

**ELEMENTE DE INGINERIA
PROCESELOR IN INDUSTRIA
LACURILOR ȘI VOPSELELOR**

Constanta Ibanescu

CUPRINS

1. CONSIDERAȚII GENERALE PRIVIND ACOPERIRILE ORGANICE	5
1.1. Peliculogeni. Noțiuni introductive	5
1.2. Componenti structurali	6
1.3. Procesul de reticulare-uscarea	10
1.4. Forme de prezentare	13
1.5. Clasificarea lacurilor și vopselelor după poziția în sistemul de vopsire	17
2. COMPONENTII STRUCTURALI AI VOPSELELOR	19
2.1. Liantul	19
2.1.1. Lianți pe bază de uleiuri sicative	21
2.1.2. Lianți alchidici	26
2.1.2. Metode de fabricare a rășinilor alchidice	28
2.1.3. Fabricarea diferitelor tipuri de rășini alchidice	33
2.1.3.1. Fabricarea rășinilor cu uscarea la aer sau în cuptor	33
2.1.3.2. Fabricarea rășinilor vinilate	34
2.1.3.3. Fabricarea rășinilor solubile în apă	35
2.1.3.4. Fabricarea rășinilor alchidice uretanizate	35
2.1.3.5. Fabricarea rășinilor alchidice tixotrope	35
2.1.3.6. Fabricarea rășinii alchidice metalizate	36
2.1.3.7. Fabricarea rășinilor alchidice siliconate	36
2.1.3.8. Fabricarea rășinilor alchidice cu proprietăți deosebite sau modificate cu alte rășini	37
2.1.4. Utilizarea rășinilor alchidice	37
2.1.5. Alți lianți	43
2.1.5.1. Lianți fenolici	43
2.1.5.1.1. Novolac și rezol	43
2.1.5.1.2. Rezoli modificați cu alcooli	44
2.1.5.1.3. Rășini fenolice modificate cu colofoni	45
2.1.5.1.4. Rășini fenolice 100%	45
2.1.5.2. Lianți epoxidici	46
2.1.5.3. Lianți poliuretani	47
2.1.5.3.1. Alchide uretanice	47
2.1.5.3.2. Peliculă poliuretanică din doi componente	48
2.1.5.4. Lianți poliesteric	49
2.1.5.5. Lianți siliconici	50
2.1.5.6. Lianți aminici	51
2.1.5.6.1. Rășini ureo-formaldehidice	51
2.1.5.6.2. Rășini melamino-formaldehidice	51
2.1.5.7. Lianți pe bază de cauciuc – Clorcauciucul	51
2.1.5.8. Lianți vinilici	52
2.1.5.9. Lianți acrilici	53
2.3. Pigmenții	53

2.3.1. Clasificarea pigmentilor	55
2.3.2. Proprietățile pigmentilor	56
2.3.2.1. Culoarea	56
2.3.2.2. Puterea de colorare și puterea de acoperire	57
2.3.2.3. Forma și mărimea particulelor	58
2.3.2.4. Indicele de absorbție de ulei	58
2.3.2.5. Concentrația volumetrică a pigmentului	58
2.3.2.6. Rezistența la lumină	60
2.3.2.7. Rezistența la intemperii	60
2.3.2.8. Rezistența la acizi, alcalii, solvenți și la temperatură	61
2.3.2.9. Capacitatea de dispersare a pigmentilor în lianți	61
2.3.3. Exemple de pigmenti folosiți în industria lacurilor și vopselelor	62
2.3.3.1. Pigmenți anorganici	62
2.3.3.2. Pigmenți organici	67
2.3.4. Preparate din pigmenti	68
2.4. Materiale de umplură	69
2.5. Solvenți și diluanți	70
2.5.1. Proprietăți generale	71
2.5.2. Solvenți tipici	71
2.5.2.1. Solvenți hidrocarbonați	72
2.6. Plastifianți	74
2.7. Substanțe ajutătoare	75
3. INSTALAȚII DE FABRICARE	81
3.1. Noțiuni introductive	81
3.2. Principii de producție	82
3.2.1. Procedeu în două faze	82
3.2.2. Procedeu într-o singură fază	83
3.2.3. Flux continuu de fabricație	84
3.3. Preamestecarea	86
3.3.1. Amestecătoare cu propulsor	86
3.3.2. Amestecătoare planetare	86
3.3.3. Malaxoare grele	86
3.4. Frecarea	87
3.4.1. Mori cu discuri orizontale	87
3.4.2. Mori cu valțuri	87
3.4.3. Mori cu bile	88
3.4.4. Mori cu nisip	90
3.4.5. Mori cu perle	91
3.4.6. Mori <i>attritor</i>	93
3.4.4. Dispersoare	93
3.5. Nuanțarea	94
4. METODE DE ÎNCERCARE ȘI CONTROL	95
4.1. Determinarea proprietăților optice	95
4.1.1. Luciul	95
4.1.2. Măsurarea culorii	96
4.1.3. Puterea de acoperire	97

4.1.4. Puterea de colorare	98
4.2. Proprietăți fizice	99
4.2.1. Greutate specifică, densitate	99
4.2.2. Viscositate, consistență	99
4.2.3. Finețea. Gradul de dispersare	102
4.3. Proprietăți mecanice ale peliculelor	103
4.3.1. Diagrama tensiune-deformare	103
4.3.2. Pregătirea peliculelor pentru încercări	104
4.3.3. Durata de uscare	105
4.3.4. Măsurarea grosimii peliculei	106
4.3.5. Duritatea	106
4.3.6. Rezistența la abraziune	108
4.3.7. Aderența	109
4.3.8. Flexibilitatea	110
4.3.9. Elasticitatea	110
4.3.10. Rezistența la lovire	111
4.4. Proprietățile chimice ale peliculelor	112
4.4.1. Rezistența la apă și la produse chimice	112
4.4.2. Rezistența la căldură și la foc	113
4.4.3. Rezistența la biodegradare a peliculelor	113
4.4.4. Rezistența la intemperii	114
5. BIBLIOGRAFIE GENERALA	116

1. CONSIDERAȚII GENERALE PRIVIND ACOPERIRILE ORGANICE

1.1. Peliculogeni. Noțiuni introductive

Din punct de vedere morfologic, pelicula reprezintă un sistem bidimensional, pentru care una din dimensiunile geometrice are valori ne semnificative în comparație cu celelalte două.

Din punctul de vedere al stării de agregare peliculele pot fi solide, lichide sau gazoase, funcție de natura speciilor chimice constituente și de condițiile de mediu.

Ca particularitate morfologică și spre deosebire de folie și de film care aparțin aceleiași clase de sisteme bidimensionale, pelicula este legată de un substrat sau suport pe care este depusă, la care aderă, ori pe care este adsorbită.

Peliculele solide sunt corpuri cu volum propriu dar cu forma dependentă de suportul lor. Ele pot face corp comun cu suportul sau îl pot înveli doar datorită caracteristicilor lor elastice. De regulă, peliculele solide se formează prin transformarea unui amestec lichid cu compoziție particulară ca urmare a derulării unor procese fizico-chimice mai mult sau mai puțin dirijate.

Principala componentă a unui amestec din care se formează pelicule solide o reprezintă peliculogenul. Ca specii chimice, majoritatea peliculogenilor sunt compuși oligo- sau macromoleculari naturali sau sintetici.

În orice societate civilizată, majoritatea obiectelor de care se folosește omul sunt acoperite într-o formă sau alta cu pelicule de suprafață, adaptând obiectele respective atât mediului înconjurător cât și diverselor domenii de folosire. O astfel de peliculă de suprafață îndeplinește două roluri principale: *protecția obiectului față de atacul distructiv* ce poate veni din exterior și *asigurarea unui aspect atractiv* din punct de vedere estetic. Funcția de protecție cuprinde printre altele: rezistența la mediul înconjurător,

la apă, solvenți organici și produse chimice agresive, ca de exemplu acizi sau baze, și totodată realizează o îmbunătățire a proprietăților mecanice de suprafață, respectiv o duritate mai mare sau o mai bună rezistență la abraziune. Efectul decorativ poate fi obținut prin culoare, luciu, structură sau prin combinarea acestora.

Termenul de „peliculă de suprafață”, în sensul cel mai general, nu se limitează numai la peliculele obținute cu ajutorul lacurilor și vopselelor. Unele materiale, în special metalele, pot fi acoperite cu pelicule decorative sau de protecție împotriva coroziunii formate din metale, aliaje, oxizi sau săruri metalice.

Datorită dezvoltărilor realizate în ultimii ani în industria de lacuri și vopsele și ca urmare a paletii foarte diversificate de materii prime este posibil astăzi de a se formula și realiza vopsele și produse înrudite care să fie adaptate pentru orice material.

Peliculele de suprafață pe care le denumim cu termenul de **lacuri și vopsele** au o serie de proprietăți comune. În primul rând, produsul este fie fluid sau plastic, sau poate fi adus cu ușurință în una din aceste forme, putând fi aplicat mecanic, de exemplu prin *pensulare* sau *pulverizare*, ca unul sau mai multe straturi pe suprafața obiectului respectiv. În al doilea rând, după aplicare, materialul este supus procesului cunoscut sub denumirea de *uscare*. În acest proces, materialul este convertit din forma fluidă în stare solidă, obținându-se o peliculă puternic ancorată pe suprafața obiectului pe care a fost aplicată, o astfel de peliculă fiind deseori denumită *film*.

1.2. Componenti structurali

O vopsea este formată din trei componente de bază: *liantul*, *pigmentul* și *solventul*.

Funcția *liantului* este de a asigura forțele care mențin într-un tot unitar, adică forțele de coeziune care asigură în același timp aderența peliculei de substrat sau forțele de adeziune.

Pigmentul este o pulbere fină a cărei funcție este de a da filmului culoarea dorită și proprietățile de acoperire. El are o influență considerabilă asupra consistenței vopselei și implicit asupra proprietăților de aplicare. Pigmenții sunt în același timp importanți pentru rezistența peliculei la atacul extern, influențând parțial proprietățile de duritate, rezistență la abraziune și la intemperii. Cercetătorii de la marile firme producătoare de vopsele au acordat o deosebită importanță îmbunătățirii compatibilității pigmentilor cu rășinile, realizării de pigmenți cu proprietăți anticorozive [7] sau cu efecte optice deosebite, precum și studierii rolului lor în creșterea durabilității materialelor peliculogene.

Solventul este un lichid volatil a cărui funcție este de a dizolva lianții care la temperatura normală sunt solizi sau semisolizi, lucru valabil în cazul majorității rășinilor naturale sau sintetice. În cazul vopselelor având ca lianți uleiuri vegetale, solventul este folosit ca diluant, respectiv pentru obținerea unei consistențe optime la aplicare. În multe cazuri același lichid îndeplinește atât funcția de solvent cât și de diluant, în timp ce în cazul lacurilor pe bază de nitroceluloză solventul și diluantul sunt materiale distincte.

În afară de acești trei componenți principali vopselele conțin *aditivi* de diverse tipuri, ca de exemplu plastifianți, sicativi, agenți de umectare, agenți de întindere, emulsificatori sau stabilizatori.

Există aditivi pentru:

a) *fabricarea și stabilizarea produselor*, și anume:

- substanțe care ușurează dispersarea;
- substanțe care împiedică depunerea pigmentilor în timpul depozitării;
- substanțe antioxidante;
- substanțe antispumante;
- substanțe care reglează vâscozitatea produselor;
- substanțe stabilizante (regulatori de pH etc.);
- substanțe care reglează rezistivitatea produsului.

b) *formarea peliculelor:*

- sicativi;
- aditivi antifloculanți;
- aditivi pentru întindere.

c) *îmbunătățirea caracteristicilor peliculelor:*

- agenți matisanți;
- agenți pentru creșterea durității;
- agenți antistatizanți;
- agenți absorbânți de ultraviolete;
- agenți ignifuganți;
- agenți de creștere a aderenței;
- agenți anticorozivi

Dintre componenții prezentați liantul are funcția principală. Majoritatea proprietăților vopselelor și ale produselor înrudite, ca de exemplu uscarea, proprietățile de adeziune sau mecanice ale filmului, sunt determinate, în primul rând, de natura liantului. Datorită acestui fapt, vopselele sunt deseori clasificate și denumite funcție de natura liantului.

Lacul este considerat un produs intermediar și este, de fapt, o soluție de polimer ce se transformă într-o vopsea colorată cu ajutorul pigmentului.

În cazul lacurilor care se usucă fizic, de exemplu lacuri pe bază de nitroceluloză, structura chimică a polimerului nu suferă modificări în timpul procesului de uscare. Solventul care are drept scop numai realizarea aplicării cu ajutorul pensulei, a pistolului de pulverizare sau prin imersie, în final se evaporă. Lacurile care se usucă chimic, grupa reprezentativă fiind lacurile cu uscare la cuptor, rămân inițial ca filme lipicioase și apoi, în timpul procesului de uscare, prin creșterea greutatei moleculare a polimerului aflat în lac, se transformă în pelicule insolubile. Filmul se poate forma fie prin reacția rășinii din lac cu ea însăși, sau, de obicei, prin adaosul unei rășini secundare, care poate reacționa cu rășina inițială.

O altă familie de lacuri, în care filmul se formează tot printr-o reacție chimică, este cea cunoscută sub denumirea de *lacuri în doi componenți*. Acestea conțin întotdeauna două sau mai multe rășini sau substanțe, care reacționează între ele chiar la temperatură normală. Din acest motiv ele se amestecă numai scurt timp înainte de folosire.

Ca urmare a celor prezentate mai sus, există în principiu trei posibilități de folosire a diverselor tipuri de lacuri și care sunt redată în tabelul 1.1.

Tabelul 1.1. Tipuri de lac

	Polimerul ce formează pelicula	Temperatura necesară
Uscare fizică	Prezent în lac	Circa 20°C (creșterea temperaturii grăbește evaporarea solventului)
Uscare chimică		
a) lacuri cu uscare la cuptor	Se formează prin reacție chimică pe obiect.	La temperaturi de 100-200°C
b) lacuri în doi componenți	Se formează prin reacția chimică pe obiect	La temperaturi de 10-30°C

În grupa lacurilor cu uscare chimică sunt cuprinse și așa numitele *lacuri cu uscare la aer*. Acestea sunt lacurile pe bază de uleiuri sicative sau rășini sintetice modificate cu astfel de uleiuri, în principal rășini alchidice. Reacția chimică de uscare se bazează pe legarea oxigenului atmosferic la temperatură normală.

