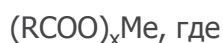


СИККАТИВЫ ДЛЯ ЛКМ

Смрчек В.А. – нач.лаборатории, кхн
Аристов В.Г. – главный технолог, кхн
Коничев М.А. – генеральный директор
Кувшинова М.А. – инженер-технолог
ООО «Индлак», г.Москва

Для ускорения процесса высыхания лакокрасочных покрытий, особенно на масляной и алкидной основе, производители лакокрасочной продукции вынуждены использовать специальные катализирующие добавки – сиккативы, ускоряющие реакцию полимеризации ненасыщенных пленкообразователей. По своей химической природе сиккативы представляют собой мыла тяжелых или щелочноземельных металлов и органических кислот общей формулы:



R – алифатический или циклический углеводород;

Me – металл с валентностью x.

Хорошая растворимость этих металлических мыл в органических растворителях и связующих обеспечивает распределение металла по всему объему связующего. В качестве органических кислот используют нафтеновые или октиловые кислоты (обычно 2-этилгексановую кислоту).

Сиккативы разных металлов обладают различной эффективностью, так как металлы катализируют процесс сушки по-разному. По своему воздействию на высыхание лакокрасочных покрытий сиккативы обычно делят на два основных класса – первичные сиккативы, которые обладают каталитической активностью, и вторичные, которые сами по себе без присутствия первичного сиккатива не проявляют каталитического эффекта.

Первичные сиккативы ускоряют, как правило, только поверхностную сушку лакокрасочных покрытий, высыхающих на воздухе, хотя некоторые из них обеспечивают также и внутреннюю сушку. Для ускорения процесса внутренней (объемной) сушки и улучшения технологических и декоративных свойств покрытий, таких как прочность, эластичность, блеск и т.д., первичные сиккативы используются в комбинации с одним, двумя или больше вторичными сиккативами. При этом обеспечивается необходимый баланс между поверхностной и внутренней сушкой защитной пленки.

Первичные сиккативы

К первичным сиккативам относятся сиккативы кобальта, марганца, железа, ванадия и церия. Их используют в рецептурах в количествах от 0,005 до 0,2% металла в расчете на сухой остаток связующего (масла). Наиболее широко используемыми являются сиккативы кобальта и марганца.

Первичные сиккативы катализируют процесс образования и последующего распада пероксидов при взаимодействии кислорода со связующим воздушной сушки или высыхающим маслом. При этом образуются свободные радикалы, а затем происходит полимеризация и поперечная сшивка пленкообразующего. Проходят также реакции с образованием гидроксильных и карбонильных групп в высыхающем связующем и кислород-металл - кислородных мостиков (поперечных



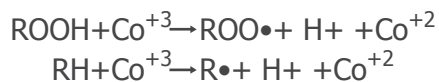
связей) между полимерными молекулами. Общий механизм действия сиккативов можно представить следующим образом:

При контакте пленкообразователей с кислородом воздуха образуются гидроперекисные соединения, которые под действием металлического сиккатива, например кобальта, легко распадаются на свободный радикал и ион:



Свободный радикал $\text{RO}\bullet$ начинает цепь дальнейших превращений – оксиполимеризацию связующего.

Образовавшийся ион Co^{+3} также может взаимодействовать с гидроперекисью или с исходным пленкообразователем:



Таким образом, в органической среде ион первичного сиккатива участвует как в реакции окисления, так и в реакции восстановления. Эти схемы отражают процесс окислительно-восстановительного инициирования:



Частичная потеря первичными сиккативами своей каталитической активности приводит к увеличению времени высыхания - эффект «lost-of-dry». Это явление может быть вызвано адсорбцией сиккатива на поверхности пигментных частиц, что особенно проявляется при длительном хранении. Эффект «lost-of-dry» обычно проявляется в случае лакокрасочных систем на основе пигментов с очень высокой удельной поверхностью (органические пигменты, сажа).

Для того чтобы убрать этот нежелательный эффект используют вспомогательные сиккативы и ускорители сушки – органические лиганды, способные к комплексообразованию с атомами металла. Образование хелатов увеличивает активность первичного сиккатива и способствует более быстрому высыханию.

Сиккатив кобальта самый активный из пяти первичных сиккативов и является наиболее важным и широко используемым сиккативом как для органорастворимых, так и для водных систем. В последнем случае рекомендуется его использовать совместно с ускорителями высыхания.

