пленку. Одним краскораспылителем можно окрасить от 10 до 25 м<sup>2</sup> поверхности в час (в зависимости от конструкции). Краскораспылителями окрашивают изделия различных размеров и конфигурации — самолеты и автобусы, швейные машины и пылесосы и т. д.

Несмотря на широкое распространение, этот метод имеет ряд недостатков. Во-первых, под действием отраженной струи

воздуха, направленной от окрашиваемой поверхности, значительно увеличиваются потери лакокрасочного материала и одновременно образуется так называемый красочный туман; во-вторых, при окраске ажурных конструкций и деталей неизбежны большие потери лакокрасочного материала; в-третьих, при одноразовом нанесении лакокрасочного материала получается покрытие только небольшой толщины.

Эти недостатки заставили технологов искать новые пути нанесения лакокрасочных материалов. Известно, что вязкость и поверхностное натяжение растворов полимеров при повышении температуры уменьшаются. Именно это свойство и было использовано при создании более экономичного метода нанесения лакокрасочных материалов – пневматического распыления с подогревом.

Лакокрасочный материал, нагретый до  $90^{\circ}\text{C}$ , подается в краскораспылитель. После распыления его частицы оседают на окрашиваемой поверхности, имеющей температуру около  $20^{\circ}\text{C}$ . Это дает возможность применять более вязкие лакокрасочные материалы, вследствие чего толщина покрытия, получаемого при одноразовом нанесении, на 20–30% больше, чем при нанесении пневматическим методом без нагрева, а количество использованного растворителя снижается на 30–40%. Однако и при таком методе окраски потери лакокрасочного материала остаются все-таки значительными. Уменьшить их, применяя сжатый воздух, не представляется возможным. Чем же его можно заменить?

Представьте себе гранату, которая разрывается под давлением пороховых газов на сотни осколков, летящих в разные стороны. Запасенная в порохе энергия превращается при взрыве в кинетическую энергию осколков. Оказалось, что, используя принцип перехода энергии одного вида в энергию другого вида, можно создать способ распыления жидких лакокрасочных материалов. Но надо сначала «вложить» в материал соответствующий запас энергии, т.е. сжать его до давления 10–20 МПа, а затем мгновенно снизить давление до атмосферного. При этом струя лакокрасочного материала будет дробиться

с образованием красочного «факела». Эффективность распыления еще больше увеличится, если одновременно со сжатием нагревать материал.

Для того чтобы направить образовавшийся «факел» точно на окрашиваемую поверхность, конструкторы предложили сделать специальный распылительный пистолет с отверстием, из которого лакокрасочный материал под огромным давлением попадает в камеру расширения, откуда через щелевое или круглое отверстие он направляется на окрашиваемую поверхность (рис. 36).

При безвоздушном распылении образование красочного тумана сводится к минимуму, толщина покрытия увеличивается по сравнению с толщиной, получаемой при использовании пневматического метода, примерно в 1,5–2 раза. Этим способом можно наносить полиуретановые, нитроцеллюлозные, перхлорвиниловые, акриловые и другие лакокрасочные материалы.

Разновидностью безвоздушного метода окраски является так называемый аэрозольный метод. Он обычно применяется при восстановительных и подкрасочных работах.

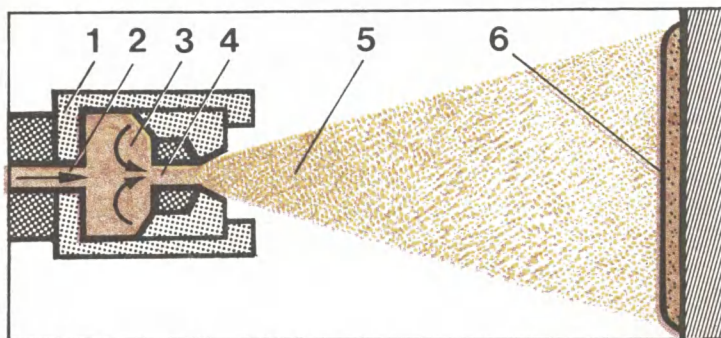
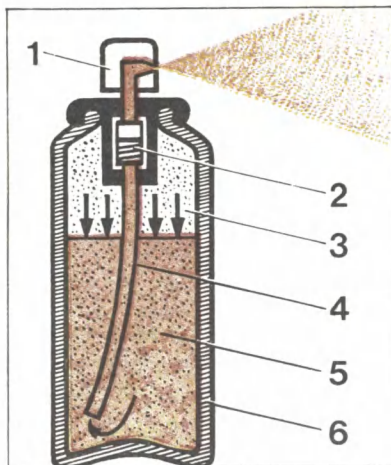