O altă parte din lianții folosiți conțin rășini casante și cu proprietăți slabe de adeziune la substrat. Aceste deficiențe pot fi corectate prin adaosul unor *plastifianți* care au ca funcție primară îmbunătățirea flexibilității filmului uscat. Acești plastifianți trebuie să fie nevolatili, pentru a nu părăsi pelicula la sfârșitul procesului de uscare. Proprietățile liantului pot fi îmbunătățite și prin încorporarea chimică a unor grupe funcționale în lanțul molecular, în timpul

formării acestuia. Acest proces este cunoscut ca o *plastifiere internă* și trebuie diferențiat de *plastifierea externă*, unde liantul ce formează filmul este în prealabil amestecat cu plastifiantul.

Pigmenții nu se adaugă în acele produse care rămân după uscare ca filme transparente. În timpul fabricării vopselelor, pigmentul este dispersat într-un mediu fluid format din lianți, solvenți etc. Amestecul respectiv este denumit și *vehicol*, acesta conținând pigmentul într-o stare dispersată.

1.3. Procesul de reticulare-uscare

După cum am menționat, există o diferență dintre uscarea fizică și cea chimică, în funcție de modul cum are loc formarea filmului.

Uscarea fizică este procesul în care formarea filmului are loc numai ca rezultat al evaporării componentilor volatili, solvenți sau diluanți. După terminarea evaporării, moleculele liantului se apropie unele de altele, atât de mult încât forțele de valență secundare, care acționează numai pe distanțe scurte, intră puternic în funcțiune. Are loc în această fază formarea unui gel și în final se obține un film propriu-zis.

Filmul format prin uscare fizică este menținut în această formă numai prin forțele de valență secundare. Aceste legături pot fi rupte ușor de către solvenți polari. Evaporarea este un proces rapid, iar uscarea fizică are loc într-un timp scurt de 5-15 min.

Uscarea chimică este un proces în care moleculele liantului reacționează chimic între ele și formează în final o peliculă prin valențe primare. Aceste legături sunt foarte puternice și nu pot fi rupte prin acțiunea solvenților, ca atare o peliculă formată prin uscare chimică este astfel insolubilă în solvenți. Dacă materialul conține componente volatili, ceea ce este normal în cazul în care se folosesc polimerii sintetici, uscarea chimică are loc, de obicei, numai după ce cea mai mare parte a componentelor volatili s-au evaporat. Există două tipuri principale de uscări chimice: *uscarea oxidativă* și *uscarea la cuptor*.

În procesul de *uscarea oxidativă*, prima fază este preluarea oxigenului din aer. Moleculele oxigenate reacționează apoi între ele formând legături chimice între moleculele liantului. Vopselele conținând uleiuri sicative, ca de exemplu ulei de in, se usucă prin oxidare. Uscarea prin oxidare este mult mai înceată decât uscarea fizică, dar poate fi accelerată prin adaosul unor cantități mici de substanțe catalitice active, cunoscute sub denumirea de *sicativi*. Cei mai folosiți sicativi sunt sărurile organice de plumb, mangan și cobalt care sunt solubile în liant sau vehicol. O vopsea de ulei formată din ulei de in fierț se usucă în câteva zile, după care își pierde solubilitatea inițială în white spirit sau terebentină.

Uscarea la cuptor poate fi definită ca un proces în care uscarea are loc prin reacția chimică între moleculele liantului și fără intervenția oxigenului atmosferic. Dacă reacția are loc la temperatura camerei, produsele sunt denumite "lacuri cu uscarea la rece". Dacă pentru a se realiza o uscarea rapidă se necesită o temperatură de 70°C sau mai ridicată, produsele sunt cunoscute ca vopsele de cuptor.

Fiecare reacție chimică este funcție de temperatură. O creștere a temperaturii cu 10° duce la o dublare a vitezei de reacție. Este de menționat însă că la începerea unei reacții este necesară depășirea unei temperaturi minime, așa numitul prag de temperatură. Sub această temperatură, reacția decurge foarte încet și într-o proporție foarte redusă.

Creșterea temperaturii este legată de un consum de energie, respectiv de costuri suplimentare și din acest motiv apare dorința de a se folosi în formarea filmului o temperatură cât mai redusă. În folosirea însă a unei temperaturi cât mai scăzute, producătorii de vopsele sunt frânați datorită următoarelor motive:

a) stabilitatea la depozitare a lacului în forma sa de livrare este cu atât mai mare, cu cât este mai mare diferența dintre temperatura de depozitare sau transport și temperatura de uscarea. Rășinile pentru lacuri au structuri foarte complicate și conțin grupe funcționale de diverse tipuri. Fiecare tip își are reactivitatea sa. Există astfel pentru diversele grupe

funcționale praguri minime ale temperaturii de reacție. Rășinile pentru lacuri trebuie, deci, astfel alese ca atunci când sunt depozitate pe un timp mai îndelungat, să nu intre în reacție;

b) legată de stabilitatea la depozitare, este și problema depunerii pigmentilor. În primul rând, trebuie asigurată o stabilitate a dispersiei pigmentilor și acest lucru poate fi realizat numai printr-o temperatură mai ridicată la depozitare.

Vopselele cu uscare la cuptor sunt datorită cauzelor de mai sus, cele mai economice produse, dacă este vorba de vopsiri industriale în serie. Desigur că pentru cel care folosește vopseaua, cât și pentru proiectantul instalației de vopsire sunt unele cerințe de îndeplinit, pentru a realiza crearea unui film în condiții optime. În primul rând, trebuie de la bun început făcută diferențierea dintre temperatura cuptorului și temperatura obiectului pe care se formează filmul. Temperatura de obiect este cea care realizează reacția de reticulare. Obiectul este introdus rece în cuptor și necesită, în funcție de mărime și formă, timpuri diferite pentru a atinge temperatura dorită. În funcție de construcția obiectului și a masei sale, se disting diverse capacități calorice. Pentru a se realiza o uscare optimă, proiectarea cuptorului și formularea vopselei trebuie să țină seama de considerentele de mai sus.

Datorită diferitelor tipuri de reacții chimice care se folosesc în prezent pentru a obține filme insolubile, s-a introdus termenul de *acoperire convertibilă*. Acoperirea convertibilă poate fi definită ca aceea în care liantul în forma sa finală, în fază de peliculă, diferă chimic de liantul în forma sa aplicată. Conversia primei forme la cea de-a doua poate fi realizată prin acțiunea unui component al atmosferei, ca de exemplu oxigenul sau apa, prin încălzire, prin radiație, prin folosirea de catalizatori sau prin reacția între doi sau mai mulți componenți de legătură și care sunt adăugați imediat înainte de aplicare, sau prin combinarea a două sau mai multe din aceste metode.

În general se poate afirma că acoperiri rezultate prin acest tip de

reacție formează filme ce au o duritate mai ridicată și o rezistență chimică superioară față de cele obținute prin uscarea oxidativă.

Uscarea peliculelor este definită în prezent după standardele internaționale cu următoarea terminologie:

a) *uscat la praf*, atunci când praful nu mai aderă pe suprafața vopsită;

b) *uscat în profunzime*, atunci când uscarea a atins un stadiu care permite, dacă este necesar, aplicarea unui strat nou de vopsea prin pensulare, după o șlefuire prealabilă;

c) *uscat la suprafață*, când vopseaua este uscată la suprafață, dar este moale;

d) *liberă la prindere*, când pelicula nu prezintă lipiciozitate chiar sub presiune;

e) *uscat la atingere*, dacă are loc numai o ușoară presiune cu degetele și nu rămân urme;

f) *uscat la manipulare*, dacă suprafața vopsită este suficient de uscată pentru a se putea manipula obiectul fără a suferi vreo defecțiune.

1.4. Forme de prezentare

În funcție de scopul de folosire și metodele de aplicare, vopselele pot fi livrate sub diverse forme, de la solid până la lichid slab vâscos, unde desigur un rol important îl deține conținutul de solvent.

Forma clasică de prezentare a vopselelor, astăzi încă cea mai folosită, este aceea a unui lichid, consistența fiind funcție de metodele de aplicare, prin pensulare, pulverizare, prin imersie sau prin instalații electrostatice. Instalațiile de obținere a formei lichide pot realiza soluții adevărate sau dispersii. Aceste vopsele sunt livrate și aplicate sub formă lichidă.

În ultimii ani au apărut lacuri și vopsele ce nu conțin solvenți. În general, ele se prezintă sub formă lichidă. În această grupă intră și vopselele pe bază de pulberi. O privire de ansamblu este redată în tabelul 1.2.

Tabelul 1.2. Privire asupra principalelor sortimente de lacuri și vopsele

Grupa	Caracteristici	Liant	Scopul de bază
Lacuri cu conținut de solvenți	Uscare fizică Uscare la cuptor Lacuri în doi componenți	Rășini nitro, alchidice Alchido-melaminice Poliuretani Epoxidice	Lacuri pentru lemn și metal Cele mai folosite lacuri în scopuri industriale
Lacuri cu conținut de apă	Lacuri pe bază de apă Dispersii apoase Dispersii în faze organice	Rășini pe bază de policarbonați Rășini de polimerizare	Grunduri Vopsele de construcție Coil-Coating
Lacuri fără solvenți	Lacuri în doi componenți Lacuri pe bază de pulberi	Poliesteri nesaturați Poliuretani Epoxidice Acrilice, PVC	Lacuri pentru lemn Lacuri rezistente la agenți chimici Coil-Coating

Între cele trei tipuri de bază există o serie de forme intermediare, despre care vom vorbi în continuare.

Lacurile cu conținut de solvenți care se usucă prin metode fizice sunt reprezentate astăzi încă de lacurile pe bază de nitroceluloză. În special, ele se fabrică ca și lacurile incolore și se folosesc pentru finisarea mobilei. Formele pigmentate au unele avantaje, în special pentru că se usucă foarte repede la temperatură normală. Liantul ce conține polimeri cu greutate moleculară ridicată, are un conținut redus de corp. Corpul este în jur de circa 30%, datorită faptului că vâscozitatea crește foarte repede odată cu creșterea conținutului în corp. Acest lucru este pentru multe domenii de întrebuințare un dezavantaj și, în primul rând, datorită pierderilor foarte mari de solvenți în procesul de uscare. În mod asemănător se prezintă și lacurile pe bază de poliacrilati termoplastici.

În grupa lacurilor ce conțin solvenți organici este cuprinsă și grupa mare a lacurilor cu uscare la cuptor, unde filmul se formează prin reacție chimică. În acest caz, conținutul de solvent este mai redus ca și în cazul

lacurilor cu uscare fizică, datorită faptului că rășinile întrebuintate au o greutate moleculară mai scăzută, respectiv produc soluții cu vâscozități mai reduse. Concentrația este undeva în jur de 50% corp în produsul ce se aplică. În prezent există studii și cercetări pentru a se găsi rășini, respectiv parteneri de reacție, a căror vâscozitate să fie și mai redusă și care să conțină între 20-30% conținut de solvenți sau chiar sub aceste valori, respectiv așa numitele vopsele de tip "higt solids".

Tot în grupa lacurilor cu conținut de solvenți aparțin și diversele *lacuri în doi componenți* pe bază de poliizocianați sau rășini epoxidice, care se folosesc de asemenea în vopsirea automobilelor sau pentru diverse acoperiri speciale.

Datorită costurilor ridicate a solvenților și datorită poluării mediului înconjurător, de circa 20 de ani se fac eforturi de a se introduce ca solvent, apa. Astfel au apărut produsele cunoscute sub denumirea de *lacuri de apă*. Dar și în cazul lor, este nevoie de o cantitate redusă de solvent organic. Protecția mediului ambiant este astfel realizată, deși folosirea aminelor are o oarecare influență negativă, ele fiind necesare în procesul reticulării. Lacurile de apă au cea mai mare importanță în acoperirile electroforetice.

O altă grupă de lacuri sunt cele cunoscute ca *lacuri de dispersie*. Este vorba, în primul rând, de rășini cu greutate moleculară ridicată care sunt foarte fin dispersate în apă. În timp ce în cazul rășinilor dizolvate în solvenți organici, vâscozitatea soluției crește chiar la concentrații relativ reduse împreună cu conținutul în corp, în cazul dispersiilor, vâscozitatea proprie a rășinilor nu joacă nici un rol. Vâscozitatea dispersiilor nu se schimbă în funcție de concentrație, dar crește însă la concentrații foarte mari. (fig I.1). Dispersiile sunt astfel ideale și pentru vopsiri industriale în serie, adică, au un conținut în corp ridicat și nu conțin solvenți organici.

Din păcate, calitățile peliculelor obținute nu prezintă caracteristici acceptabile, respectiv duroplasticitatea filmului este redusă, asta înseamnă că duritatea rămâne nemodificată în prezența căldurii și, în al doilea rând, pelicula, respectiv filmul, nu prezintă un luciu suficient. Din aceste motive,

aplicarea vopselelor de dispersie este folosită în special în domeniul construcțiilor.

Mai trebuie amintite și dispersiile pe bază de polifluorură de vinil și de polifluorură de viniliden în solvenți organici. Ele reprezintă astăzi nivelul cel mai ridicat de rășini pentru lacuri. Folosirea lor este însă redusă datorită temperaturii ridicate care este necesară pentru formarea filmului și datorită prețului foarte ridicat.

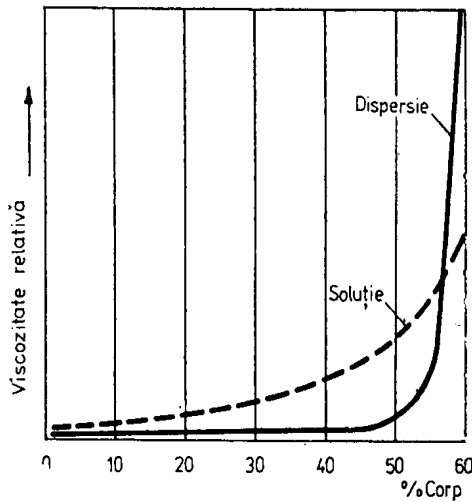


Fig.1.1. Relația dintre vâscozitatea conținutului în corp de dispersie de rășini sintetice și soluții de rășini

În fine, rămâne de amintit grupa interesantă a lacurilor fără solvent. În cazul lacurilor de apă și a dispersiilor în apă, există cantități foarte mici de solvenți. Lacurile fără solvent sunt produse lichide în forma de aplicare, reacționând chimic pentru formarea macromoleculor ce

constituie în final filmul. Ca reprezentant tipic al acestei grupe sunt considerate lacurile poliesterice nesaturate. În acest caz

este vorba de o rășină dizolvată în stiren, acest lucru înseamnă o rășină reactivă într-un solvent care poate reacționa mai departe. Ambele componente formează prin reacție chimică, o peliculă, la suprafața obiectului. Acest procedeu este asemănător și în cazul lacurilor pe bază de poliizocianați. Ambele sisteme aparțin grupei lacurilor în doi componenți, deci, lacuri ce sunt formate din două părți amestecate înainte de aplicare.