Использование одного кобальта или смесового сиккатива с большим количеством кобальта может привести к эффекту сморщивания пленки - образованию «апельсиновой корки». Это обусловлено тем, что кобальтовый сиккатив обеспечивает быструю поверхностную сушку и в результате затрудняется проникновение кислорода в объем защитного слоя. В итоге все покрытие в целом не успевает приобрести необходимую твердость из-за недостаточного количества поперечных сшивок. Недостаточная степень высыхания пленки в объеме под поверхностью приводит к эффекту сморщивания. Чтобы избежать этого и обеспечить равномерную сушку по всему объему покрытия сиккатив кобальта используют в комбинации с сиккативами других металлов (марганец, цирконий, кальций и др.).

Положительное свойство сиккатива кобальта заключается также в том, что он позволяет получить белую поверхность, т.к. его собственный глубокий синий цвет убирает желтизну связующих и повышает белизну пленки.

Сиккатив кобальта вводят в лакокрасочную систему в небольших количествах (0,05-0,1% металла на сухой остаток лакокрасочного связующего).

Сиккатив марганца является вторым по важности после сиккатива кобальта. Он менее эффективен по сравнению с кобальтом, однако имеет среднюю активность как катализатор реакции окисления и как катализатор реакции полимеризации. Благодаря этому он ускоряет как поверхностное высыхание, так и поперечную сшивку. Сиккатив марганца широко используются в эмалях воздушной сушки, особенно в комбинации с сиккативом кобальта, обеспечивающим сушку в объеме пленки. При использовании только марганцевого сиккатива наблюдается образование твердой хрупкой пленки.

Сиккатив марганца имеет темный цвет и со временем вызывает изменение цвета покрытия, поэтому используется в рецептурах, где изменение цвета не так актуально. Присутствие марганца обеспечивает формирование лакокрасочного покрытия при более низкой температуре, чем в случае сиккатива кобальта. Содержащие марганец пленки менее подвержены сморщиванию в условиях высокой влажности. Однако высокая атмосферная влажность может несколько снизить эффективность этого сиккатива.

Рекомендуемое количество: 0,06-0,12% металла на сухой остаток лакокрасочного связующего.

Сиккатив ванадия также обеспечивает как поверхностную, так и внутреннюю сушку покрытия. В соответствии с этим в некоторых случаях сиккативы ванадия могут заменять кобальтовые сиккативы. Улучшение внутренней сушки проявляется при комбинации ванадия со стронцием, цинком и цирконием. Ванадиевые сиккативы могут использоваться в эмалях воздушной сушки и в системах с высоким сухим остатком. Однако в силу своего темного цвета, влияющего на цвет пленки, и высокой цены этот сиккатив предназначен только для покрытий специального назначения.

В эмульсионной форме сиккатив ванадия может успешно использоваться в водных системах.

Рекомендуемое количество: 0,02-0,07% металла на сухой остаток связующего.

Сиккатив железа является первичным сиккативом, который лучше всех обеспечивает поперечную сшивку, т.е. высыхание покрытия по всему объему. Он проявляет небольшую каталитическую активность при комнатной температуре и поэтому его применение в эмалях воздушной сушки ограничено. Эффективность сиккатива железа резко увеличивается при повышенной температуре и поэтому он широко используется в системах горячей сушки, позволяя получать твердую, прочную и эластичную пленку с высоким блеском. Поскольку сиккатив железа имеет темный цвет и может вызывать некоторую желтизну, он используется обычно в окрашенных лакокрасочных системах.

Помимо каталитической способности сиккатив железа обладает хорошим смачивающим действием и является эффективным диспергатором по отношению к минеральным пигментам и особенно для углеродной сажи, обеспечивая ее более быстрый и качественный перетир. Он может также действовать как промоутер адгезии в антикоррозионных системах.

Рекомендуемое количество: 0,02-0,05% металла на сухой остаток связующего.



Сиккатив церия рекомендуется как первичный сиккатив только для покрытий горячей сушки. Он гораздо менее активен по сравнению с кобальтом и марганцем. Но при температуре ниже нуля и высокой атмосферной влажности сиккатив церия проявляет более высокую эффективность, чем другие первичные сиккативы, особенно в комбинации с кобальтом.

В отличие от сиккатива железа сиккатив церия не вызывает изменение цвета и может быть рекомендован для белых покрытий горячей сушки.

Рекомендуемое количество: 0,1-0,2% металла на сухой остаток связующего.

Ускорители высыхания или комплексообразующие реагенты (органические лиганды) увеличивают активность первичных сиккативов за счет комплексообразования с атомами их металлов и тем самым способствуют более быстрому высыханию лакокрасочной защитной пленки. В мировой практике наиболее известны два типа ускорителей высыхания - 2,2-биперидин и 1,10-фенантролин. Они используются как в орвано-, так и в воднорастворимых системах.