Рис. 36. Распыляющее устройство:

1 – корпус, 2 – ускоритель, 3 – расширительная камера, 4 – сопло для выхода лакокрасочного материала, 5 – частицы аэрозоля, 6 – пленка лакокрасочного покрытия.

Рис. 37. Аэрозольный баллон:

1 – пусковая кнопка, 2 – клапан регулирования выхода лакокрасочного материала, 3 – пары фреона, 4 – трубка для подачи лакокрасочного материала, 5 – смесь лакокрасочного материала и фреона, 6 – корпус



Очень часто нам в домашних условиях требуется подкрасить поврежденные места на холодильнике или стиральной машине, на велосипеде или кухонной мебели и т.д. Если вы подкрашиваете поврежденные места медленнолетучими эмалями – алкидными, масляными и др., – можно пользоваться кистью. А как быть, если для ремонта нужны быстросохнущие материалы – нитроцеллюлозные, акриловые, перхлорвиниловые, при нанесении которых кистью из-за быстрого высыхания не получается равномерного покрытия? Тут и приходит на помощь аэрозольный метод окраски.

Принцип этого метода основан на способности низкокипящих жидкостей, смешанных с лакокрасочным материалом, при резком перепаде давления, испаряясь, распылять лакокрасочный материал, переводя его в аэрозольное состояние.

Аэрозольный баллон (рис. 37) представляет собой сосуд, в котором находится смесь лакокрасочного материала и распыляющего вещества (пропеллента). Пространство над смесью заполнено парами пропеллента, оказывающими постоянное да-

вление на поверхность смеси. Когда вы нажимаете на кнопку, открывается клапан и жидкость под давлением паров попадает в сопло. В этот момент вследствие перепада давления и испарения пропеллента лакокрасочный материал распыляется, образуя струю аэрозоля.

В качестве пропеллентов обычно применяют фреоны – фторхлорпроизводные метана или пропана. Они инертны, не имеют запаха, нетоксичны и негорючи. Необходимо, чтобы пропеллент имел низкую температуру кипения (не выше  $10^{\circ}\text{C}$ ) и давление его насыщенных паров составляло 0,25–0,35 МПа.

Наилучшей совместимостью с фреонами обладают меламино- и мочевиноалкидные, полиакрилатные и нитроцеллюлозные лакокрасочные материалы.

Отечественная промышленность изготавливает баллоны емкостью 0,5–1 л. Одним баллоном емкостью 0,6 л можно окрасить около  $2\text{ м}^2$  поверхности при толщине слоя 15 мкм.

При безвоздушном распылении, как и при пневматическом, нельзя избежать потерь вследствие того, что часть лакокрасочного «факела» не попадает на окрашиваемую поверхность. Как заставить капли лакокрасочного материала двигаться в нужном направлении и не пролетать мимо окрашиваемой поверхности?

Хорошо известно, что частицы, несущие электрический заряд, в постоянном электрическом поле будут двигаться вдоль его силовых линий в направлении, противоположном заряженному электроду. Следовательно, если капли лакокрасочного материала (он является диэлектриком), обладающего определенными электрическими свойствами (удельным объемным электрическим сопротивлением  $\rho_v$  в пределах  $1 \cdot 10^4$ – $1 \cdot 10^5$  Ом·м и диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , равной 6–10), зарядить отрицательно, то при попадании в электрическое поле они должны будут двигаться к поверхности, имеющей положительный заряд. Этот принцип и является основой метода окраски в электрическом поле.