O altă formă a lacurilor fără solvenți sunt *pulberile peliculozene*, care nu conțin nici o cantitate de solvenți. Substanțele care formează filmul se

află în stare solidă. Întrebuițările principale ale pulberilor pelicologene sunt în domeniul industriei de automobile.

O altă grupă deosebită sunt *organosolii*. În acest caz, se folosește ca materie primă, policlorura de vinil sub formă de praf și livrată sub formă de dispersie într-un plastifiant. Pentru fixarea vâscozității de prelucrare se întrebuițează ceva solvent, dar cantitatea este neglijabilă. La formarea filmului sub influența căldurii, solvenții sunt îndepărtați, în timp ce PVC-ul la temperaturi relativ ridicate, împreună cu plastifiantul, formează un strat omogen, procedeu cunoscut sub denumirea de *gelatinizare*. Astfel, organosolii își găsesc întrebuițare, în special, în procedeul *coil-coating*, cât și în industria de autoturisme, în special pentru etanșări.

1.5. Clasificarea lacurilor și vopselelor după poziția în sistemul de vopsire

Un criteriu important care stă la baza procesului de acoperire protectoare îl constituie *sistemul de vopsire* care înseamnă totalitatea straturilor aplicate pe o suprafață în scopul asigurării unei protecții corespunzătoare. Sistemul de vopsire a unui metal va diferi de sistemul de vopsire a lemnului, unde se aplică subtehnologii în funcție de esența lemnului și de alte criterii și condiții [4].

Grundul – este, în general, primul strat care se aplică pe suport și este un lac puternic pigmentat cu pigmenți anticorozivi (la grundurile pentru metale) și cu pigmenți și materiale de umplură (la celelalte grunduri) și care dă o peliculă mată sau semimată și foarte aderentă la suport; un caz special îl constituie grundurile incolore care se utilizează la îmbibarea suporturilor poroase (lemn, tencuială, beton, hârtie etc.).

Chiturile - sunt lacuri puternic pigmentate, conținând și o cantitate mare de materiale de umplură care dau pelicule cu o grosime mai mare și care sunt folosite pentru umplerea denivelărilor, nivelarea suprafețelor;acestea se șlefuiesc până la obținerea unei suprafețe foarte

netede, care conduce după aplicarea straturilor următoare (lacuri, emailuri) la un luciu crescut și la o uniformitate deosebită.

După natura liantului chiturile se clasifică în:

- chituri pe bază de ulei
- chituri pe bază de lac
- chituri de derivați celulozici

După modul de aplicare chiturile se împart în:

- chituri de cuțit (șpaclu)
- chituri de stropit.

Lacurile - sunt soluții de rășini sintetice sau de uleiuri combinate cu rășini sintetice, incolore (sau colorate, dacă s-au adăugat coloranți solubili), transparente și care dau pelicule lucioase, netede și rezistente folosite fie ca ultim strat în elementul de vopsire, fie pentru păstrarea aspectului suportului care se vopsește, cum ar fi, spre exemplu, industria mobilei.

După rezistența față de intemperii, lacurile se clasifică în lacuri de interior sau de exterior, iar în funcție de însușiri se împart în:

- lacuri care pot fi șlefuite
- lacuri care pot fi lustruite
- lacuri care nu se pot șlefui sau lustrui.

Emailurile - sunt lacuri pigmentate (pigmenți anorganici sau pigmenți anorganici plus organici) într-o proporție mult mai mică decât în cazul grundurilor folosite ca ultim strat în sistemul de vopsire. Emailurile dau pelicule cu luciu puternic, rezistență mare la intemperii, duritate, flexibilitate, elasticitate și rezistență la șoc superioare; au o mare putere de acoperire.

Finisurile - sunt uleiuri vegetale fierte și sicativate; în cazul cernelurilor tipografice sunt soluții de rășini, uleiuri și aditivi care formează liantul tuturor tipurilor de produse din această categorie.

Vopselele - sunt, în general, finisuri pigmentate mai mult decât emailurile dar mai puțin decât grundurile; pot fi, de asemenea, suspensii de pigmenți sau pigmenți și materiale de umplutură în diverși alți lianți. Vopselele dau, după uscare, pelicule colorate cu aspect mat până la

semilucios. Sunt utilizate ca straturi intermediare în sistemele de vopsire; dau pelicule aderente, rezistente la intemperii și cu o elasticitate intermediară între cea a grundurilor și cea a emailurilor.

Sicativii - sunt combinații organice ale diferitelor metale, în special ale Co, Mn și Pb, solubile în uleiuri; sicativii se folosesc ca acceleratori de uscare și, după natura componentei organice, pot fi: oleați, rezinați, naftenați.

2. COMPONENTII STRUCTURALI AI VOPSELELOR

2.1. Liantul

Vopselele pot fi formulate având un domeniu larg de proprietăți fizice și performanțe specifice. Materialele care pot fi luate în considerație în formularea vopselelor sunt: pigmenții și lianții, respectiv raportul lor, componenții volatili, sicativii, catalizatorii și aditivii. Cel mai important factor, care asigură, de fapt, proprietățile peliculei, este *vehicolul*, respectiv *liantul* pe care îl conține.

Liantul asigură proprietățile peliculei formate, și anume: timpul de uscare, rezistența mecanică, rezistența la apă și produse chimice, durabilitatea, adeziunea, flamabilitatea, menținerea culorii etc.

Alegerea liantului pentru realizarea unei acoperiri organice este funcție, în primul rând, de timpul de reticulare dorit. Din acest punct de vedere, lianții se pot clasifica în trei grupe:

- *cu uscare la aer;*
- *cu uscare la aer și cuptor;*
- *cu uscare în exclusivitate în cuptor.*

Lianții pot fi clasificați în tipuri *convertibile* și *neconvertibile*. Tipurile convertibile formează acoperiri reticulate prin trei metode generale: polimerizare oxidativă, conversie catalitică și polimerizare termică. Atât lianții cu uscare la aer cât și cei cu uscare la cuptor fac parte din tipurile convertibile.

Lianții neconvertibili formează structuri liniare în acoperirile organice care rămân termoplastice și solubile în solvenți organici. De obicei acest tip de peliculă se usucă prin evaporarea simplă a solventului la temperatura camerei, sau prin uscare forțată la 40-60°C, ceea ce accelerează procesul. În unele situații speciale, peliculele neconvertibile se supun unui tratament la temperaturi superioare pentru îmbunătățirea unor proprietăți: adeziunea în cazul polimerilor vinilici sau pentru fuziunea peliculelor obținute din organosoli sau plastisoli.

O altă clasificare a lianților poate fi făcută și în funcție de tipul materialului volatil ce intră în compoziția sa. Majoritatea lianților conțin o componentă volatilă sub formă de solvenți organici, dar în ultimul timp tot mai mulți lianți au ca solvent principal apa. Liantul care conține apă se prezintă fie sub formă de emulsie, fie sub formă de soluție. Apa prezintă avantajul unui preț de cost foarte scăzut, neinflamabilitate și lipsă de miros; ca dezavantaje sunt, însă, de amintit coroziunea posibilă a ambalajelor și degradarea biologică a vopselelor.

Lianții principali folosiți în tehnologia acoperirilor organice sunt formați pe baza următoarelor grupuri de produse:

1. uleiuri sicative;
2. uleiuri copolimerizate;
3. uleiuri uretanizate;
4. lacuri oleorășinoase;
5. alchide modificate cu uleiuri sicative;
6. alchide de tip neoxidativ;
7. rășini alchido-melaminice;
8. epoxi esterii;
9. epoxi catalizați;
10. rășini epoxi-poliamidice;
11. fenolice, cu uscare la cuptor;
12. poliuretani;
13. cauciuc clorurat;

14. rășini butadien-stirenice;
15. cauciuc cloroprenic;
16. rășini polivinilice;
17. rășini poliacrilice;
18. polimeri celulozici;
19. rășini siliconice;
20. fluorocarbonați;
21. rășini emulsionate;
22. rășini solubile în apă;
23. compuși organici ai titanului

2.1.1. LIANȚI PE BAZĂ DE ULEIURI SICATIVE

Uleiurile vegetale au fost utilizate din cele mai vechi timpuri la fabricarea lianților și vopselelor, fiind produse naturale extrase din semințele diferitelor plante. Din punct de vedere chimic ele sunt amestecuri de triesteri ai glicerinei (trigliceride) cu un conținut foarte mic de substanțe nesaponificabile. În uleiurile vegetale glicerina se găsește sub formă de esteri ai acizilor cu un număr par de atomi de carbon și cu catena în general liniară, adică esteri ai acizilor grași.

Dintre acizii grași cel mai des întâlniți în compoziția uleiurilor se pot aminti:

Acizi saturați

- *Acid palmitic*, $C_{16}H_{31}COOH$, se prezintă sub formă solidă, e alb ceros, insolubil în apă, ușor solubil în alcool la cald și în cloroform.
- *Acid stearic*, $C_{18}H_{35}COOH$, se prezintă sub formă solidă, e alb ceros, insolubil în apă, ușor solubil în alcool la cald.
- *Acid arahic*, $C_{20}H_{39}COOH$, insolubil în apă și mai puțin solubil în diferiți solvenți decât acidul stearic.

Acizi nesaturați

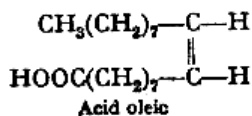
Cea mai mare parte a uleiurilor vegetale utilizate la fabricarea lacurilor și vopselelor este formată însă din esteri ai acizilor grași nesaturați.

Acizii nesaturați conținuți în uleiurile vegetale aparțin diferitelor grupe omoloage, deosebindu-se prin numărul de duble legături din catenă. Ei se pot împărți în grupe în raport cu gradul de nesaturare. Reprezentanții unui grup sunt aproape identici prin caracteristicile lor chimice dar au proprietăți fizice și mase moleculare diferite.

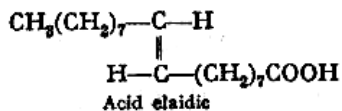
Acizii nesaturați pot avea configurații diferite, determinante de dublele legături. Schimbarea configurației acidului produce schimbări esențiale ale proprietăților chimice. De obicei, acizii *cis* sunt mai activi în procesul de oxidare, iar configurația *trans* dă o stabilitate chimică superioară moleculei.

În uleiurile vegetale, acizii nesaturați cel mai des întâlniți sunt:

- *Acidul oleic*, cu formula structurală:

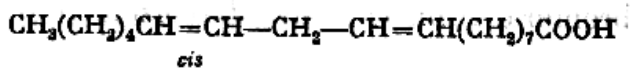


și care are denumirea chimică de acid acid 9-octadecanoic ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$), prezentând o dublă legătură între atomii de carbon 9 și 10. Acidul oleic are configurație *cis* la dubla legătură. Forma *trans* este cunoscută sub denumirea de acid elaidic:



Acidul oleic este unul din cei mai importanți acizi conținuți în grăsimi, pe când acidul elaidic nu se găsește în grăsimile naturale. El se formează din acid oleic sub influența catalitică a unor mici cantități de acid azotos.

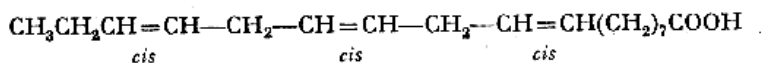
- *Acidul linolic (linoleic)* conține două legături duble izolate și are formula structurală:



denumirea chimică fiind de acid 9,12-octadeca-dienoic. El se găsește în multe uleiuri vegetale, putându-se prezenta sub forma a patru izomeri geometrici, produsul natural având configurația *cis* la cele două duble legături.

Acidul elaeostearic este un izomer structural al acidului linoleic, având trei duble legături conjugate. Acest acid se găsește în proporție de 80% în uleiul de tung.

- *Acidul linolenic* conține trei duble legături izolate și are următoarea formulă structurală (configurația *cis*):



Denumirea chimică este acid 9,12,15-octadeca-trienoic și este foarte răspândit într-un număr mare de uleiuri.

- *Acidul ricinoleic* este un hidroxiacid cu 18 atomi de carbon și constituie cea mai mare parte a uleiului de ricin.

Caracteristica principală a acizilor grași nesaturați și a trigliceridelor lor este capacitatea de combinare cu oxigenul din aer și de polimerizare, rezultând produse saturate, solide, stabile și elastice. Formarea peliculelor prin polimerizare și oxidarea trigliceridelor este fenomenul chimic care stă la baza utilizării uleiurilor vegetale la fabricarea lacurilor și vopselelor. Proprietatea uleiurilor de a forma pelicule se datorează existenței dublelor legături în molecula lor. Cu cât un ulei conține o cantitate mai mare de trigliceride ale acizilor grași nesaturați cu mai multe duble legături, cu atât formează mai ușor pelicule. De asemenea cu cât dublele legături sunt mai apropiate între ele (respectiv conjugate), cu atât formarea peliculei se produce mai repede și ea este mai elastică și mai rezistentă.

Clasificarea uleiurilor

După procesul de formare a peliculelor uleiurile se împart în:

- sicative
- semisicative
- nesicative

Ca structură, uleiurile sicative sunt formate aproape în întregime (de obicei peste 97%) dintr-un amestec de gliceride a unor acizi grași cu masă moleculară mare (linoleic, linolenic, oleostearic etc.). În uleiurile sicative și semisicative predomină acizii grași nesaturați (80 – 90%). Acizii grași ce formează uleiurile sicative au o structură liniară și neramificată, având, cu unele excepții, 18 atomi de carbon. De fapt lanțul carbonic nu este liniar, ci are o formă în zig-zag, ca urmare a rotației libere a legăturii C – C. Flexibilitatea peliculei obținute după uscarea unui ulei sicativ este rezultatul posibilităților pe care le are lanțul carbonic de a-și modifica forma sub influența forțelor externe.

