

го типа с заданным шагом ϕ_i для каждого типа луча (большого, среднего, малого).

Площадь S_k капиллярного проёма сечения нити вычисляется по формуле $S_k = \pi R_N^2 - S_s$. Здесь R_N – внешний радиус оболочки нити. Кратчайшее расстояние L между большими лучами сечения нити определяется из геометрических данных конструкции.

Описанные числовые характеристики сечения нити в зоне фиксации используются, далее, в расчетных формулах оптимизации капиллярной силы стержня, полноты отдачи чернил, длины и равномерности линии письма.

Разработанное алгоритмическое и программное обеспечение позволяет производить исследование и коррекцию в диалоговом режиме сопряжения капилляров оболочки и лучей. Автоматизированное исследование фильеры и её производной – капиллярной нити обеспечивает создание высококачественной фильеры и на её основе изготовление капиллярного пишущего элемента с заданными свойствами и долговечностью.

Конструктивность и экономическая эффективность разработок состоит в улучшении пишущих и механических свойств капиллярного стержня, сокращении продолжительности и стоимости экспериментальных работ по созданию наконечника с заданными эксплуатационными характеристиками, замене физического моделирования методами автоматизированного проектирования.

1. Шпачук В.П., Тоница О.В., Тоница В.С. Моделирование методом R-функций конструкции фильеры экструдера капиллярного стержня авторучки // Коммунальное хозяйство городов: Науч.-техн. сб. Вып. 42. – К.: Техніка, 2002. – С.183 – 187.

2. Зябицкий А. Теория формирования химических волокон. – 1979. – 504 с.

3. Рвачев В.Л. Теория R-функций и некоторые ее приложения. – К.: Наукова думка, 1982. – 551 с.

Получено 05.09.2002

УДК 667.637

Л.В. ПАНТЕЛЕЕВА, В.М. ВОЛОСЮК, канд. техн. наук,
А.М. КАРАТЕЕВ, д-р хим. наук

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ

На основе модифицированных полиуретановых композиций разработаны новые лакокрасочные материалы холодной сушки: лак УР-298, эмали АУ-199 и УР-5101, ком-

паунды для наливных полов «Лаурит». Получаемые покрытия характеризуются высокими защитно-декоративными свойствами, долговечностью, надежностью, простотой в нанесении. Они могут быть использованы в строительстве и городском хозяйстве для отделочных работ и антикоррозионной защиты строительных конструкций, оборудования, коммуникаций, городского транспорта.

Развитие современных технологий в жилищно-коммунальном строительстве требует применения высококачественных и долговечных защитно-декоративных покрытий, соответствующих всем необходимым экологическим требованиям. В максимальной степени этим требованиям удовлетворяют полиуретановые лакокрасочные материалы (ЛКМ), способные отверждаться при комнатной и даже более низких температурах за счет протекания высокоактивных реакций изоцианатного полиприсоединения с образованием высококачественных покрытий, что позволяет использовать их для окрасочных работ на объектах любых размеров без дополнительных энергетических затрат на их сушку. Имея полиблочное строение, полиуретановые лакокрасочные покрытия обладают уникальным сочетанием высоких механических характеристик: твердости, прочности, эластичности, стойкости к истиранию, с высокими защитно-декоративными свойствами: блеск, красивый внешний вид, водо-, масло- и бензостойкость, хорошая адгезия к различным поверхностям, благодаря высокой концентрации реакционноспособных и мостиковых полярных группировок [1].