Метод заключается в том, что краскораспыляющее устройство подсоединяют к отрицательному полюсу источника тока высокого напряжения (80–120 кВ). Лакокрасочный материал, поступаая на кромку краскораспылителя, заряжается отрицательно и распыляется под действием электрических сил. Капельки краски стремительно летят к заземленному изделию (которое играет роль положительного электрода) и осаждаются на его поверхности. Образующееся покрытие имеет более равномерную толщину, чем покрытие, получаемое пневматическим методом.

Распыляющее устройство может быть механическим и пневматическим. В случае механического распыления это устройство представляет собой своего рода чашу, частота вращения которой 700–3500 об/мин. Лакокрасочный материал, поступающий из центра чаши, отбрасывается центробежной силой к ее кромке, откуда в виде мелких капель движется к окрашиваемому предмету.

Пневматическое устройство отличается от механического тем, что лакокрасочный материал распыляется сжатым воздухом из вращающейся головки, которая находится под напряжением; заряженные частицы затем движутся к окрашиваемому предмету.

Для получения покрытий высокого качества большое значение имеет состав растворителей, вводимых в лакокрасочный материал. Так, пентафталева эмаль, содержащая в качестве растворителя уайт-спирит ( $\rho_v = 5,26 \cdot 10^{10}$  Ом·м и  $\epsilon = 1,6$ ) с добавкой алкамона – поверхностно-активного вещества, – хорошо наносилась в электрическом поле. Однажды, когда при производстве эмали забыли добавить ПАВ, качество распыления сразу ухудшилось. Такие же неудачи бывают и в том случае, когда применяют не те растворители, которые указаны в технической документации.

Из приведенной ниже таблицы видно, что электрические свойства растворителей решающим образом влияют на качество окраски:



Растворитель	$\rho_v$ , Ом м	$\epsilon$	Качество окраски
Уайт-спирит	$5,26 \cdot 10^{10}$	1,6	Неудовлетворительное
Ксилол	$2,04 \cdot 10^8$	2,1	»
Бутилацетат	$3,8 \cdot 10^9$	7,0	Удовлетворительное
Этилацетат	$3,0 \cdot 10^5$	7,0	»
Ацетон	$1,6 \cdot 10^3$	23,2	»

Попробуйте эпоксидную эмаль разбавить ксилолом и нанести в электрическом поле – результат будет неважный, добавьте бутилацетат – электрические свойства улучшатся, и качество окраски повысится.

Методом окраски в электрическом поле высокого напряжения можно наносить алкидные, меламиоалкидные, эпоксидные, акриловые, перхлорвиниловые, нитроцеллюлозные и другие материалы. Удельное объемное электрическое сопротивление можно повысить, добавляя в состав краски от 0,3 до 5% поверхностно-активных веществ.

Этим методом наносят покрытия на холодильники, пылесосы и многие другие изделия. Окраску их производят стационарными установками в специальных заводских помещениях. Для ремонтных работ и окраски решетчатых изделий и изделий сложной конфигурации разработан ручной электрораспылитель.

Метод окраски в электрическом поле является одним из наиболее экономичных. Так, решетчатые конструкции, при окраске которых пневматическим способом терялось до 80% лакокрасочного материала, теперь окрашиваются в электрическом поле, и потери материала составляют всего несколько процентов.