Uleiurile sicative se usucă repede, din această grupă făcând parte uleiul de in, uleiul de tung și uleiul de cânepă.

Uleiul de in este o materie primă specifică lacurilor și vopselelor, fiind uleiul cel mai utilizat în această ramură. Se extrage din semințele de in care are un conținut de ulei care variază între 30 și 40%, în funcție de specie și de regiunea geografică de cultură.

Uleiul de tung, numit și ulei de lemn chinezesc, se extrage din fructele arborelui de tung ce au un conținut de ulei cuprins între 42 și 48%. Acest ulei se caracterizează prin prezența acizilor grași nesaturați cu duble legături conjugate, având capacitatea de a se usca foarte repede, formând pelicule rezistente mai ales la acțiunea apei.

Uleiul de cânepă se obține din semințele de cânepă care au un conținut de ulei cuprins între 28 și 35%. Un dezavantaj al acestui ulei este culoarea sa închisă.

În ceea ce privește uleiurile semisicative se recomandă ca acestea să fie folosite după reesterificare, în amestec cu uleiuri sicative sau prin

transformarea lor în rășini alchidice, epoxidice etc. Cele mai cunoscute uleiuri semisicative sunt uleiurile de floarea soarelui, de soia, de mac și de bumbac.

Uleiul de floarea soarelui obținut din semințele plantei cu același nume ce conțin 27 – 35% ulei se folosește mai ales în amestec cu uleiul de in.

Uleiul de mac, obținut din semințele de mac ce au un conținut de 40 – 50% ulei, este uleiul semisicativ cu uscarea cea mai rapidă, fiind folosit mai ales la fabricarea vopselelor pentru pictură.

Uleiul de soia, extras din semințele cu un conținut de 14 – 25% ulei, se utilizează ca substanță peliculogenă în amestec cu uleiuri sicative sub formă de rășini modificate (alchidice, epoxidice) care au o culoare deschisă care se menține timp foarte îndelungat chiar la temperaturi mai înalte.

Uleiul de bumbac, este de culoare închisă, se usucă greu și după uscare se înmoaie foarte ușor la cald. Se utilizează la fabricarea lacurilor și vopselelor în amestec cu uleiul de in în proporții ce variază între 20 și 40%.

Din grupa uleiurilor nesicative, cel mai important și mai răspândit este *uleiul de ricin*. Acesta se usucă și nu formează pelicule. În industria lacurilor și vopselelor se utilizează, fără a fi prelucrat, ca plastifiant în produsele pe bază de nitroceluloză și în urma unor transformări chimice (deshidratare), ca substanță peliculogenă în amestec cu uleiul de in. Sub această formă se folosește și la fabricarea rășinilor alchidice. Prin această prelucrare se transformă într-un ulei sicativ cu duble legături conjugate.

Prelucrarea uleiurilor în scopul folosirii lor la fabricarea lacurilor și vopselelor

Uleiurile vegetale nu se utilizează ca atare la producerea vopselelor ci se prelucrează în scopul obținerii unor caracteristici: uscare mai rapidă, vâscozitatea necesară la fabricarea și aplicarea lacurilor și vopselelor.

Uleiurile se prelucrează prin următoarele metode:

- *prin fierbere simplă*, obținându-se uleiurile fierte sicative sau finisurile. Fierberea are loc la cca. 200°C, iar produsele respective se folosesc la fabricarea celor mai simple vopsele;
- *prin polimerizare*, legându-se mai multe molecule de trigliceride prin intermediul dublelor legături. Uleiurile polimerizate dau pelicule și se folosesc la fabricarea emailurilor și vopselelor;
- *prin suflare sau oxidare*. Oxidarea are loc se realizează prin încălzirea uleiului la 130 – 150°C și trecerea de aer prin el în timpul încălzirii. Acest ulei se utilizează la fabricarea vopselelor inferioare;
- *prin modificarea sau combinarea cu diferite rășini sintetice*, proces care are loc la 150 – 300°C;
- *prin transformarea în lacuri*.

2.1.2. LIANȚI ALCHIDICI

Rășinile alchidice sunt poliesteri obținuți prin reacții repetate de esterificare, respectiv de policondensare, între alcoolii polihidroxic și acizi di- sau policarboxilici sau anhidridele acestora.

Există mai multe modalități de a exprima compoziția unui polimer alchidic dar cea mai folosită metodă este cea care precizează *lungimea uleiului*.

Polimerii alchidici pot fi grupați în trei clase principale [3]:

- a) alchide cu ulei lung, având un conținut de ulei mai mare de 60% (alchide grase);
- b) alchide cu ulei mediu, având un conținut de ulei între 40 și 60% (alchide medii);
- c) alchide cu ulei scurt, având un conținut de ulei sub 40% (alchide slabe).

Alchidele cu ulei scurt sunt folosite în special la fabricarea emailurilor cu uscare la cuptor, în timp ce cele medii și lungi se folosesc în obținerea peliculelor uscate la aer. În stare pură, polimerul cu conținut redus de ulei este dur și tare; pe măsura creșterii conținutului de ulei alchidele

devin moi, alchidele lungi fiind asemănătoare cu uleiurile polimerizate. Conținutul de ulei are o mare influență asupra solubilității alchidului, alchidele lungi fiind solubile în hidrocarburi alifaticе (white spirit) în timp ce alchidele scurte se dizolvă numai în solvenți aromatici (toluen, xilen).

În funcție de anumite proprietăți ale lor legate de compoziție chimică dată de agenți modificatori, rășinile alchidice se mai clasifică în [4]:

- rășini solubile în apă;
- rășini alchidice tixotrope;
- rășini alchidice obișnuite;
- rășini alchidice vinilate;
- rășini alchidice modificate cu metale (chelatzate);
- rășini alchidice uretanizate;
- rășini alchidice siliconate;
- rășini alchidice modificate cu rășini fenolice.

În funcție de modul de uscare se clasifică în:

- cu uscare la aer;
- cu uscare la cuptor;
- nesicative, plastifiante și elastifiante.

Rășinile alchidice medii și grase se folosesc ca lianți pentru vopselele cu uscare la aer. Formarea peliculei în acest caz este o combinație de uscare fizică și oxidativă. După evaporarea solventului se formează un gel care are o structură macromoleculară asemănătoare cu a lacurilor de ulei și care prin reacție cu oxigenul din aer (oxido-polimerizare) formează pelicula în același fel ca și uleiurile sicative.

Peliculele au o rezistență la apă, intemperii, produse chimice superioară aceloră obținute din vopsele pe bază de ulei, de asemenea și o viteză de uscare superioară. Proprietățile peliculelor sunt cu atât mai bune cu cât rășina este mai slabă.

Uleiul de in era cel mai utilizat ulei la producerea rășinilor alchidice foarte grase și medii. Din cauza conținutului de acid linolenic dau pelicule care se îngălbenesc rapid sub acțiunea luminii solare.

Uleiurile semisicative și în primul rând uleiurile de soia dar și uleiurile de floarea soarelui, de germeni de porumb, de bumbac, de semințe de struguri folosite în rășinile alchidice grase și medii dau pelicule cu rezistențe superioare la lumină și intemperii.

Uleiul cel mai bun pentru alchidele grase și medii este uleiul de șofran care conține peste 75% acid linoleic și numai 1% acid linolenic și care îmbină avantajele uleiului de in cu cele ale uleiului de soia.

Uleiul de tung, de oiticica și de Perilla sunt folosite pentru creșterea vitezei de uscare și a rezistenței la apă a peliculelor. Ele sunt însă greu de utilizat deoarece conduc la gelatinizare rapidă în sinteza rășinii. Uleiul de pește îmbunătățește rezistența la apă și la coroziune a peliculelor.

Acizii grași de tall (numit uneori impropriu ulei de tall) îmbunătățesc rezistența la lumină a peliculelor.

Rășinile alchidice slabe se folosesc la vopselele cu uscare la cald în combinație cu rășini ureo și melaminoformaldehidice sau în lacurile care formează pelicule prin cataliză acidă.

Pentru rășinile alchidice slabe se folosesc mai ales uleiurile de cocos, palmier, arahide, acizii grași sintetici (cu 6-10 atomi de carbon), uleiul de ricin hidrogenat precum și uleiul de ricin deshidratat, uneori și uleiul de soia, de tall și de in.

Patton a studiat bazele teoretice și practice ale formulării rășinilor alchidice elaborând patru modalități de calcul pornind de la:

- funcționalitatea medie totală a sistemului;
- probabilitatea legării cap la cap a monomerilor;
- indicele de aciditate în momentul gelifierii;
- masa moleculară medie în momentul gelifierii.

2.1.3. METODE DE FABRICARE A RĂȘINILOR ALCHIDICE

Fabricarea rășinilor alchidice se face, în principal, prin următoarele două metode:

- alcooliza uleiurilor vegetale și poliesterificarea amestecului de mono și digliceride obținut;

- poliesterificarea acizilor grași ai uleiurilor vegetale cu polioli, acizi policarboxilici sau alți acizi organici.

Mai rar se folosesc următoarele metode:

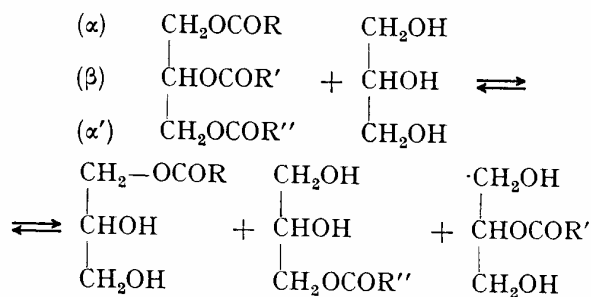
- metoda cu ulei în fază unică.

- acidoliza uleiurilor vegetale cu acizi dicarboxilici și apoi poliesterificarea cu polioli în fază unică;

Toate aceste procedee pot fi realizate în mediu de solvent sau prin fuziune (în bloc).

Metoda prin alcooliză pare mai avantajoasă din punct de vedere al prețului materiilor prime întrucât prin această metodă nu se scindează uleiul în acizi grași și glicerină, pentru a-i recombina ulterior în sinteza rășinii alchidice, ci se pornește direct de la ulei care este reesterificat cu un polioli pentru a se obține monoesterul acidului gras, după care are loc faza de poliesterificare cu acizi di- sau policarboxilici.

Procedeele de lucru aplicate sunt prin fuziune sau azeotrop, rășinile obținute au, însă, spre deosebire de cele obținute din acizi grași, o ramificare mai mare a macromoleculilor.



Alcooliza trigliceridelor are loc prin următoarea reacție:

Alcooliza se poate face cu glicerină sau cu alți polioli. Fiind o reacție de echilibru, în amestecul final se vor găsi cu precădere monogliceridele dar și digliceride și chiar urme de trigliceride nereacționate precum și polioli. Se

poate ajunge, de obicei, până la 56% monogliceridă din care 90-92% este α -monogliceridă și numai 8-10% este β -monogliceridă.

Alcooliza este catalizată de acizi organici monobazici (stearic, oleic, benzoic) sau de oxizi, hidroxizi ai unor metale ca Li, Na, K, Pb, Ca sau sărurile acestora cu acizi organici (oleat, ricin oleați, naftenati).

Hidroxizii de litiu și de sodiu sunt cei mai eficienți catalizatori dar ei influențează negativ caracteristicile peliculelor obținute.

Oxizii de calciu și plumb sau naftenatul de plumb dau reacții mai lente, uneori ușoară turbulență (prin formarea unor oleați de plumb), dar caracteristici peliculogene mai bune.

Alcooliza este influențată diferit de natura catalizatorului de la un tip de ulei la altul, de durata ei, de temperatură. Temperatura de lucru este 230-265°C, iar durata de 20-60 minute. Mersul alcoolizei se urmărește prin creșterea solubilității amestecului în metanol sau alcool etilic.

A doua fază de lucru - poliesterificarea - se realizează la temperaturi de 200-260°C. În prealabil produsul de alcooliză se răcește la circa 170°C când se adaugă anhidrida ftalică și ceilalți acizi polibazici. Apa de reacție se îndepartează fie prin simpla distilare la procedeul în bloc, fie cu ajutorul unui solvent auxiliar (benzină, toluen sau xilen) în sistem azeotrop cu ajutorul unui vas florentin.

Poliesterificare se urmărește prin variația viscozității și a indicelui de aciditate.

Metoda din acizi grași constă în introducerea în reactor a tuturor componentilor, încălzirea lor pbnă la temperatura de reacție (200-240°C) și menținerea amestecului la aceasta temperatură până se ating caracteristicile dorite.

Prin această metodă se poate lucra atât prin fuziune cât și azeotropic, ultimul mod fiind mai rapid și totodată permițând ca reacția de poliesterificare să aibă loc la o temperatură mai scăzută.

Rășinile obținute pe această cale sunt calitativ superioare celor obținute prin alte metode deoarece acizii grași folosiți pot fi distilați ceea ce permite introducerea în macromolecula rășinii numai a tipurilor dorite de acizi grași și nu a amestecului lor. De exemplu, se poate elimina prezența nedorită a unor componente ai uleiurilor ca acidul linolenic care provoacă îngălbeniri, ca și a acizilor palmitic și stearic care provoacă îngroșări cu oxidul de zinc sau alți pigmenti bazici.

Prin această metodă se pot utiliza și o mare gamă de acizi carboxilici sintetici ce conferă proprietăți noi rășinilor alchidice și realizarea de economii de ulei. De asemenea, poate dispărea totodată și glicerina din unele rețete, lucru imposibil în cazul metodelor de lucru în care se pornește de la uleiuri.

Macromolecula are, de asemenea, catene laterale mai puține, ceea ce are drept consecință caracteristici mecanice superioare ale peliculei și o vâzcozitate relativ mai mică a ei la aceeași masă moleculară, deci o aplicare mai ușoară.

Ca dezavantaj trebuie menționat faptul că prețul acestor rășini este mai ridicat datorită costului mai mare al acizilor grași distilați în comparație cu cel al uleiurilor. Un alt dezavantaj este acela că în sezonul rece acizii grași necesită o încălzire deoarece punctul de congelare e mai ridicat iar la o depozitare mai îndelungată pot apărea colorări. De asemenea, problemele de coroziune ce apar sunt mai mari decât în cazul folosirii uleiurilor.