В водных системах происходит гидролиз основного сиккатива, что может привести к потере его каталитической активности при хранении. Сочетание основных сиккативов с ускорителями высыхания обеспечивает защитное воздействие их от гидролиза в водной среде.

Потерю каталитической активности первичного сиккатива из-за его адсорбции на поверхности пигмента также можно уменьшить при использовании ускорителя высыхания.

Вторичные сиккативы

Для того чтобы обеспечить равномерную скорость высыхания покрытия по всему объему и необходимые свойства образующейся пленки, первичные сиккативы обычно комбинируются с **вторичными сиккативами**, которые сами не способны начать реакцию поперечной сшивки. В соответствии с их различными эффектами вторичные сиккативы подразделяются на объемные сиккативы и вспомогательные. Присутствующие в этих соединениях электронодонорные группы способствуют процессу полимеризации путём образования координационных соединений и тем самым увеличивают скорость высыхания. Вторичные сиккативы, способствующие равномерному высыханию по всему объему пленки называются сшивающими (полимеризующими) или объемными сиккативами. К этой группе относятся сиккативы циркония, лантана, неодима, алюминия, висмута, стронция, свинца и бария.

Другой группой вторичных сиккативов являются вспомогательные сиккативы, которые называются также промоутерными или координирующими. Это сиккативы калия, лития, кальция и цинка.

Первые три металла увеличивают скорость поверхностной сушки, в то время как цинк обычно препятствует ей. Вспомогательные сиккативы действуют как промоутеры для первичных сиккативов, увеличивая скорость проникновения кислорода в системах воздушной сушки. Они способствуют внутренней сушке и увеличивают стабильность лакокрасочной системы, предотвращая потерю высушивающей способности первичных сиккативов.

Вторичные сиккативы обычно используются в количествах от 0,05 до 0,5%, считая на металл, от массы сухого связующего.

Наиболее используемыми вторичными объемными сиккативами для эмалей воздушной сушки являются сиккативы свинца, циркония, кальция, бария и цинка.

Сиккатив свинца эффективен при внутренней сушке, инициируя равномерную скорость высыхания пленки. Он используется, как правило, в комбинации с кобальтом и марганцем. В отличие от первичных сиккативов сиккатив свинца обеспечивает равномерную скорость высыхания по всему объему пленки и тем самым придает покрытию внутреннюю твердость. Сиккатив свинца кроме твердости улучшает также гибкость, долговечность и защитные свойства покрытия. Повышается также водостойкость покрытия и его устойчивость к солевому туману.

На сегодняшний день в силу своей низкой цены этот сиккатив остается наиболее широко используемым сиккативом, несмотря на высокую токсичность. Он используется в промышленных и декоративных покрытиях во всем мире за исключением стран Европы и Северной Америки, где требования экологии существенно ужесточились.

Рекомендуемое количество: 0,3-1% металла на сухой остаток связующего.

Сиккатив циркония оказывает сильное активирующее действие на первичные сиккативы как при поверхностной, так и при внутренней сушке по всему объему пленки. Обычно используется в комбинациях с кобальтом, марганцем и кальцием. Хотя циркониевые сиккативы известны уже давно, широкое применение во многих странах они получили только в последнее время как альтернатива свинцовому сиккативу в связи с ограничениями по использованию свинца. Цирконий менее токсичен, чем свинец и барий, хотя по стоимости значительно превосходит свинец.

По сравнению с другими вторичными сиккативами цирконий имеет преимущество по таким показателям как прочность пленки, ее цвет и стабильность. В комбинациях с кобальтом он особенно подходит для слабоокрашенных покрытий воздушной сушки и для систем горячей сушки.

Рекомендуемое количество: 0,1-0,5% металла на сухой остаток связующего.

Сиккатив алюминия в комбинации с первичными сиккативами эффективен при внутренней сушке, т.к. является инициатором поперечной сшивки. Кроме внутренней сушки сиккатив алюминия способствует смачиванию пигментов и наполнителей лакокрасочной системы. Он увеличивает устойчивость пленки к воде, повышает блеск и уменьшает обесцвечивание покрытий в системах воздушной сушки. Ограничение в использовании алюминиевых сиккативов связано с тем, что они имеют тенденцию к увеличению вязкости лакокрасочных систем с высоким кислотным и/или гидроксильным числом.

Рекомендуемое количество: 0,2-1% металла на сухой остаток связующего.