Описанный метод позволяет окрашивать деталь или изделие целиком. А как быть, если надо нанести краской отдельные знаки, цифры, сделать схемы. Для этого используют обычные трафареты и кисть (или краскораспылитель), шелкографический способ. Однако эти способы пригодны только для плоских, ровных поверхностей, поскольку требуется непосредственный

контакт трафарета с поверхностью маркируемого изделия, а это не всегда осуществимо. Действительно, попробуйте на куриное яйцо или корешок книжного переплета приладить трафарет для нанесения рисунка. А вот, используя разработанный технологами новый способ бесконтактной электростатической печати, можно маркировать ткани и скобяные товары, кафель и стекло, различные упаковочные материалы и т.п. В этом случае предусматривается нанесение лакокрасочного материала тоже электростатическим способом и с помощью трафарета, но его не надо прикладывать к поверхности окрашиваемого предмета. Это позволяет маркировать горячие стальные листы, раскаленные стеклянные изделия прямо на конвейере. Рисунок получается четким и прочно удерживается на поверхности.

Одним из больших неудобств описанного метода получения покрытий является необходимость использования высокого электрического напряжения. А нельзя ли обойтись без него?

Лакокрасочники всегда завидовали гальваникам – у них технология получения металлических покрытий проста: завесил металлическую деталь в ванну с водным раствором солей, подал ток, и через несколько минут деталь покрывается слоем никеля, хрома, цинка или другого металла. Нельзя ли наносить подобным образом лакокрасочные материалы? В принципе можно, но для этого нужно иметь водорастворимые электропроводящие материалы, обладающие способностью к электроосаждению и другими специфическими свойствами. После длительных исследований такие материалы были созданы. Ими являются полимерные электролиты (полиэлектролиты).

Полиэлектролиты образуются при нейтрализации некоторых полимеров аммиаком, органическими аминами или кислотами. При определенном значении pH они растворяются в воде с образованием сложного комплекса, диссоциирующего на ионы. Полимерные ионы, заряженные отрицательно (полианионы), движутся вдоль силовых линий электрического поля по направлению к аноду, которым является окрашиваемое изделие. На аноде они теряют заряд и осаждаются в виде водонерастворимой пленки. Под влиянием электроосмоса из пленки

вытесняются молекулы воды, пленка обезвоживается и становится плотной. Окрашенное изделие извлекают из ванны, промывают и высушивают при повышенной температуре.

Процесс замечателен тем, что толщина получаемой пленки одинакова по всей поверхности окрашиваемого изделия, а также на кромках, в отверстиях и даже в зазорах. Происходит это потому, что по мере нарастания толщины покрытия его изолирующая способность повышается, и процесс электроосаждения прекращается. Обычно толщина пленки составляет 15–20 мкм, и образуется она в течение 1–2 мин.

При окраске методом электроосаждения можно наносить только один слой лакокрасочного материала – непосредственно на металл.

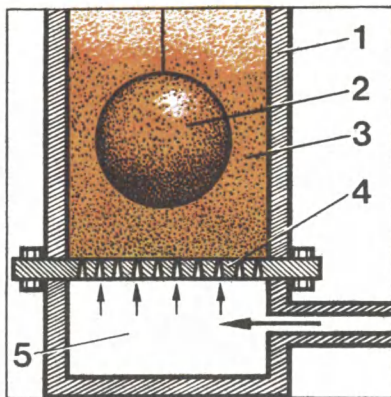
Окраска электроосаждением на аноде широко используется в массовом производстве различных изделий. При ее применении возможна полная автоматизация окрасочных работ, значительно меньше загрязняется атмосфера, экономится дефицитный лакокрасочный материал. Улучшаются антикоррозионные свойства покрытий.

Разработаны также водорастворимые полимеры, образующие в воде при определенных значениях pH поликатионы, которые осаждаются на катоде. Катодом служит окрашиваемая деталь. Таким способом наносят грунтовочные составы, специально разработанные для катодного осаждения.