Нами разработаны новые ЛКМ для защитно-декоративных покрытий холодной сушки на основе модифицированных полиуретановых композиций: лак УР-298, алкидно-уретановая эмаль АУ-199, полиуретаново-эпоксидная эмаль УР-5101; алкидно-уретановые компаунды «Лаурит» для наливных полов. Указанные ЛКМ, обладая всеми эксплуатационными свойствами традиционных полиуретановых материалов [2], в отличие от них, экологически более благоприятны, поскольку не содержат высокотоксичных изоцианатных отвердителей (ТДИ, ДГУ, ГМДИ) и растворителей (циклогексанон); в их состав входят традиционные, недорогие и умеренно-токсичные растворители: уайт-спирит, ксилол, толуол, сольвент, бутилацетат. Лак УР-298, эмали УР-5101 и АУ-199 прошли санитарно-гигиеническую экспертизу как строительные материалы и имеют разрешение МОЗ Украины для окраски внутри помещений, а эмаль УР-5101 белая и голубая – для окраски внутренней поверхности водопроводных труб и резервуаров для хранения и транспортировки питьевой воды (заключение санитарно-гигиенической экспертизы МОЗ Украины №54/ВЦ-04.01 от 9.04.2001 г.). Разработанные ЛКМ внедрены в промышленное производство на научно-производственном предприятии «Лаурит»

(г.Харьков). Они не имеют аналогов в Украине и по свойствам, практически, не уступают известным зарубежным полиуретановым ЛКМ.

Лак УР-298 представляет собой 50-60 % раствор в уайт-спирите полиэфируретановой композиции – продукта взаимодействия сложного полиэфира, модифицированным полувыхающим растительным маслом, с диизоцианатом, с добавкой 0,1% катализатора уретанообразования (в пересчете на сухой остаток лака), непосредственно перед окраской. Отверждение лака происходит за счет химических реакций: взаимодействия концевых изоцианатных групп с влагой воздуха и оксиполимеризации по двойным связям жирнокислотных фрагментов. Получаемое покрытие толщиной ~50 мкм (при однократном нанесении) характеризуется механической прочностью, твердостью, стойкостью к истиранию, водостойкостью, наряду с декоративными свойствами: красивым цветом, прозрачностью, высоким глянецом. Лак предназначается для окраски внутри помещений деревянных поверхностей, например, паркетных и ламинированных полов, панелей, мебели и пр., в том числе для реставрационной окраски поверх старых лаковых покрытий (после тщательной шлифовки), а также для отделки металлических, керамических, стеклянных, бетонных, оштукатуренных и пр. поверхностей, предварительно загрунтованных, в том числе для защиты канализационных коллекторов. Основные свойства лака УР-298 приведены в табл.1.

Полиуретановый лак УР-298 можно также использовать для модификации алкидных ЛКМ с целью увеличения их эксплуатационных свойств, практически, приближая их по свойствам к полиуретановым материалам – в данном случае полиуретановый форполимер выступает как отвердитель, а алкидный полимер – как гидроксилсодержащий компонент. Примером являются разработанные нами алкидно-уретановые эмали различных цветов и компаунды для наливных полов.

Двухкомпонентные алкидно-уретановые эмали холодной сушки АУ-199 различных цветов состоят из полуфабриката – пигментной пасты на алкидной основе и отвердителя – полиуретанового лака УР-298, которые смешиваются в определенных пропорциях непосредственно перед окраской. Получаемые покрытия превосходят традиционные пентафталевые эмали, например ПФ-115, по своим эксплуатационным свойствам: по твердости, механической прочности, водостойкости, более долговечные – гарантийный срок эксплуатации покрытия АУ-199 – не менее 8 лет, выдерживают перепады температуры от -40 °С до +50 °С. В табл.2 приведена сравнительная характеристика алкидной эмали ПФ-115, алкидно-уретановой эмали АУ-698

и импортных алкидных эмалей фирм “Мобихел”, (Словения), “Садолин” (Финляндия - Нидерланды), “Тиккурила” (Финляндия) [3].