Редкоземельные металлические сиккативы, имеющие высокое содержание лантана, ниобия или церия, ускоряют реакцию полимеризации и тем самым способствуют внутренней сушке покрытия. Они особенно эффективны при низкой температуре и высокой влажности окружающей среды. Эти сиккативы более активны, чем сиккативы свинца или циркония в жирных алкидах и в алкидах горячей сушки, в уралкидных, стиролалкидных и силиконовых рецептурах. Сиккативы редкоземельных металлов не имеют широкого применения и используются обычно лишь в отдельных рецептурах, таких как специальные эмали с высоким сухим остатком.

Рекомендуемое количество: 0,1-0,3% металла на сухой остаток связующего.



Сиккатив висмута оказывает сильное активирующее действие на сиккатив кобальта. В комбинации с сиккативом кобальта сиккатив висмута улучшает внутреннюю сушку пленки даже в экстремальных условиях, например в условиях высокой влажности, обеспечивая равномерное высыхание стандартных алкидных покрытий по всему объему.

Рекомендуемое количество: 0,02-0,1% металла на сухой остаток связующего.

Сиккатив стронция является альтернативой сиккатива циркония. Он считается нетоксичным и обеспечивает прекрасное высыхание в условиях низкой температуры и высокой влажности.

Рекомендуемое количество: 0,1-0,5% металла на сухой остаток связующего.

Сиккатив бария способствует внутренней сушке и улучшает блеск защитных лакокрасочных покрытий по металлу. Кроме того, сиккатив бария действует как хороший смачиватель для пигментов и наполнителей лакокрасочной системы, и способствует процессу их диспергирования, препятствуя адсорбции первичных сиккативов на поверхности частиц твердой фазы. Сиккатив бария увеличивает стабильность лакокрасочных систем при их хранении. Его используют как замену свинца, хотя довольно высокая токсичность в значительной степени ограничивает его использование.

Рекомендуемое количество: 0,1-0,25% металла на сухой остаток связующего.

Вспомогательные сиккативы

Сиккатив лития (как и сиккатив калия) облегчает и ускоряет внутреннюю сушку алкидных покрытий воздушной сушки, повышает их твердость и уменьшает сморщивание. Сиккатив лития эффективен при температуре ниже 100С. Наилучшие результаты наблюдаются, когда используется его комбинация с кобальтом.

Сиккатив лития особенно эффективен в лакокрасочных системах, содержащих низкомолекулярное связующее, и поэтому хорошо себя проявляют в рецептурах с высоким сухим остатком, в то время как могут возникнуть проблемы в случае эмалей на основе отбеленных жирных алкидов.

В случае водных алкидных систем сиккатив лития также улучшает внутреннюю сушку и стабильность при хранении.

Необходимо очень осторожно подходить к вопросу дозировки сиккатива лития. В некоторых системах количество этого сиккатива, превосходящее 0,02%, вызывает преждевременное растрескивание покрытия.

Рекомендуемое количество: 0,01-0,02% металла на сухой остаток связующего.

Сиккатив кальция обладает значительным синергетическим эффектом, улучшая внутреннюю сушку в комбинации с первичными сиккативами, такими как кобальт и марганец. Он улучшает твердость и блеск покрытия. Кроме того, сиккатив кальция действует как смачивающий реагент, способствующий диспергированию пигментов и наполнителей, а также как реагент, минимизирующий эффект «lost-of-dry», благодаря своей преимущественной адсорбции на поверхности частиц твердой фазы. Это обеспечивает сохранение активности добавленного сиккатива или комбинации сиккативов при достаточно длительном хранении.

Кальций, как более сильное основание по сравнению с другими металлами, образует преимущественно соли с кислотными группами, сохраняя металлы первичных сиккативов в каталитически активном состоянии.

Рекомендуемое количество: 0,1-0,4% металла на сухой остаток связующего.

Сиккатив цинка. Первичная функция этого сиккатива состоит в улучшении проницаемости пленки для замедления поверхностной сушки. При этом облегчается проникновение кислорода в объем пленки. В результате процесс внутренней сушки пленки проходит более равномерно и уменьшается тенденция к эффекту «сморщивания». Однако при этом время сушки может немного возрасти.

Цинк является лучшим смачивающим агентом среди всех сиккативирующих металлов и при введении его на стадии диспергирования лакокрасочной системы значительно сокращается время замеса и размола. Преимуществом сиккатива цинка является также то, что он практически бесцветен и поэтому может использоваться в относительно больших количествах без опасения изменить цвет защитной пленки. Добавление сиккатива цинка улучшает также блеск покрытия.

Рекомендуемое количество: 0,05-0,25% металла на сухой остаток связующего.