При этом обеспечивается прокраска внутренних поверхностей любых углублений, мелких зазоров и даже трубок малого диаметра. Образующаяся пленка покрытия после промывки и сушки при 180–200 °С обладает высокой плотностью и отличной адгезией, ее защитная способность в 1,5–2 раза больше, чем у покрытий, получаемых методом анодного электроосаждения. Наблюдения показали, что срок эксплуатации деталей автомобиля «Жигули», покрытых антикоррозионной грунтовкой методом катодного электроосаждения, увеличивается на 2 года по сравнению с деталями, на которые грунтовку наносили анодным осаждением. А если на грунтовочное покрытие нанести дополнительно слой гидрофобной смазки, то срок экс-

**Рис. 38.** Аппарат для нанесения порошковых полимерных материалов во взвешенном слое:

1 – рабочая камера, 2 – окрашиваемое изделие, 3 – порошок во взвешенном состоянии; 4 – пористая перегородка, 5 – воздушная камера.



плуатации еще увеличится, что даст огромный экономический эффект.

Мы рассмотрели методы получения покрытий из жидких лакокрасочных материалов. Но существуют еще и сухие лакокрасочные материалы, которые содержат пигменты, наполнители, отвердители и другие компоненты, словом все, что входит в состав жидких лакокрасочных материалов, кроме растворителей. Как же наносить порошкообразную сухую краску и как закреплять ее на поверхности?

Было создано несколько методов окраски порошковыми материалами: нанесение во взвешенном слое, газопламенное нанесение и нанесение в электрическом поле.

Взвешенный (псевдооживленный) слой получают, пропуская через порошок воздух или какой-либо другой газ с такой скоростью, чтобы частицы порошка образовывали в нем взвесь, но не уносились им. Псевдооживленный слой можно получить также и механическим путем (сильной вибрацией, перемешиванием). В зависимости от метода создания псевдооживленного слоя различают вихревой, вибрационный и вибровихревой способы нанесения порошковых материалов. На рис. 38 показано

принципиальное устройство аппарата для получения покрытий во взвешенном слое.

Окраску производят, внося в псевдооживленный слой порошка изделие, предварительно нагретое до температуры, превышающей температуру плавления полимера. Порошок соприкасается с поверхностью изделия, прилипает к ней, оплавливается, после чего образуется покрытие равномерной толщины. Затем изделие вынимают и нагревают (если это нужно) до температуры, необходимой для завершения формирования покрытия.

Нанесение порошков на изделия в электрическом поле основано на том же принципе, что и получение покрытий из жидких лакокрасочных материалов в поле высокого напряжения. Электрический заряд образуется на частицах порошка при его распылении. Заряженные частицы порошка, находясь в электрическом поле, перемещаются к противоположно заряженному изделию, осаждаются на его поверхности и прочно удерживаются на ней. Это объясняется тем, что используемые порошки обладают высокими диэлектрическими показателями, поэтому электрический заряд не успевает «стечь» с порошка на окрашиваемое изделие и продолжает некоторое время удерживать напыленный слой за счет электростатического притяжения. За это время изделие можно перенести в камеру для термической обработки.

Для нанесения порошковых материалов сконструированы различные установки, в частности ручной электрораспылитель, которым можно наносить порошки на изделия различных размеров и конфигурации (решетки, баки, корпуса приборов и т. д.). Создана автоматизированная установка для нанесения порошковых материалов в облаке заряженных частиц. Конвейер с окрашиваемыми изделиями перемещается через камеру с облаком заряженных частиц, которые осаждаются на изделия. Затем по конвейеру изделия подаются в термокамеру, в которой нанесенный слой порошка оплавливается. Этим способом можно получать равномерные покрытия толщиной от 50 до 150 мкм.

Итак, мы вкратце ознакомились с основными методами нанесения лакокрасочных материалов. Заключительной стадией любого процесса получения покрытия является сушка. Она проводится несколькими способами.

При конвекционном способе тепло переносится нагретым воздухом, который, обдувая поверхность окрашенного изделия, нагревает верхний слой лакокрасочного покрытия; нижние слои покрытия и само изделие нагреваются в результате теплопроводности покрытия. На скорость сушки влияют природа лакокрасочного материала и толщина покрытия, влажность воздуха и концентрация паров растворителей, интенсивность теплообмена и теплоемкость окрашиваемого предмета. Этот способ широко применяется на практике, однако у него есть существенный недостаток – большая тепловая инерция сушильных установок: затрачивается значительное время и много энергии на разогрев установки.