Metoda cu ulei în fază unică se aseamănă cu metoda din acizi grași prin faptul că materiile prime: ulei, polioli, anhidridă ftalică se introduc în reactor la început iar masa de reacție se încălzește și se menține la temperatura de regim până la atingerea caracteristicilor impuse.

La început, la temperaturi de până la 120°C se formează semiesterii acidului ftalic care se reesterifică cu trigliceride prin acidoliză sau alcooliză simultan cu poliesterificarea lor, la temperatura de regim de 200-260°C după cum se lucrează în fuziune sau azeotropic.

Această metodă este mai simplă decât reesterificarea în fază separată, dar nu poate fi aplicată în cazul când se folosesc diverși acizi dicarboxilici ce au viteze mici de reacție, ca de exemplu acidul izoftalic.

Metoda prin acidoliză este o metodă convenabilă pentru sinteza rășinilor alchidice medii și grase, folosind acidul izoftalic sau alți poliacizi cu tensiune de vapori scăzută la temperatura de regim și o stabilitate termică bună a legăturii esterice.

Acidoliza constă în încărcarea uleiului și a poliacidului și încălzirea amestecului, sub agitare și barbotare de gaz inert la 280-300°C. Reacția durează aproximativ 60 de minute la 280°C și 5-10 minute la 300°C, timp în care o parte a acizilor grași din trigliceride sunt înlocuiți de acidul izoftalic introdus. Se preferă, însă, a se lucra la temperatură mai scăzută deoarece, la temperaturi ridicate apar, totuși, urme de coroziune pe suprafața de oțel inoxidabil a reactorului.

Anhidrida ftalică nu se pretează la acidoliză deoarece ea sublimază și grupa anhidridă nu poate participa la o reacție de reesterificare.

După terminarea fazei de acidoliză masa de reacție este răcită la o temperatură convenabilă adăugării polioliului ca și a condițiilor ulterioare de esterificare. Se recomandă ca glicerina să fie adăugată la 215-225°C, iar pentaeritritolul la 230-250°C.

Poliesterificarea prin acidoliză decurge mai repede deoarece viteza de reacție a acizilor grași e mai mare decât cea a acidului izoftalic și întreaga cantitate de acid izoftalic se dizolvă în timpul acidolizei.

În cazul în care acidul izoftalic conține peste 5% acid tereftalic acesta poate provoca o opalescență a rășinii obținute. Fenomenul se poate evita conducând poliesterificarea la o temperatură cu 5°C mai mare și formulând rășina cu un exces marit de hidroxil și cu adaos de acid benzoic, aciditatea finală recomandându-se a fi sub IA=10.

La începutul poliesterificării debitul de gaz inert barbotat prin masa de reacție trebuie să fie de maxim 0,5 m³/h pentru a evita pierderile de polioliol, care, în caz că sunt prea mari, pot conduce la gelificarea șarjei.

Comparând cele patru metode de preparare a rășinilor alchidice se pot trage următoarele concluzii:

Prin metoda cu acizi grași se obțin rășini cu acidități mai mici și în timp mai scurt, peliculele au caracteristici mecanice și de rezistență mai bune; pierderile de glicoli sunt ceva mai mari.

Prin metoda prin alcooliză durata de fabricare a Țășinii este mai mare, se obțin în general acidități mai mari; costurile de fabricație sunt mai mici uleiurile fiind mai ieftine, pierderile de anhidridă ftalică sunt ceva mai mari; există o oarecare greutate în formularea rășinii datorită compoziției uleiurilor; rășinile obținute tolerează mai bine hidrocarburile alifatiche.

Metoda prin acidoliză este aplicabilă numai cu unii acizi, durata fabricației este însă mult mai scurtă decât prin alcooliză; metoda nu e aplicabilă la uleiurile care nu suportă temperatura de regim din timpul acidolizei; pierderile de glicoli sunt aproximativ aceleași ca la metoda prin alcooliză și anume de 1,5-2%.

2.1.3.1 FABRICAREA DIFERITELOR TIPURI DE RĂȘINI ALCHIDICE

2.1.3.1.1. Fabricarea rășinilor cu uscare la aer sau în cuptor

Fabricarea acestora decurge după unul din procedeele descrise mai înainte, cel mai frecvent folosit fiind cel azeotropic, pentru avantajele pe care le aduce.

Un indice hidroxil mare al rășinii alchidice mărește viscozitatea soluției, prelungește timpul de uscare la aer, mărește duritatea în timp și scade flexibilitatea și rezistența la apă. Crește însă rezistența peliculei la benzină. Un adaos de rășini ureice mărește stabilitatea și față de xilen.

Viscozitatea rășinilor poate fi mărită ulterior și printr-un adaos de carbonat bazic de magneziu.

2.1.3.1.2. Fabricarea rășinilor vinilate

Pentru fabricarea acestora se poate aplica una din următoarele metode:

- vinilarea acizilor grași nesaturați și apoi sintetizarea rășinii;
- vinilarea monoesterilor respectivi, urmată de sinteza rășinii;
- sinteza rășinii alchidice și grefarea ulterioară a monomerului vinilic;
- alcooliza uleiului stirenat urmată de poliesterificare.

Mecanismul reacției de vinilare a rășinii este radicalic. Reacția are loc în mediu de solvent, la 110-140°C și este inițiată cu peroxizi, *p-terț-butilperoxidul* dovedindu-se foarte bun.

Drept monomeri se utilizează stiren în care caz reacția poate fi mai bine condusă. Un adaos de acrilonitril mărește viscozitatea rășinii, duritatea și stabilitatea peliculei la solvenți.

Stirenul polimer nu e compatibil cu rășinile alchidice. Copolimerul stiren-vinilic asigură creșterea compatibilității între rășina alchidică și stirenul homopolimer. Pentru a obține produse omogene este nevoie de un conținut minim de duble legături conjugate care să permită vinilarea rășinii alchidice.

Rășinile stiremate au o uscare mai rapidă la suprafață dar nu în profunzime. Rezistența la apă, alcalii și îngălbenire este mai bună, dar rezistența la solvenți și zgâriere este mai slabă decât la cele cu uscare la aer.

Folosirea viniltoluenului în vinilare permite folosirea oricăror solvenți ce conțin peste 5% hidrocarburi aromatice, deci și a white-spiritului.

Conținutul optim în stiren al rășinilor vinilate este de 20-45%, peste această valoare pelicula devine casantă la îmbătrânire și sensibilă la hidrocarburi aromatice, care gonflează pelicula datorită faptului că uscarea prin polimerizare oxidativă este redusă.

Folosirea acrilatilor și metacrilatilor îmbunătățește uscarea în profunzime și la suprafață; rășinile sunt foarte bune pentru grunduri.

Se pot vinila cu bune rezultate și uleiurile maleinizate obținându-se pelicule cu uscare în timp de 2 ore.

2.1.3.1.3. Fabricarea rășinilor solubile în apă

Acestea se obțin prin întreruperea reacției la o aciditate de 40-80 mgKOH/g urmată de o neutralizare cu amoniac sau alchilamine. Mărirea solubilității în apă se obține prin introducerea suplimentară de grupe —COOH și —OH, prin folosirea de aducți maleici ai acizilor grași nesaturați și de polialchilenglicoli.

2.1.3.1.4. Fabricarea rășinilor alchidice uretanizate

Acest tip de rășini se obțin prin înlocuirea parțială a anhidridei ftalice cu izocianat.

Pentru ca rășinile să prezinte stabilitate la depozitare se recomandă ca grupele terminale să fie —OH. De aceea, la sfârșitul reacției se adaugă un monoalcool care să consume eventualele grupe —NCO rămase nereacționate

Folosirea izocianaților alifatici conferă peliculelor rezistență la îngălbenire și intemperii. Rezistența la abraziune, uscarea în profunzime și rezistența la agenți chimici sunt foarte bune.

Introducerea de grupe N-alcoximetil prin folosirea izocianaților corespunzători (de exemplu metoximetil-izocianat) conduce la obținere de rășini autoreticulante la cald. Astfel de rășini au o aciditate de 10-20, indice OH de 20-180 și o masă moleculară de 500-10 000.

2.1.3.5. Fabricarea rășinilor alchidice tixotrope

Aceste tipuri de rășini alchidice se obțin prin:

– adaosuri de bioxid de siliciu coloidal sau alte substanțe cu efect tixotropizant în rășinile alchidice cu uscare la aer sau cuptor sau adăugarea

de rășini poliamidice, între grupele NH_2 și COOH formându-se punți de hidrogen;

– un amestec ternar de rășini alchidice cu conținut diferit de ulei și acizi grași;

– încălzirea unui amestec neutru de ester alilic la temperaturi de peste 220°C ;

– tratarea rășinilor alchidice cu monoizocianați conduce la obținerea de produse grase, tixotrope, dizolvate în solvenți aromatici și butanol, care nu curg și au o uscare foarte bună.

2.1.3.1.6. Fabricarea rășinii alchidice metalizate

În scopul îmbunătățirii rășinilor alchidice s-au introdus în structura lor atomi de aluminiu sau titan sub formă de alcoolați, cu formare de chelați.

Rășina folosită pentru *metalizare* trebuie să aibă o aciditate scăzută, pentru a preveni gelificarea. Cel mai frecvent se folosește aluminiul; rășinile obținute dau pelicule cu aderență bună, care nu încrețește, au luciu, uscare rapidă, rezistență la apă și îngălbenire. Rășinile au o viscozitate structurală (pseudoplastică și nu tixotropă).

2.1.3.1.7. Fabricarea rășinilor alchidice siliconate

Aceasta se face prin modificarea rășinilor alchidice cu polisiloxani. În acest scop se folosesc feniletoksi sau fenilmetoxipolisiloxani cu o masă moleculară de 470-1100. Un adaos de 50-60% polisiloxani îmbunătățește sensibil rezistența la apă, intemperii și temperatură. Se recomandă folosirea rășinilor alchidice cu calități deosebite ca de exemplu cea obținută din acid izoftalic, azelaic și trimetilol propan. Un adaos sub 30% polisiloxani nu e justificat deoarece creșterea prețului nu justifică îmbunătățirea calitativă dată de procentul mic de polisiloxan.

Rășinile alchidice grase se pretează cel mai bine la modificarea cu polisiloxani. Cele medii și slabe dau pelicule cu o rezistență scăzută la solvenți aromatici.

2.1.3.1.8. Fabricarea rășinilor alchidice cu proprietăți deosebite sau modificate cu alte rășini

Folosirea rășinilor fenolice îmbunătățește mult rezistența la apă dar scade stabilitatea la depozitare. Modificarea cea mai bună e dată de regulă de rășini fenolice pe bază de *p-terț*-butilfenol, în proporție de 5-20% față de rășina alchidică.

Adaosul de paraformaldehidă conduce la acetali. Rășinile ,edii și slabe cu pentaeritrită au solubilitatea, uscarea și rezistența la alcalii îmbunătățite. Rezistența la apă scade ușor la filmele uscate la aer.

Folosirea de complecși alchido-epoxidici cu rășini epoxidice sau uleiuri epoxidate (ce conțin 4-12% inele oxiranice) îmbunătățesc rezistența peliculei la agenți chimici, păstrând o flexibilitate mare.

Rășini electrozolante se obțin în special folosind adaosuri de acid tereftalic. În timpul policondensării valoarea $\tan \delta$ a unghiului de pierderi în dielectric scade până la o anumită limită după care constanta dielectrică devine independentă de gradul de polimerizare. O mare importanță o are și sistemul de îndepărtare a apei în timpul sintezei.

Rășini neinflamabile se pot obține prin introducerea de acizi halogenați în macromolecula rășinii sau prin întărirea rășinilor sicative (de exemplu cele cu ricin deshidratat) cu acid 2-metil-1,3,-butadien-1-fosforic, cu catalizator hidroxid de cumen la 120°C.

Un adaos de trioxid de stibiu sau alți adjuvanți întârzietori de foc pot conferi proprietăți de autostingere peliculei de rășină.

2.1.4. UTILIZAREA RĂȘINILOR ALCHIDICE

Rășinile alchidice cu uscare la aer se utilizează la fabricarea de lacuri și vopsele decorative sau de protecție. În funcție de calitățile vopselei și proprietățile peliculei care se urmăresc să se obțină, se alege pentru utilizare un tip sau altul de rășină, având drept criteriu de selecționare

caracteristicile tehnice ale rășinii ca și materiile prime ce intră în compoziția sa. Astfel, dacă se urmărește să se obțină o uscare rapidă a peliculei se folosesc rășini alchidice vinilate; pentru o rezistență bună la intemperii se aleg rășini alchidice grase, izoftalice sau siliconate; pentru evitarea scurgerii vopselei ce se aplică pe suprafețe verticale se adaugă rășini tixotrope etc. De cele mai multe ori se folosesc amestecuri de mai multe rășini.

Pentru utilizarea rășinilor alchidice la fabricarea cernelurilor tipografice se urmăresc în mod deosebit anumite proprietăți ca viscozitatea, compatibilitatea cu hidrocarburi alifaticе și uleiuri minerale, uscarea, luciul, ca și lipiciozitatea pe care rășina o conferă cernelii.

Rășinile cu uscare la cuptor se folosesc în amestec cu rășinile aminice, epoxidice sau alte tipuri, formând sisteme în care rășina alchidică conferă peliculei plasticitate. Același rol îl joacă rășinile alchidice nesicative când se amestecă cu rășini vinilice, dure sau alte tipuri.

În ceea ce privește tendințele actuale existente pe piața rășinilor alchidice, sunt dificil de precizat cifrele foarte precise de producție ale diferiților producători. Conform unor date de literatură recente [44] producția de astfel de rășini în Statele Unite a fost de 3×10^5 t/an la sfârșitul anilor '70, a scăzut puțin sub această valoare în anii '80 datorită recesiunii economice, dar de la începutul anilor '90 producția a început din nou să crească, atingând chiar valori record an de an.

Conform aceleiași surse peste 95% din cantitatea de rășini alchidice produsă în lume este utilizată în domeniul acoperirilor organice. În cadrul acestei piețe alchidele concurează cu succes mulți lianți mai noi și, aparent, mai eficienți. Această tendință este evidentă dacă ținem cont că, în întreaga lume, o treime din lianții folosiți sunt reprezentați de rășini alchidice sau alchidice modificate. De asemenea se produc vopsele alchidice ignifugate [45]. Se poate afirma, în general, că utilizarea pe scară largă a rășinilor alchidice se bazează pe trei factori:

1. *Versatilitatea*. Deși rășinile alchidice nu pot atinge anumite proprietăți remarcabile pe care le prezintă alte tipuri de lianți

(rezistența deosebită și mai ales rezistența la îmbătrânire specifică rășinilor acrilice, rezistența la coroziune și adeziunea deosebită a rășinilor epoxidice, tenacitatea și rezistența la abraziune specifice poliuretanilor) formulările potrivit realizate asigură un bilanț satisfăcător al proprietăților necesare unei multitudini de aplicații specifice și unei largi categorii de medii de aplicare și exploatare [45-58].