Таблица 1 – Основные свойства лака УР-298

Наименование показателя	Норма
1. Содержание изоцианатных групп (считая на раствор), %	3,2-4,3
2. Условная вязкость при температуре (20,0±0,5)°С по вискозиметру типа ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм, с	40-90
3. Массовая доля нелетучих веществ, %	50-55
4. Время высыхания при температуре (20±2)°С, ч., не более до степени 1 до степени 3	2 18
5. Внешний вид пленки после высыхания лака	Ровная, глянцевая, прозрачная пленка светло-желтого цвета, без потеков, «кратеров», сморщиваний и посторонних включений
6. Твердость пленки по маятниковому прибору типа М-3, усл. ед., не менее	0,8
7. Прочность пленки при ударе по прибору У-1, см, не менее	50
8. Эластичность пленки при изгибе по ШГ-2, мм, не более	1
9. Адгезия по методу решетчатых надрезов, балл, не более	1
10. Стойкость пленки при температуре (20±2)°С к статическому воздействию жидкостей (воды, бензина (нефраса), минерального масла), ч., не менее:	72
11. Жизнеспособность лака при температуре (20±2) °С после введения катализатора отверждения, ч., не менее	10
Примечание: Показатели по п. 6-10 измерены через 5 суток после нанесения покрытия.	

Таблица 2 – Сравнительная характеристика эмалей

Показатели	Образцы эмалей				
	ПФ-115	АУ-199 НПП “Лаурит”	Садолон 012 «Са- долин»	Мобихел № 307 «Хелиос»	Мираре- монт АО «Тик- курила»
1. Внешний вид покрытия	Глянцевая, гладкая, ровная, однородная поверхность допускается небольшая шагрень				
2. Блеск покрытия по ФБ-2, %	60	65	64	66	64
3. Режим сушки при 20°С до степени 3, час., не менее	24	18	24	24	24
4. Твердость по маятниковому прибору М-3, условные единицы	0,35	0,65	0,27	0,23	0,3
5. Прочность при ударе по У-1А, см	50	50	10	10	10
6. Адгезия к металлу, балл: без липкой ленты (с липкой лентой)	1	1	2 (3)	1-2(3)	1 (1-2)

Продолжение табл.2

7. Стойкость покрытия при 20°C к статическому воздействию воды, ч, не менее	10	24	данные отсутствуют	данные отсутствуют	данные отсутствуют
8. Стойкость покрытия к статическому воздействию 0,5 % раствора моющего средства при 30-40 °С, мин, не менее	15	30	-	-	-
9. Стойкость покрытия при 20°C к статическому воздействию трансформаторного масла, ч, не более	24	48	-	-	-

Компаунды для наливных полов «Лаурит», в зависимости от назначения, изготавливаемые таких марок: ГЛ – для полов с гладкой поверхностью; ВГЛ – для трудногорючих полов с гладкой поверхностью; Ш – для полов с шероховатой поверхностью; ВШ – для трудногорючих полов с шероховатой поверхностью, - предназначены для создания нескольких, износостойких напольных покрытий толщиной 1-3 мм методом налива по предварительно загрунтованным поверхностям: бетонным, кафельным, керамическим, металлическим и деревянным, - а также по асфальтовому покрытию – без грунтовки. Область применения компаундов достаточно широка – наливные полы могут наноситься как во внутренних помещениях, так и на открытых площадках, например, в цехах промышленных предприятий, на электростанциях, предприятиях бытового обслуживания; в торговых, культурных, учебных, медицинских, спортивных, коммунальных, административных учреждениях; в помещениях складов, таможенных терминалов, в ангарах, гаражах, депо, на площадках автозаправочных станций, а также могут быть использованы для разметки автомобильных дорог. В комплект компаунда входит соответствующий полуфабрикат и полиизоцианатный отвердитель, которые смешиваются в определенном соотношении непосредственно перед нанесением материала, а в компаунды марок Ш и ВШ дополнительно вводится третий компонент – кварцевый песок для создания шероховатой поверхности. Полуфабрикат представляет собой пигментную пасту определенного цвета на полиэфирном связующем; в полуфабрикаты марок ВШ и ВГЛ дополнительно вводят антипирены. Наливные полы высыхают в течение 24 ч. Полученные покрытия характеризуются значительной механической прочностью, твердостью, хорошей адгезией к подложке, стойкостью к действию нефтепродуктов, атмосферных осадков, пресной и морской воды, растворов солей и моющих средств, к перепадам температуры от -50 °С до +60°С. Основные свойства компаундов для наливных полов «Лаурит» представлены в табл.3.