Другой способ – терморadiационный – основан на способности горячего тела излучать тепловую энергию (невидимые инфракрасные лучи) и таким образом нагревать тела, находящиеся на расстоянии. При этом инфракрасные лучи, проникая на некоторую глубину в лакокрасочное покрытие, разогревают не только его, но и подложку. Благодаря этому процесс сушки начинается с нижней части покрытия, что способствует равномерному удалению растворителей из него и резкому ускорению сушки.

Так происходит, когда в качестве источника инфракрасного излучения применяют электрические нагреватели. Если же используются светлые источники – лампы, то на поглощение, пропускание и отражение инфракрасных лучей будет существенно влиять цвет эмали: темная поверхность будет нагреваться сильнее, чем белая.

При конвекционной сушке алкидные материалы высыхают при 100–150 °С за 1–1,5 ч, при терморadiационной – за 15–20 мин. Таким образом, в 4–6 раз ускоряется цикл сушки и улучшается качество покрытия. Однако следует учитывать, что при сушке инфракрасным излучением поверхность изделия нагре-

вается до сравнительно высокой температуры, при которой покрытие может потемнеть.

В некоторых случаях требуется, чтобы лакокрасочное покрытие высохло в течение нескольких минут или даже секунд. Можно, конечно, повысить температуру сушки, что резко ускоряет процессы пленкообразования. Но сократить при этом продолжительность высыхания до нескольких секунд все равно недостижимо. Кроме того, в ряде случаев покрытия при высоких температурах темнеют.

Для создания таких быстросохнущих покрытий ученые предложили принципиально новые методы переноса энергии на поверхность покрытия с помощью ультрафиолетового, инфракрасного, ультразвукового, микроволнового или радиоизлучения, а также потока электронов и др.

Образование покрытия происходит в результате протекания радикальной полимеризации под действием квантов энергии ультрафиолетового излучения. Энергия квантов УФ-излучения с длиной волны 200–300 нм составляет огромную величину — порядка  $7 \cdot 10^{-12}$ – $1 \cdot 10^{-11}$  эрг, что в несколько раз превышает энергию разрыва двойных связей в молекулах пленкообразующего. Для протекания реакции в композиции должно содержаться 0,5–2% инициатора полимеризации.

В настоящее время уже разработаны краски, отверждающиеся за 1 с. Благодаря такой небольшой продолжительности сушки подложка, на которую наносят краску, не разогревается. Это имеет очень большое значение для радиотехнической, полиграфической и других отраслей народного хозяйства.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Автор надеется, что, прочитав эту маленькую книгу, вы получили достаточно полное представление о лакокрасочных материалах. Вам стало ясно, как широко они применяются во всех отраслях народного хозяйства и в быту. Что именно благодаря им здания и автомобили, мебель и театральные декорации – да мало ли что еще! – приобретают красивый, привлекательный вид, радуют глаз. Вместе с тем именно они несут бессменную вахту, оберегая металл от коррозии, дерево – от гниения, транспорт – от аварий. Без них не было бы ни массовой печати, ни художественных репродукций.

Вы узнали из этой книги, что лаки, краски и эмали – это сложные многокомпонентные композиции, что их производство и применение требует глубоких и разносторонних знаний, определенных навыков и опыта. Вы узнали также, что подавляющее большинство современных лакокрасочных материалов получают на основе полимеров, структура, состав и свойства которых позволяют использовать их в качестве пленкообразующих. Именно благодаря многообразию свойств полимеров, возможности модифицировать эти свойства в нужном направлении, специфике структуры полимеров удалось получить лакокрасочные покрытия с удивительными декоративными и защитными свойствами, прочные и долговечные. Некоторые из полимеров сравнительно небольшой молекулярной массы стремятся сейчас все шире использовать в лакокрасочной промышленности взамен олифы и натуральных растительных масел. Эта важнейшая проблема – высвобождение пищевых масел для использования не для технических целей, а по прямому назначению



в качестве продуктов питания – лежит как раз в рамках тех задач, которые призвана решить Продовольственная программа.