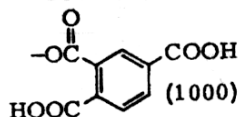
2. *Ușurința în utilizare.* Acoperirile pe bază de rășini alchidice corect formulate reprezintă categoria de astfel de produse cu cea mai ușoară aplicabilitate prin aproape toate metodele uzuale: pensulare, spray-ere, cu ajutorul rolelor de diferite tipuri. De asemenea s-au dovedit a fi mai puțin sensibile la o serie de defecte de estetică: șiroire, exfoliere, fisurare. De asemenea ele udă cu ușurință suprafețe variate chiar insuficient degresate sau murdare. Alchidele sunt stabile la depozitare și nu necesită a fi formulate sub forma sistemelor cu două componente. Un alt aspect, adesea ignorat, care explică utilizarea continuă a acoperirilor pe bază de rășini alchidice se referă la existența instalațiilor și tehnicilor de acoperire și finisare care au fost proiectate pentru această categorie de materiale și a căror modificare ar implica costuri deosebit de mari [59].
3. *Factori economici.* În perioada anilor '60 și '70, monomerii petrochimici, cum ar fi cei acrilici sau vinilici erau mult mai ieftini decât amestecul de materiale petrochimice și biomasă necesare în sinteza rășinilor alchidice. După 1983 situația s-a schimbat: acizii grași proveniți din uleiul de soia și de tal au ajuns la jumătatea prețului monomerilor acrilici. Acest avantaj este oarecum diminuat de prețul componentelor petrochimice și al solvenților care intervin în sinteza alchidelor, dar per total, bilanțul este favorabil rășinilor alchidice datorită economiilor realizate prin utilizarea unor tehnologii deja existente și prin ușurința aplicării în diferite condiții și pe diferite suporturi.

Acoperiri pe bază de rășini alchidice cu conținut redus de solvent

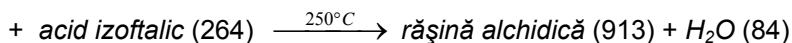
În cele mai multe procese de vopsire sau protejare a suprafețelor cu diferite tipuri de lacuri solventul se evaporă în atmosferă. La început acest aspect a fost considerat inofensiv, dar după 1960 s-a recunoscut că solvenții utilizați în majoritatea acoperirilor organice contribuie în mod substanțial la creșterea gradului de poluare. În prezența aerului, solvenții organici participă la procese fotochimice complexe, producând ozon, componentă importantă a smog-ului.

La sfârșitul anilor '60 și începutul decadei '70 guvernele din majoritatea țărilor industrializate au adoptat reglementări de „forțare a tehnologiilor” destinate a obliga producătorii de materiale pelicologene să găsească modalități pentru reducerea poluării cu solvenți. Aceste reglementări au stimulat cercetarea și în domeniul perfecționării tehnologiilor de obținere a rășinilor alchidice. Pot fi evidențiate două direcții majore de reducere a conținutului de solvent: înlocuirea celei mai mari cantități de solvent cu apă (acoperiri pe bază de apă – water-reducible coatings) sau creșterea pronunțată a proporției de compus solid în solvent (acoperiri cu conținut crescut de solide, așa numitele *high-solids coatings*). Ambele abordări ale problemei presupun modificări substanțiale ale rășinilor alchidice. De asemenea, s-au făcut eforturi deosebite pentru fotostabilizarea acoperirilor organice.

Acoperiri generate în mediu apos. Pentru a face rășinile alchidice miscibile cu amestecuri de apă și solvent este necesar să se atașeze grupări hidrofiele moleculelor de polimer. Cea mai utilizată metodă pentru atingerea acestui scop constă în plasarea pe molecula de polimer a unor grupări carboxilice urmată de reacția rășinii cu o bază (de obicei amoniac sau o amină). În literatura de specialitate au fost menționate numeroase astfel de procedee. Una din cele mai reprezentative metode utilizează un proces în două faze, implicând anhidrida trimielitică (în paranteze sunt date părțile masice) [66]:



Trimetilol propan (277) + *acizi grași din ulei de tal* (456)



În treapta a doua se folosesc temperaturi reduse pentru a favoriza reacția selectivă a grupării anhidride. Totuși pot fi evidențiate câteva reacții secundare concurente: la 193°C reacția anhidridei nu este complet selectivă și apar, într-o anumită măsură, reacții de interschimb acid-ester. Din acest motiv pentru obținerea unui produs de cea mai bună calitate se impune un control riguros al procesului.

Dacă în sistem sunt prezente suficiente grupări carboxilice pentru a se obține valori ale indicelui de aciditate de 45 sau mai mari, rășina formează un amestec transparent când reacționează cu baza și este dizolvată într-un amestec 80 : 20 solvent – apă. Astfel de rășini sunt adesea denumite impropriu „rășini alchidice solubile în apă”, dar reologia lor anormală în soluție precum și alte caracteristici indică faptul că ele formează foarte rar, dacă nu chiar niciodată, soluții adevărate. De aceea denumirile de *rășini reductibile în apă*, *rășini obținute în mediu apos*, *rășini diluabile cu apă* sau *rășini fluidificate cu apă* sunt mult mai potrivite.

Rășinile similare, dar cu indice de aciditate sub 45, formează dispersii tulburi sau lăptoase atunci când sunt tratate cu baze și diluate cu apă. Ele sunt cunoscute cel mai frecvent sub denumirea de *rășini dispersabile în apă*. Și acest tip de rășini a căpătat, în ultimul timp, importanță comercială deoarece se pare că scăderea indicelui de aciditate conduce la creșterea rezistenței la coroziune a filmului obținut.

Plecând de la aceste tehnologii s-au dezvoltat și metode de obținere a rășinilor alchidice obținute în mediu apos modificate cu acilați, siliconi sau uretani.

Acoperiri cu conținut crescut de corp (substanță solidă). Până în prezent nu s-a stabilit o definiție standard a acestei categorii de materiale de acoperire. În general se acceptă un conținut de 70% corp ca limită minimă pentru aceste sisteme, dar o astfel de definiție este arbitrară și nu corespunde întru totul realității. Mulți autori consideră această clasă ca fiind formată din acele acoperiri care sunt substanțial mai concentrate decât produsele similare utilizate în perioada anilor '60. De exemplu o vopsea aplicată prin spray-ere la o concentrație de 62% vol. este considerată a face parte din categoria acoperirilor cu conținut crescut de solide deoarece anterior ea se aplica prin aceeași metodă la o concentrație de 34 % vol.

Problema tehnică esențială care trebuie rezolvată în formularea acoperirilor cu conținut crescut de solide constă în obținerea unei vâscozități suficient de scăzute pentru asigurarea unei aplicări ușoare, fără a utiliza cantități prea mari de solvenți organici volatili. Pentru atingerea acestui scop pot fi modificate o serie de variabile legate de formularea vopselei sau de condițiile de aplicare, dar cea mai importantă s-a dovedit a fi vâscozitatea rășinii de bază. Din acest motiv cea mai mare provocare care a stat în fața formulatorilor de vopsele pe bază de rășini alchidice a fost reducerea vâscozității în soluție a rășinii de bază fără a afecta esențial proprietățile acoperirii finale. Pentru a îndeplini această sarcină dificilă a fost necesară reducerea masei moleculare a rășinii, concomitent cu creșterea funcționalității pentru reticulare. De o deosebită importanță s-a dovedit reducerea proporției moleculelor solubile cu masă moleculară mare, aceste molecule contribuind primordial la valoarea finală a vâscozității; din nefericire în acest mod se deteriorează proprietățile filmului. Aceste dificultăți au fost depășite și astăzi acoperirile cu conținut ridicat de solide pe bază de rășini alchidice au cucerit un sector important al pieței.

2.1.5. ALȚI LIANȚI

2.1.5.1. Lianți fenolici

Rășinile fenolice se obțin prin condensarea fenolului sau a fenolilor substituiți cu aldehide sau substanțe ce produc aldehide. Rășinile fenolice se folosesc în pelicule industriale, de obicei modificate cu acizi rozinici, alcoolii sau acizi grași.

Rășinile fenolice pentru vopsele pot fi clasificate, după cum urmează:

1. *Novolacuri*, termoplastice și solubile în alcool.
2. *Rezoli*, rășini convertibile:
 - a. rezoli puri, solubili în alcool;
 - b. rezoli modificați cu alcoolii, solubili în solvenți aromatici;
 - c. rezoli modificați cu acizi grași sau poliesteri.
3. *Rășini fenolice modificate cu colofoniu*, solubile în ulei.
4. *Rășini fenolice 100%* (rășini alchil fenolice) solubile în ulei.
 - a. tip novolac nereactive;
 - b. tip rezol reactive în ulei.

Prima fază a condensării este realizată în soluție apoasă, fenolul fiind dizolvat într-o soluție de 37% formol. Reacția este înceată în soluție neutră și este catalizată de acizi sau baze. Drept catalizatori se folosesc acid sulfuric sau acizi sulfonici, în proporție de 0,1-0,2% raportat la fenol. Catalizatorii alcalini cei mai utilizați sunt: soda caustică, amoniac și amine, în proporție de 1%.

Reacția este condusă în reactoare cu condensatoare de reflux, agitare mecanică, dispozitive de încălzire și răcire etc.

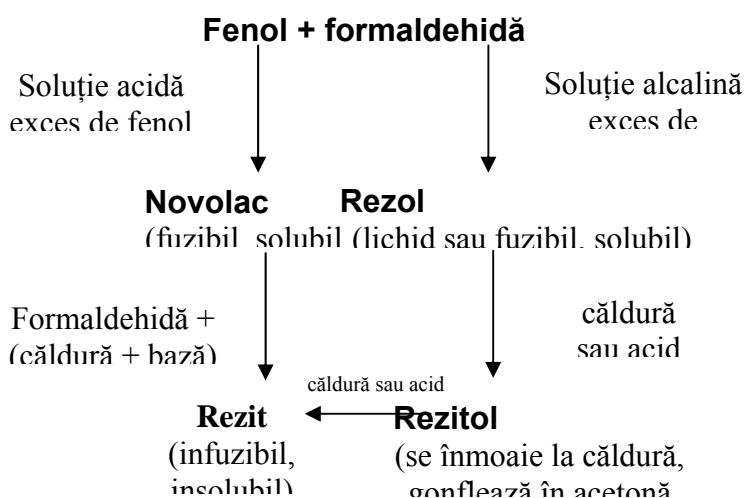
2.1.5.1.1. Novolac și rezol

Natura produsului, novolac sau rezol, este determinată de valoarea pH-ului amestecului de reacție și raportul molar fenol:aldehydă formică. În cataliză acidă și de obicei cu exces de fenol se formează un *novolac*, termoplastic și solubil în alcool și acetonă. Se poate reticula sub influența

căldurii în prezență de formaldehidă sau alt produs ce formează formaldehidă (ex. hexametilentetra amina).

Dacă condensarea este realizată în mediu alcalin cu formaldehidă în exces, produsul inițial este un *rezol*. Continuând încălzirea sau în prezență de acid puternic, rezolul se transformă într-un *rezitol* și în final în *rezit*.

Rășinile rezolice nemodificate la încălzire formează pelicule cu duritate ridicată, având o rezistență mare la apă și acizi, dar aceste pelicule sunt casante și dificil de aplicat, ceea ce a diminuat utilizarea lor.



2.1.5.1.2. Rezoli modificați cu alcooli

Casața rășinilor fenolice nemodificate apare datorită unei reticulări prea avansate prin reacțiile dintre grupele metilolice și poate fi evitată prin blocarea unora din aceste grupe. Metoda cea mai simplă de atingere a acestui deziderat constă în adăugarea de butanol sau alt alcool corespunzător, în faza corespunzătoare a reacției de condensare. O parte din grupările metilolice sunt astfel eterificate, hidrogenul fiind înlocuit de radicali butilici. Pierderea grupelor hidroxil reduce polaritatea ridicată a rășinii care devine solubilă în hidrocarburi aromatice, esteri și cetone.

Rășinile de acest tip se pot reticula la 170°C și formează pelicule dure, cu rezistență chimică ridicată. Dezavantajul principal – pelicula mai este casantă. Adăugarea de plastifiant reduce casanța, dar scade rezistența la agenți chimici.

2.1.5.1.3. Rășini fenolice modificate cu colofoniu

Acest tip de polimer este cel mai important sortiment de rășină fenolică folosit în industria lacurilor și vopselelor. Se obține prin reacția unui rezol de masă moleculară redusă cu colofoniu sau acizi de tall.

Aceste rășini se folosesc aproape în exclusivitate la fabricarea lacurilor oleopolimerice, obținându-se pelicule cu uscare rapidă, dure, cu rezistență chimică ridicată.

2.1.5.1.4. Rășini fenolice 100%

Aceste rășini au primit această denumire deoarece sunt formate în întregime din condensat fenol-formaldehidic și nu sunt modificate cu alte substanțe. Ele se obțin prin condensarea formaldehidei cu fenoli substituiți în poziția para cu un alchil sau o grupare arilică.

Există două tipuri de astfel de rășini: tipul *neractiv*, care nu reacționează cu uleiurile sicative în timpul fierberii și tipul *reactiv*, care se combină chimic cu uleiul sicativ în timpul fierberii. Primele tipuri sunt novolacuri obținute în soluție acidă, de obicei fără un exces de aldehydă formică. Ultimele sunt rezoli obținuți în mediu alcalin, în prezența unui exces de formaldehydă.

Lianții oleopolimerici pe bază de ulei de tung și rășini fenolice 100% reprezintă optimul de proprietăți ce se poate obține în această clasă în ceea ce privește luciul, rezistența la apă și produse chimice, durabilitatea și se întrebuințează cu precădere la vopselele marine.

2.1.5.2. Lianți epoxidici

Polimerii epoxidici se obțin prin reacția epiclohidrinei cu bisfenol A în mediu alcalin. Lungimea lanțului polimeric poate fi reglată prin varierea condițiilor de reacție: temperatura, durata reacției și cantitatea de regulator de catenă, obținându-se diferite produse utile.