Таблица 3 – Основные свойства компаундов «Лаурит»

Наименование показателя	Норма для компаунда марки			
	Ш	ВШ	ГЛ	ВГЛ
1. Массовая доля нелетучих веществ полуфабриката, %, в пределах	80-90	80-90	80-90	80-90
2. Степень перетира полуфабриката, мкм, не более	100	100	100	100
3. Внешний вид покрытия после высыхания	Однородная ровная поверхность без пузырей, царапин, трещин, сморщивания			
	шерох.	шерох.	гладкая	гладкая
4. Время высыхания покрытия до степени 3 при температуре (20±2)°С,	2	2	2	2
5. Блеск пленки по фотоблескомеру, %, не менее	–	–	50	50
6. Твердость пленки при вдавливании, МПа, не менее	16	16	16	16
7. Адгезионная прочность (когезионный отрыв по бетону), МПа, не менее	7	7	7	7
8. Стойкость пленки при температуре (20±2)°С к статическому воздействию жидкостей: воды, бензина (нефраса), минерального масла, 3 % р-ра хлористого натрия, 10 % р-ра серной кислоты, ч., не менее	24	24	24	24
	10	10	10	10
9. Стойкость пленки при температуре (75±5)°С к статическому воздействию 1 % раствора моющего средства, мин., не менее	30	30	30	30
10. Стойкость пленки к действию переменных температур от минус 40±2)°С до плюс (60±2)°С, циклы, не менее	2	2	2	2
11. Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом, не более	5·10 ¹⁵	5·10 ¹⁵	5·10 ¹⁵	5·10 ¹⁵
12. Стойкость покрытия к истиранию, кг/мкм, не менее	500	500	500	500
13. Жизнеспособность компаунда после смешения компонентов при температуре (20±2)°С, мин., не менее	30	30	30	30
<i>Примечание:</i> Нормы по показателям 5-12 установлены после выдержки покрытия в течение 7 суток при температуре (18-35)°С или 10 суток при более низких температурах				

Полиуретаново-эпоксидные эмали УР-5101 различных цветов - пример взаимной модификации эпоксидов и полиуретанов, когда полиуретановый форполимер используется как отвердитель эпоксидного

связующего. В данном случае изоцианатные группы полиуретанового форполимера взаимодействуют с вторичными гидроксильными группами эпоксидного олигомера с образованием полиуретановой связи. Введение уретановых групп способствует улучшению упруго-деформационных характеристик эпоксидного пленкообразующего, увеличению стойкости к действию химических реагентов и атмосферных факторов. В сочетании с эпоксидной смолой полиуретановый полимер приобретает улучшенную адгезию, твердость и высокую химическую стойкость, увеличенную теплостойкость [2].

Эмаль УР-5101 состоит из двух компонентов, смешиваемых в массовом соотношении 1:1 непосредственно перед нанесением эмали: гидроксилсодержащего компонента – пигментной пасты на основе эпоксиэфира; отвердителя - раствора полиуретанового форполимера с концевыми изоцианатными группами, являющегося продуктом взаимодействия диизоцианата и сложного полиэфира, модифицированного полувывсыхающим растительным маслом. Отверждение эмали может происходить даже при достаточно низких температурах, вплоть до -10°C за счет эффективного взаимодействия концевых изоцианатных групп полиуретанового форполимера со свободными изоцианатными группами эпоксиэфира и влагой, присутствующей в воздухе, в растворителях или адсорбированной на поверхности пигментов. Покрытие высыхает до степени 3 в течение 18 ч и характеризуется значительной твердостью и механической прочностью, хорошей адгезией к различным поверхностям, стойкостью к продолжительному воздействию пресной и морской воды, сырой нефти и нефтепродуктам, растворам кислот, щелочей, солей, выдерживает перепады температуры от $(-40$ до $+55)^{\circ}\text{C}$, периодическое воздействие острого водяного пара, моющих средств, имеет высокое электрическое сопротивление. Это позволяет использовать эмаль УР-5101 для антикоррозионной защиты поверхности различного оборудования и конструкций из черных и цветных металлов, бетона и железобетона и др., постоянно контактирующих с агрессивной средой, например, строительных конструкций и оборудования, эксплуатирующихся в промышленных районах с загрязненной атмосферой и районах с морским климатом; оборудования в котельных и бойлерных, внутренней поверхности трубопроводов и емкостей для хранения и транспортировки технической воды, а эмали белого и голубого цветов, - для окраски внутренних поверхностей водопроводных труб и емкостей для хранения и транспортировки питьевой воды при температурах до 37°C . Основные свойства эмали приведены в табл.4.