Таким образом, химики и технологи добились уже очень многого и продолжают интенсивный поиск. Резервы еще, конечно, не исчерпаны, перед учеными и инженерами огромная область работы, грандиозные перспективы.

И если эти перспективы вас тоже увлекут, если вам тоже захочется поработать в этой области, автор сочтет свою задачу выполненной. Вместе с тем он с благодарностью примет критические замечания и пожелания читателей.

## ЛИТЕРАТУРА

*АСТАХИН В. В., ТРЕЗВОВ В. В., СУХА-  
НОВА И. В.* Электроизоляционные лаки.  
М., Химия, 1981.

*ГОЛЬДБЕРГ М. М.* Материалы для ла-  
кокрасочных покрытий. М., Химия, 1972.  
342 с.

*ГОЛЬДБЕРГ М. М., КОРЮКИН А. В.,  
КОНДРАШОВ Э. К.* Покрытия для поли-  
мерных материалов. М., Химия, 1980.

*ГОЦ В. П., РАТНИКОВ В. Н., ГИ-  
СИН П. Г.* Методы окраски промыш-  
ленных изделий. М., Химия, 1975. 262 с.

*ЗУБОВ П. И., СУХАРЕВА Л. А.* Структу-  
ра и свойства полимерных покрытий. М.,  
Химия, 1982.

*КРЫЛОВА И. А., РАТНИКОВ В. Н., КО-  
ГАН Н. Д.* Окраска электроосаждением.  
М., Химия, 1982.

*ЛИВШИЦ М. Л., ПШИЯЛКОВСКИЙ-  
Б. И.* Лакокрасочные материалы. М., Хи-  
мия, 1982. 360 с.

*МАКАРОВ К. А., ЗЫТНЕР Я. Д., МЫШ-  
ЛЕННИКОВА В. А.* Электрохимические  
полимерные покрытия. Л., Химия, 1982.

*ОХРИМЕНКО И. С., ВЕРХОЛАНЦЕВ В. В.* Химия и технология пленкообразующих веществ. Л., Химия, 1978. 392 с.

*ПЭЙН Г. Ф.* Технология органических покрытий. Пер. с англ. /Под ред. Е. Ф. Бельского. Л., Госхимиздат. Т. 1, 1959, 758 с.; т. 2, 1963. 776 с.

*РЕЙБМАН А. И.* Защитные лакокрасочные покрытия. Л., Химия, 1982.

*РОЗЕНФЕЛЬД И. Л., РУБИНШТЕЙН Ф. И.* Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. М., Химия, 1980. 199 с.

*САНЖАРОВСКИЙ А. Т.* Физико-химические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий. М., Химия, 1978.

*СОРОКИН М. Ф., ШОДЕ Л. Г., КОЧНОВА З. А.* Химия и технология пленкообразующих веществ. М., Химия, 1981. 448 с.

*ТОЛМАЧЕВА И. А., ВЕРХОЛАНЦЕВ В. В.* Новые воднодисперсионные краски. Л., Химия, 1979.

*УСТИНОВ А. Г.* Цвет в производственной среде. М., ВНИИТЭ, 1967. 269 с.

*ФОКИН М. Н., ЕМЕЛЬЯНОВ Ю. В.* Защитные покрытия в химической промышленности. М., Химия, 1981.

**ЧЕБОТАРЕВСКИЙ В. В., КОНДРАШОВ Э. К.** Технология лакокрасочных покрытий в машиностроении. М., Машиностроение, 1978. 292 с.