Structura polimerilor epoxidici conferă trei proprietăți peliculelor formate:

1. *Rezistența chimică*, în special *rezistența la alcalii* – se datorează absenței grupelor esterice saponificabile, lanțurile conținând numai legături carbon-carbon și legături eterice.
2. *Adeziune superioară* care se explică prin faptul că lanțul conține numeroase grupări polare, fiecare unitate structurală posedând o grupă hidroxilică și două legături eterice.
3. *Duritate ridicată și flexibilitate*. Numărul mare de inele aromatice contribuie la duritate, în timp ce distanța mare dintre grupele hidroxilice și prezența unui lanț cu cinci legături primare dintre aceste grupări duce la libertatea de rotire.

Polimerii epoxidici prezintă însă și dezavantaje. Ei nu sunt solubili în solvenți ieftini, iar compatibilitatea lor cu alți lianți este limitată; peliculele obținute din polimeri epoxidici au o tendință pronunțată de încrețire, iar rezistența la apă nu este deosebită. Peliculele reticulate la cuptor necesită temperaturi mari (180 – 200°C) pentru a se obține cele mai bune proprietăți.

Solvenții pentru rășinile epoxidice, respectiv aceia care asigură soluții omogene în orice concentrații sunt: metiletilcetona, eterii glicolici și acetatii acestora. Alcoolii și hidrocarburile aromatice nu sunt solvenți adevărați pentru acest tip de rășini dar pot fi folosiți ca diluanți împreună cu solvenții propriu-ziși.

Lianții compatibili cu rășinile epoxidice sunt rășinile ureo sau melamino formaldehidice butilate, rășinile fenolice de tipul rezolilor sau

rezolilor butilați, rășini alchidice slabe și câteva tipuri de rășini vinilice și acrilice.

Rășinile epoxidice realizate de producători sunt, de fapt, niște polimeri intermediari. Proprietăți ca: rezistența la agenți chimici, adeziunea, rezistența termică etc. care interesează în cazul acoperirilor, nu sunt dezvoltate decât după ce aceștia reacționează cu acizii grași ai uleiurilor vegetale, alte rășini reactive sau agenți de reticulare.

Rășinile epoxidice sunt folosite în trei tipuri diferite de pelicule:

1. *Pelicule reticulate la cuptor*, în combinație cu rășini fenolice, ureo sau melamino formaldehidice.
2. *Pelicule reticulate la rece* cu poliamine sau poliamide.
3. *Pelicule uscate la aer*, după esterificare cu acizi grași nesaturați – produsul fiind cunoscut sub denumirea de epoxi ester.

2.1.5.3. Lianți poliuretatici

Pot fi definiți ca polimeri formați prin reacția de poliadiție dintre un di- sau poliizocianat și un di- sau polialcool sau alți compuși cu hidrogen activ. În domeniul pelicologenelor se folosesc, în special, numai doi izocianați și anume: tolulien-di-izocianat numit uneori și toluen di-izocianat (prescurtat TDI) și metilen bisfenil 4,4'-di-izocianat (MDI)

Componenții cu conținut de hidrogen activ cei mai utilizați în obținerea peliculelor uretanice sunt compușii di- sau polihidroxilici (poliesteri și, mai nou, polietri cu terminații hidroxilice).

Acoperirile poliuretanică cele mai întrebuintate se pot grupa în următoarele tipuri:

2.1.5.3.1. Alchide uretanice

Alchidele uretanice denumite și uralchide se obțin prin transesterificarea uleiurilor sicative urmată de reacția di- sau monogliceridei obținute cu un diizocianat, de obicei TDI. În procesul de transesterificare, în general, 1 mol de ulei sicativ (de in, de soia, de ricin deshidratat etc.)

reacționează cu 0,5-1 mol de polioli (glicerină, trimetilolpropan, 1,2,6-hexantriol, pentaeritrită sau polioli eterici cu o greutate moleculară până la 100). Apoi două molecule ale mono- sau digliceridelor rezultate reacționează cu 1 mol de diizocianat pentru a forma un alchid uretanic.

Alchidele uretanice oferă un număr de avantaje față de alchidele convenționale, având o uscarea mult mai rapidă la temperaturi mai scăzute, o rezistență la apă mai bună, luciu superior și o mai bună dispersie a pigmentului. Alchidele uretanice se pot formula cu lungimi mari, medii și mici de ulei și au, în general, aceleași utilizări ca și peliculele alchidice dar prezintă proprietăți superioare. Uscarea se realizează prin adăugarea de sicativi pe bază de plumb, mangan și cobalt.

2.1.5.3.2. Peliculă poliuretanică din doi componenți

Formarea peliculei poliuretanică din doi componenți se bazează pe aducți di- sau polifuncționali sau polimeri, care sunt reticulați cu compuși di- sau polihidroxilici. Compușii cu grupe terminale de izocianați, precum și cei cu grupe finale hidroxilice sunt stabili fiecare în parte. Dacă, însă, sunt amestecați au o viață limitată, până la gelifiere, motiv pentru care cei doi componenți se amestecă numai înainte de utilizare.

Datorită unor structuri foarte variate ale componenților, se pot obține pelicule cu proprietăți foarte diferite, de la acoperiri rigide până la produse elastomerice. Caracteristicile principale ale acestor pelicule sunt: rezistență ridicată la abraziune, solvenți și umiditate, duritate combinată cu flexibilitate și o rezistență deosebită la intemperii.

Dezavantajul principal al sistemelor în doi componenți este timpul de gelifiere limitat după amestecare.

Datorită domeniului larg de proprietăți fizice și chimice, acoperirile uretanice și-au găsit utilizări în numeroase sectoare: industria mobilei, vopsirea metalelor în industria chimică, lacuri electroizolante, acoperiri flexibile.

2.1.5.4. Lianți poliesterici

Prin lianți poliesterici se înțelege tipul reactiv, ce are la bază un polimer nesaturat format din macromolecule liniare, având duble legături reactive la diverse intervale de-a lungul lanțului.

Polimerul nesaturat se obține prin esterificarea unui acid dicarboxilic cu un diol, unul dintre acești doi componenți trebuind să conțină o dublă legătură. Cel mai des se utilizează anhidrida maleică. Flexibilitatea și duritatea produsului reticulat poate fi variată prin înlocuirea unei părți a acidului nesaturat cu un acid bibazic saturat, utilizând, de exemplu, anhidridă ftalică sau acid adipic. Cu cât este mai mică cantitatea de acid nesaturat, cu atât este mai mare distanța dintre dublele legături de-a lungul lanțului și cu atât este mai moale și mai flexibil produsul reticulat. Monoetilenglicolul poate fi, de asemenea, înlocuit, total sau parțial, cu alți glicoli ca de exemplu dietilenglicol sau 1,2 propandiol.

Esterificarea decurge la temperaturi cuprinse între 190 și 200°C, până la o masă moleculară de maxim 2500, la valori mai mari poliesterul fiind insolubil în monomerii vinilici. Pentru a preveni o reticulare prematură se adaugă în soluția polimerului în stiren, un inhibitor (ex. hidrochinona), care este activ la concentrații de 0,02%.

Acest tip de lianți sunt livrați de obicei sub formă de soluție de monomer vinilic, de obicei stiren. Înainte de aplicare se adaugă un inițiator și un promotor împreună cu o cantitate suplimentară de monomer vinilic. În acest fel se inițiază o reacție de copolimerizare din care rezultă polimerul reticulat prin crearea unor punți de către monomerul vinilic. Ca inițiatori se folosesc peroxizi sau hidroperoxizi organici, iar ca promotori sicativi metalici, de obicei octoatul sau naftenatul de cobalt. În unele cazuri se pot utiliza ca promotori amine, de exemplu dimetilanilina.

În domeniul peliculogenelor poliesterii nesaturați formează vopsele *fără solvent* care se reticulează în întregime pentru a forma filmul protector. Utilizarea lor mai limitată în acest domeniu se datorează faptului că procesul de reticulare este puternic inhibat de oxigenul atmosferic, suprafața

rămânând moale și neputând fi prelucrată. Pentru evitarea acestui dezavantaj se utilizează substanțe parțial solubile, care separă la suprafață și protejează pelicula de oxigenul atmosferic, cum ar fi ceara de parafină. Aceste adaosuri se utilizează în cantități foarte mici (0,02%). Pelicula rămâne însă mată și necesită prelucrări ulterioare, șlefuire și lustruire, pentru a avea un aspect acceptabil. În plus, prezența cerurilor reduce aderența peliculei la substrat.

Mai nou aceste dezavantaje sunt evitate prin încorporarea în lanțul polimeric a unui lanț lateral care conține duble legături autooxidabile. În acest scop se folosesc etri glicoli conținând grupe alilice, cum ar fi alil glicidil eterul.

Vopselele poliesterice sunt livrate în doi componenți care trebuie amestecați înainte de utilizare. Primul component conține soluția poliesterului nesaturat în monomer vinilic, împreună cu inhibitorul și promotorul. Cel de-al doilea component conține inițiatorul, de obicei sub formă de soluție într-un solvent sau plastifiant. Este de mare importanță amestecarea celor doi componenți în proporțiile prescrise și numai cu puțin timp înainte de aplicare, timpul de gelifiere fiind reglat la minim.

2.1.5.5. Lianți siliconici

Acoperirile pe bază de rășini siliconice prezintă o rezistență termică deosebită. O peliculă siliconică tipică rezistă de 220 ori mai mult decât una poliesterică la 200°C. Această stabilitate este asigurată de energia ridicată a legăturii –Si-O-Si– și a stabilității ridicate a radicalului organic la oxidare.

Dispersii de elastomeri siliconici pot fi folosite ca acoperiri în industria electrotehnică. Siliconii fenilați asigură protecție la radiațiile gamma, iar rășinile siliconice cu conținut ridicat de grupe metil sunt inerte la radiațiile intense ultraviolete specifice spațiului cosmic.

2.1.5.6. Lianți aminici

Cei mai importanți reprezentanți ai acestei clase sunt rășinile ureo- și melaminoformaldehidice care sunt convertibile și rășinile de anilină care sunt termoplastice.

2.1.5.6.1. Rășini ureo-formaldehidice

Rășinile ureo-formaldehidice butilate nu pot fi folosite singure ca lianți în industria lacurilor și vopselelor pentru că la uscare formează pelicule casante și cu adeziune redusă. Ele se folosesc mai ales în amestec cu rășinile alchidice sau nitrocelulozice.

În primul caz adaosul de rășină ureică reduce considerabil timpul de uscare (uscarea la cuptor), peliculele sunt mai rezistente și pot fi manipulate chiar la temperatura cu care ies din cuptor, au o rezistență superioară la apă, alcalii și produse chimice și o adeziune superioară. Rășinile alchidice utilizate în aceste combinații sunt formulate special pentru acest scop.

2.1.5.6.2. Rășini melamino-formaldehidice

Rășinile melaminice în combinație cu cele alchidice formează pelicule cu o duritate mult mai mare, rezistență la apă, solvenți și agenți chimici superioare celor obținute prin adăugarea de rășini ureice.

2.1.5.7. Lianți pe bază de cauciuc – Clorcauciucul

Cauciucul clorurat, stabilizat și pigmentat este caracterizat ca un liant cu o rezistență excepțională la apă, acizi și alcalii. Este solubil în solvenți organici, exceptând alcoolii, hidrocarburile alifactice și terpenele. Compatibilitatea cu alți lianți este bună, mai ales cu uleiuri sicative, rășini alchidice medii și lungi, rășini maleice și cu unele tipuri de rășini ureice și melaminice. Este incompatibil cu rășini fenolice, esteri de celuloză, rășini vinilice și asfalturi.

Deși cauciucul natural este foarte flexibil și elastic, cauciucul clorurat este friabil și necesită plastifianți. Pentru a menține rezistența chimică a

clorcauciucului trebuie ca plastifiantul folosit să fie corespunzător ca rezistență, folosindu-se parafină clorurată și difenili clorurați.

Vopselele pe bază de clorcauciuc se folosesc la vopsirea laboratoarelor chimice, a instalațiilor din întreprinderile chimice, vopsele anticorozive, zidăriei, bazine de înot, tancurilor de apă și la marcarea drumurilor și șoselelor.

2.1.5.8. Lianți vinilici

Principalii lianți vinilici utilizați în industria acoperirilor organice sunt copolimerii clorurii de vinil cu acetat de vinil, dar se întrebuintează destul de mult și clorura de poliviniliden și polivinilbutiralul. Poliacetatul de vinil este utilizat ca liant în vopsirea construcțiilor.

Copolimerii vinilici formează pelicule cu uscare la aer, care au o rezistență deosebită la apă și la o serie de produse chimice.

Având o masă moleculară ridicată necesită solvenți puternici și totodată vopselele respective au un conținut de corp redus. Apariția tipurilor de rășini dispersate a permis folosirea lor ca organosoli și plastisoli, cu un corp ridicat, ceea ce a dus la folosirea lor în noi domenii, deși acoperirile respective trebuie încălzite pentru un timp scurt la 180°C pentru a realiza fuziunea particulelor într-un film continuu.

Lianții vinilici se folosesc pentru acoperirea țesăturilor, datorită flexibilității deosebite și a proprietăților ignifuge. Formează, de asemenea, pelicule foarte bune pentru acoperirea suprafețelor metalice, însă buna aderență se poate obține numai dacă suprafața metalică este bine curățată.

Grundurile pe bază de lianți vinilici prezintă proprietăți deosebite. Un copolimer modificat cu acid bibazic poate fi folosit direct pe metal, având o adeziune corespunzătoare.

Copolimerii vinilici se folosesc pentru acoperirea obiectelor de uz sanitar, medicale și mobilierului destinat spitalelor. De asemenea, aceste acoperiri, cu bune proprietăți anticorozive și rezistență la agenți chimici se folosesc în vopsirea echipamentelor chimice.

Absența mirosului, gustului și a toxicității peliculelor vinilice le face corespunzătoare pentru folosirea în containerele alimentare.

Poliacetatul de vinil obținut în emulsie este un polimer termoplastic, incolor, inodor și fără gust. Polimerul are compatibilitate cu alte materiale și este folosit pentru a fi compoundat cu alți lianți, asigurând adeziune, luciu și rezistență termică superioară. Pelicula obținută are însă tendința de absorbi apa și devine moale și flexibilă. Se folosește ca liant în lăcuirea hârtiei, în cerneluri poligrafice și pentru vopsele de construcții civile și industriale.