Таблица 4 – Основные свойства эмали УР-5101

Наименование показателя	Норма
1. Условная вязкость эмали по вискозиметру типа ВЗ-246 (диаметр сопла 4 мм) при температуре $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, в пределах	40-100
2. Массовая доля нелетучих веществ эмали, %, в пределах	60-65
3. Степень перетирания, мкм, не более	25
4. Степень разбавления эмали до вязкости 28-30 с по вискозиметру типа ВЗ-246 (диаметр сопла 4 мм) при температуре $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, %, не более	20
5. Время высыхания покрытия при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ до степени 3:	
при температуре $(100-110)^\circ\text{C}$, мин., не более	20
при температуре $(60-70)^\circ\text{C}$, ч., не более	1
при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, ч., не более	18
6. Укрывистость высушенной пленки (в зависимости от цвета) $\text{г}/\text{м}^2$, в пределах	100-150
7. Блеск пленки по фотоэлектрическому блескомеру ФБ-2, %, не менее	60
8. Прочность пленки при ударе по прибору типа У-1, см, не менее	50
9. Твердость пленки по маятниковому прибору М-3, усл. ед., не менее	0,5
10. Адгезия пленки по методу решетчатых надрезов, балл, не более	1
11. Эластичность пленки при изгибе по шкале гибкости ШГ-2, мм, не более	1
12. Стойкость пленки к статическому воздействию жидкостей при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, ч., не менее:	
вода, сырая нефть, бензин (нефрас), ароматические углеводороды, минеральное масло, 10 % раствор NaOH, 3 % раствор NaCl,	72
10 % раствор H_2SO_4	10
13. Стойкость пленки к статическому воздействию 1 % раствора моющего средства при температуре $(75 \pm 5)^\circ\text{C}$, ч., не менее	10
14. Стойкость пленки к перепаду температуры от минус $(40 \pm 2)^\circ$ до плюс $(55 \pm 2)^\circ\text{C}$, циклы, не менее	2
15. Стойкость пленки к действию острого водяного пара при температуре не менее 95°C и давлении 1 атм, мин., не менее	30
16. Удельное объемное электрическое сопротивление пленки до пребывания (после пребывания) в воде, Ом·м, не менее	$1 \cdot 10^{11} (1 \cdot 10^8)$
17. Жизнеспособность эмали при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ после смешивания компонентов, ч., не менее:	8
Примечание: нормы по показателям 7-16 установлены после выдержки образцов с высохшим покрытием (до степени 3) в течение 7 суток при температуре окружающей среды не ниже $+18^\circ\text{C}$ или в течение 10 суток при более низких температурах.	

1. Омельченко С.И. Современное состояние и тенденции развития химии пленкообразующих полиуретанов // Физикохимия и модификация полимеров. –К.: Наук. думка, 1987. – С.3-14.

2. Богомолова Е.П. Модифицированные полиуретаны и лакокрасочные материалы на их основе. – М.: НИИТЭХИМ, 1985, с. 11-15.

3. Задимов В.В. Новые авторемонтные эмали // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1997. – № 7-8. – С. 40-42.

Получено 05.09.2002