Сиккативы для водных систем

Первичные сиккативы, используемые в органорастворимых алкидных системах воздушной сушки, могут также использоваться в других системах со связующими иного типа. Однако в случае водных систем, содержащих самые разнообразные водоразбавляемые связующие и различные специальные компоненты, действие стандартных сиккативов как однометалльных, так и в комбинации, в значительной степени затруднено. Присутствие воды сильно влияет на воздушную сушку связующего. Вода действует как переносчик цепи в свободно-радикальном механизме, что приводит к замедлению скорости радикально-цепной реакции.

Сиккативы кобальта и марганца достаточно эффективны при сушке многих водных систем. Однако в этом случае требуется большее количество сиккатива. Если для большинства неводных систем обычно достаточно 0,02-0,06% кобальта в расчете на твердое связующее, то для водных систем необходимо уже 0,1-1,15% кобальта. Внутренняя сушка также менее эффективна в водных системах по сравнению с органорастворимыми системами.

Присутствие некоторых необходимых компонентов в водосодержащей лакокрасочной системе также отрицательно сказывается на время сушки. Например такие ингредиенты водных рецептур как аммиак, амины и фосфаты приводят к потере каталитической активности первичных сиккативов, образуя комплексы с ионами металла. Добавки, несущие отрицательный заряд, также могут негативно воздействовать на процесс высыхания водосодержащих лакокрасочных покрытий. В некоторых случаях эта проблема в значительной степени может быть решена с помощью специальных вспомогательных веществ и ускорителей сушки.

Отечественная лакокрасочная промышленность в настоящее время остро нуждается в специальных недорогих и достаточно эффективных сиккативах для водных систем. Ввиду того, что такие сиккативы практически отсутствуют на российском рынке, отечественные производители лакокрасочных материалов вынуждены использовать стандартные сиккативы для неводных систем, но только в увеличенном количестве.

В настоящее время фирма ООО «Индлак» разработала и внедрила в производство однометалльные сиккативы и разные их комбинации (смесевые сиккативы) торговой марки IVP.

Вниманию производителей лакокрасочных материалов предлагаются однометалльные сиккативы на основе свинца, железа, кальция и цинка, а также смесевые сиккативы на основе:

- марганца и свинца;
- кобальта и свинца;
- кобальта и кальция;
- марганца и железа;



- кобальта, марганца и свинца;
- кобальта, кальция и циркония;
- кобальта, цинка и циркония;
- кобальта, кальция и стронция;
- кобальта, кальция, цинка и циркония.

Наименование сиккативов фирмы ООО «Индлак», состав и массовая доля содержащихся в них металлов представлены в Таблице.

Таблица

Наименование сиккатива, состав и массовая доля металлов, %

| Наименование | Состав | Массовая доля металлов, % | |
|--------------------|------------------|-----------------------------------|------------------------|
| НФ-1 | Mn | 0,9 – 1,3 | |
| | Pb | 4,0 – 5,0 | |
| Индлак «IVP 22» | Pb | 19,0 – 30,0 | |
| Индлак «IVP 25» | Zn | 7,0 – 10,0 | |
| Индлак «IVP 26» | Ca | 3,7 – 6,0 | |
| Индлак «IVP 28» | Fe | 3,7 – 6,0 | |
| Индлак «IVP 223» | Mn Pb | Марка А | Марка Б |
| | | 2,0 – 2,5 10,5 – 11,5 | 2,0 – 2,5 8,5 – 9,5 |
| Индлак «IVP 212» | Co Pb | Марка А | Марка Б |
| | | 0,8 – 1,2 9,6 – 10,6 | 0,8 – 1,2 3,8 – 4,5 |
| Индлак «IVP 216» | Co, Ca | $\Sigma=2,0 – 5,0$ | |
| Индлак «IVP 238» | Mn, Fe | $\Sigma=3,0 – 5,0$ | |
| Индлак «IVP 2123» | Co, Mn Pb | Марка А | Марка Б |
| | | $\Sigma=2,0 – 2,5$ 14,0 – 15,0 | 2,0 – 2,5 8,5 – 9,5 |
| Индлак «IVP 2146» | Co, Ca Zr | Марка А | Марка Б |
| | | $\Sigma=3,0 – 3,5$ 6,5 – 7,0 | 2,8 – 3,3 4,2 – 4,8 |
| Индлак «IVP 2145» | Co, Zn Zr | $\Sigma=2,7 – 3,3$ 6,7 – 7,3 | |
| Индлак «IVP 2167» | Co, Ca, Sr | $\Sigma=7,0 – 10,0$ | |
| Индлак «IVP 21456» | Co, Ca, Zn Zr | $\Sigma=4,6 – 5,1$ 4,0 – 4,5 | |