**ЯКОВЛЕВ А. Д.** Химия и технология лакокрасочных покрытий. Л., Химия, 1981. 351 с.

**ЯКОВЛЕВ А. Д., ЕВСТИГНЕЕВ В. Г., ГИСИН П. Г.** Оборудование для получения лакокрасочных покрытий. Л., Химия, 1982.

Владимир Владимирович Чеботаревский

**ЛАКИ  
И КРАСКИ –  
ЧТО ЭТО  
ТАКОЕ?**

Редактор Г. М. Медникова  
Художник А. К. Малкин  
Художественный редактор Н. В. Носов  
Технический редактор В. В. Лебедева  
Корректор О. Е. Иванникая

**ИБ № 1248**

Сдано в наб. 08.06.82 Подп. к печ. 18.12.82  
Т 21369. Формат бумаги 70 × 108<sup>1</sup>/<sub>32</sub> Бумага  
офсетная № 2. Гарн. таймс. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 8,40. Усл. кр-отт. 34,02. Уч-изд. л.  
8,82 Тираж 60 000 экз. Заказ № 714. Цена 50 к.  
Изд. № 2412

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия».  
107076, Москва, ул. Стромьинка, 13

---

Можайский полиграфкомбинат Союзполиграф-  
прома при Государственном комитете СССР  
по делам издательств, полиграфии и книжной  
торговли г. Можайск, ул. Мира, 93.

## **УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!**

Темиртауское объединение книжной торговли предлагает Вашему вниманию книгу:

Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. Учебник для вузов. Изд. 2-е, перераб. – М., Химия, 1977. – 488 с. Цена 1 р. 90 к.

Учебник содержит сведения о зависимости между химическим строением органических соединений и их окраской (теория цветности) и обзор способов производства наиболее важных видов красителей всех классов. Особое внимание уделено механизмам реакций, используемых в производстве красителей, зависимостям устойчивости окрасок от химического строения красителей, вопросам охраны труда в производстве красителей и защиты окружающей среды. Книга написана с учетом новых данных о механизмах реакций, используемых в производстве красителей, нового в их технологии и ассортименте. В учебнике отражены новые области применения красителей – лазерная и другие отрасли современной техники.

Книга предназначена для студентов химико-технологических специальностей вузов и может быть полезна инженерно-техническим и научным работникам химической и текстильной промышленности.

Просим направлять заказы по адресу: 472300, г. Темиртау Карагандинской обл., ул. Чайковского, 22. Темиртауский книготорг

## **ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ!**

В 1983 году готовится к выпуску из печати книга, заказы на которую оформляются только через издательство «Химия»:

Шабельский В. А., Мышленникова В. А. Окраска методом электроосаждения.– Л., Химия, 1983.– 10 л., 50 к.

В книге изложен один из перспективных методов окраски изделий промышленного и бытового назначения – электроосаждение водоразбавляемых лакокрасочных материалов. Описаны физико-химические процессы, протекающие при электроосаждении лакокрасочных материалов на изделиях. Даны рекомендации по эксплуатации и проектированию оборудования для электроосаждения, вопросам техники безопасности.

Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников лакокрасочной и смежных отраслей промышленности. Может служить пособием для студентов вузов и учащихся техникумов, изучающих технологию и технику окраски изделий.

Книготорговые организации сбором заказов на эту книгу и ее распространением заниматься не будут. Специалисты, заинтересованные в приобретении данного издания, направляют свои заказы в издательство по адресу: 107076, Москва, ул. Стромынка, д. 13, корп. 2, отдел распространения издательства «Химия». В письме необходимо указать точный почтовый адрес заказчика.

Предприятия и организации оформляют заказы гарантийными письмами.

Книги будут рассылаться наложенным платежом по выходе из печати.

Заказы принимаются до 31 марта 1983 года.

Издательство «Химия»



## **УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!**

Начиная с 1982 года в издательстве «Химия» введена новая форма распространения книг для специалистов. Заказы на такие книги оформляются только через издательство; в продажу в книжные магазины они не поступают.

О выпуске книг для специалистов и о правилах приема заказов на них Вы можете прочитать в ежегодных аннотированных планах выпуска литературы издательства, а также в отраслевых журналах.

Издательство «Химия»