2.1.5.9. Lianți acrilici

Peliculele obținute din acești lianți se caracterizează printr-o excepțională menținere a culorii și o rezistență deosebită la condiții de mediu. Lianții acrilici sunt termoplastici, având proprietăți de la produse foarte dure până la filme foarte elastice, cu rezistență mare la oxidare, la degradare la raze ultraviolete și la unii solvenți.

Polimerii acrilici termoplastici cei mai utilizați sunt copolimeri ai acetatului de vinil cu esteri acrilici, folosindu-se drept monomer acrilic acrilatul de 2-etil-hexil. Alți copolimeri se realizează cu acrilonitril, stiren și clorură de vinil.

Emulsiile acrilice și-au extins domeniul de utilizare în acoperiri destinate construcțiilor civile și industriale, pentru vopsirea pereților din beton sau cărămidă tencuită, vopsirea obiectelor din lemn. Proprietățile deosebite pe care le conferă lianții acrilici acestor pelicule sunt legate de rezistența la intemperii, la lumină ultravioletă, miros redus, aplicare ușoară și posibilitate de curățare ușoară cu apă.

2.2. PIGMENȚII

Pigmenții sunt substanțe fin dispersate, albe, negre sau colorate, insolubile în apă și solvenți, care posedă proprietăți fizice și chimice corespunzătoare scopului urmărit la utilizare și din care cu ajutorul lianților

se pot pregăti vopsele adecvate acoperirii suprafețelor, cerneluri poligrafice etc. Folosirea pigmentilor în vopsele are următoarele scopuri:

- decorative
- protejarea suprafețelor
- mărirea rezistenței peliculelor aplicate
- scopuri speciale.

Pigmenții se apreciază pe baza proprietăților care pot fi valorificate în cursul utilizării. Deoarece pigmenții au utilizări multiple, respectiv în grunduri, vopsele de ulei, emailuri, cerneluri, vopsele emulsionate, vopsele pulbere, materiale plastice, cauciuc, pretențiile privind proprietățile lor sunt la fel de multiple. Un pigment nu poate face față la toate utilizările, de aceea pentru fiecare scop se alege un pigment mai potrivit. Astfel, în grunduri se utilizează pigmenți anticorozivi de exemplu miniu de plumb, fosfați sau tetraoxicromat de zinc, care însă, în pelicule de acoperire nu pot fi utilizați din cauza puterii de acoperire mai reduse. Pentru aceasta se utilizează pigmenți cu putere de acoperire mai mare ca de exemplu albastru de fier, galben de crom, roșu molibden, pigmenți organici. Negrul de fum utilizat ca pigment în industria cauciucului pe lângă efectul de colorare are și un rol de întărire a structurii cauciucului. Pigmenții anticorozivi, antivegetativi, termoindicatori sau luminescenți au proprietăți specifice definite prin denumirea lor.

Pigmenții sunt practic insolubili spre deosebire de coloranți care sunt solubili în apă, lianți și solvenți.

Pigmenții pot fi anorganici sau organici. Pigmenții anorganici se deosebesc de cei organici prin greutatea specifică mai mare, particule elementare mai mari, putere de colorare, în general, mai mică, rezistență mare la lumină și intemperii, nuanțe mai puțin vii, indice de absorbție în ulei mai scăzut.

Principalele caracteristici ale pigmentilor sunt următoarele:

- insolubilitatea în apă, în solvenți și în lianții folosiți la fabricarea lacurilor și vopselelor;

- finețea particulelor;
- culoare;
- indicele de ulei, reprezentat prin cantitatea de ulei necesară umezirii a 100 g de pigment;
- puterea de acoperire (capacitatea pigmentului amestecat cu liantul în proporții bine stabilite de a acoperi o suprafață vopsită cu altă culoare);
- puterea de colorare (capacitatea pigmentului de a colora un pigment alb)
- compatibilitatea (capacitatea pigmentului de a se amesteca cu alți pigmenți sau lianți fără să i se modifice proprietățile);
- puterea de uscare (acțiunea pe care o are asupra procesului de uscare a liantului cu care se găsește în amestec);
- rezistența la lumina și la intemperii;
- rezistența la temperatură (capacitatea pigmentului de a nu suferi transformări);
- rezistența la acizi, la soluții alcaline, la gaze etc.

2.2.1. CLASIFICAREA PIGMENȚILOR

Pigmenții anorganici și organici pot fi clasificați pe baza mai multor criterii ca de exemplu: compoziția, culoarea, proveniența sau domeniul lor de utilizare. Astfel:

- din punct de vedere al *naturii lor* : anorganici și organici;
- după *culoare*: albi, negri, galbeni, roșii, albaștri, verzi, bruni etc.;
- după *utilizare*: pentru vopsele de ulei și lacuri, pentru vopsele de var, de clei etc.;
- după *compoziție* (se are în vedere structura chimică, formula substanței care dă culoarea): oxid, sare, combinație complexă, colorant azoic etc.
- după *proveniență*:

- pământuri colorate, care sunt produse naturale provenite din diferite zăcăminte sau roci (ocru, siena, umbra, pământ verde etc.);
- pigmenți anorganici sintetici ca: oxid de zinc, bioxid de titan, ultramarin, galben de crom, roșu de cadmiu etc.;
- pigmenți metalici, care constau din particule fine de metal: pulberi de aluminiu, de zinc, bronzuri etc.;
- pigmenți organici, care pot fi naturali (din plante și animale) respectiv sintetici;
- materiale de umplură, care sunt substanțe obținute din zăcăminte și roci: barita, mica, talcul, diatomita, creta, dolomita, azbestul.
- după *modul de fabricare*:
 - pigmenți obținuți prin calcinare;
 - pigmenți obținuți prin precipitare.
- după *forma de prezentare*: pigmenți micronizați, liofilizați, paste flușate, chipuri.

În ceea ce privește denumirea pigmenților nu există o standardizare, ea fiind în general arbitrară, cea mai avantajoasă fiind denumirea după compoziție.

2.2.2. PROPRIETĂȚILE PIGMENȚILOR

2.2.2.1. Culoarea

Pigmenții se deosebesc între ei, în primul rând, prin culoarea sau tonalitatea lor cromatică. *Tonalitatea* este atributul senzației vizuale care permite să se dea o denumire unei culori. Acest atribut este corespondentul psihosenzorial al marimii colorimetrice a lungimii de undă predominantă.

Pe lângă tonalitate, culoarea unui pigment este determinată prin saturația și luminozitatea sa.

Saturația este atributul senzației vizuale care permite să se estimeze proporția senzației cromatice pure, conținută în senzația vizuala totală.

Atributul acesta este corespondentul psihosenzorial al marimii colorimetrice puritate.

Luminozitatea este atributul senzației vizuale după care o suprafață pare să emită mai multă sau mai puțină lumină. Atributul acesta este corespondentul psihosenzorial al mărimii fotometrice luminanță.

Pe lângă tonalitate, saturație și luminozitate, culoarea unui pigment se mai caracterizează prin intensitate (exprimat prin puterea de colorare) și prin strălucire.

2.2.2.2. Puterea de colorare și puterea de acoperire

Puterea de colorare este capacitatea unui pigment de a combina culoarea sa cu a unui pigment alb, după o bună amestecare, efectuată în condiții stabilite. La pigmenții albi această proprietate se numește capacitatea de albire sau de decolorare. Pigmenții colorați se examinează din acest punct de vedere în amestec cu pigmenți albi, de obicei bioxid de titan, în raport de 1:10 și 1:20, iar pigmenții albi în amestec cu negru de fum.

Puterea de colorare a pigmentului are importanță economică fiindcă din pigmenții cu putere de colorare mare sunt necesare cantități mai reduse pentru atingerea culorii dorite.

Puterea de acoperire reprezintă capacitatea unui pigment de a acoperi complet culoarea unui suport, prin aplicarea în condiții speciale de concentrație, temperatură și timp. Puterea de acoperire a pigmentilor se exprimă prin cantitatea de pigment, dată în grame, necesară acoperirii unei suprafețe de 1 m². În unele cazuri se poate indica și suprafața acoperită de 1 g de pigment. Determinările se efectuează cu aparatul numit criptommetru.

Puterea de acoperire depinde de diferența dintre indicii de refracție al pigmentului și cel al liantului. Cu cât această diferență este mai mare, cu atât este mai ridicată puterea de acoperire a peliculei.

2.2.2.3. Forma și mărimea particulelor

Particulele de pigmenți pot fi amorfe sau cristaline (cazul cel mai frecvent). Același pigment poate fi cristalizat în mai multe forme care îi dau fiecare proprietăți specifice și care se obțin ca urmare a unor procese tehnologice diferite.

Proprietățile tehnico-aplicative ale unui pigment depind nu numai de forma cristalină a particulelor sale ci și de alți factori.

În orice pulbere de pigment se pot găsi trei varietăți de particule: cristale, agregate și aglomerate de cristale.

Așa cum sunt utilizați pigmenții se prezintă sub forma unor granule de dimensiuni de la fracțiuni de micron (unele sortimente de negru de fum) la câțiva microni (pigmenți organici, albastru de fier) la 25-50 μm . Este necesar a se cunoaște și repartizarea statistică a mării granulelor de pigmenți (care poate fi determinată prin citire selectivă, microscopic etc.). Metoda uzuală de stabilire a granulației este determinarea reziduuului pe site de diferite dimensiuni (6 900 - 14 000 ochiuri/cm²).

2.2.2.4. Indicele de absorbție de ulei

Este cantitatea de ulei de în necesară pentru umețarea completă a 100 g pigment.

El este o măsură importantă necesară calculării rețetelor de fabricație a produselor și chiar a raportului optim pigment/liant la dispersare. Se deosebesc mai mulți indici de absorbție (de gradul 1, de gradul 2, de curgere).

El poate fi determinat în anumite cazuri și cu alte medii de dispersie (plastifianți, alte uleiuri etc.).

2.2.2.5. Concentrația volumetrică a pigmentului

Este clar că operațiile prin care se obțin veselele și apoi peliculele sunt în primul rând fenomene fizice legate de volumul componentilor acestora și mai puțin de greutatea lor.

Principiul acestui mod de formulare se bazează pe faptul că la peliculele pigmentate caracteristicile tehnologice fundamentale depind în primul rând de raportul dintre volumul constituienților ei nevolatili. Acest raport se exprima sub formă de concentrație volumetrică a pigmentului (CVP) și este raportul dintre volumul de materiale pulverulente (pigmenți + materiale de umplutură) și conținutul de material uscat al vopselei, obținut după evaporarea materiilor volatile.

$$CVP = \frac{V_p}{V_p + V_l} \cdot 100$$

în care:

V_p este volumul de pigmenți și materiale de umplutură;

V_l este volumul de liant în care sunt cuprinși toți componenții nevolatili ai liantului, ca: rășini, sicativi, plastifianți.

Conform acestui mod de formulare a rețetelor, fiecare tip de material pelicologen pigmentat este caracterizat de o anumită valoare limită a concentrației volumetrică a pigmentului, ca de exemplu: grunduri 52-72, vopsele 44-52, vopsele lucioase 33-44, emailuri 20-33.

Urmărind variația unor caracteristici ale peliculelor pigmentate, ca permeabilitatea la apă și la vapori de apă, protecția anticorozivă și luciu, în funcție de concentrația volumetrică a pigmentului la diverse pelicule obținute din aceleași materii prime și cu același grad de dispersare, însă cu diferite valori de CVP și trasând curbele variației proprietăților de mai sus în funcție de CVP a reieșit că toate prezintă o inflexiune și anume, practic, într/un singur punct, adică la o anumită valoare CVP. Această valoare a fost denumită *concentrația critică volumetrică a pigmentului* (CCVP).

Deci CCVP este acea valoare a concentrației volumetrică a pigmentului la care variația proprietăților fizice și fizico-chimice ale peliculei suferă salturi calitative esențiale. CCVP este o valoare specifică a CVP pentru care liantul umple exact volumul lăsat disponibil între materiale pulverulente presupuse în contact, în peliculă.

La valori CVP inferioare față de CCVP pelicula este lucioasă, prezintă rezistență mărită la apă, la formarea ruginii dar prezintă o tendință mai mare la formarea bășicilor.

Însă la valori superioare față de CCVP pelicula devine mată, prezintă o permeabilitate mărită la apă, o rezistență scăzută față de efectele coroziunii dar o bășicare mai redusă.

2.2.2.6. Rezistența la lumină

Pigmenții, mai ales cei organici, își schimbă nuanța sub acțiunea luminii. Această schimbare este, de obicei, o albire prin care nuanțele devin mai palide, dar, în unele cazuri, poate apare o închidere a culorii. Acțiunea luminii depinde de:

- lungimea de undă - lumina ultravioletă fiind cea mai activă;
- de calitatea și de forma de cristalizare a pigmentului;
- de prezența substanțelor stabilizante;
- de dispersia pigmentului în liant.

Rezistența la lumină este proprietatea unui pigment de a-și menține culoarea prin expunere la acțiunea luminii în condiții stabilite. Rezistența la lumină a pigmentului respectiv dintr-o vopsea este legată și de natura liantului și depinde de calitatea acestuia, de natura pigmentului și de mărimea indicelui de refracție.

Rezistența la lumină a pigmenților se masoară comparativ cu scara de lână albastră cu 8 građații.

Iradierarea probelor se face prin expunerea la lumina naturală sau prin expunerea la raze ultraviolete. Lămpile de cuarț utilizate, având un spectru restrâns, au fost din ce în ce mai mult înlocuite cu lampi de xenon, care au un spectru mult mai apropiat de al luminii naturale.

2.2.2.7. Rezistența la intemperii

Este proprietatea unui pigment de a nu se altera prin expunere îndelungată la acțiunea agenților atmosferici, în condiții de aplicare și de

expunere stabilite. Condițiile atmosferice includ, pe lângă lumină, vântul, umiditatea, diferențele de temperatură. Întrucât în efectele atmosferice pigmentul este expus împreună cu liantul, rezistența la intemperii nu poate să se refere separat la pigment, ci trebuie să fie specificată natura liantului utilizat. Rezistența la intemperii se clasifică de la 1 la 5, notând cu 1 rezultatele cele mai slabe, în comparație cu scara de gri conform ISO.

Atât rezistența la lumină cât și la intemperii se determină pe un pigment ca atare, cât și pe pigment diluat cu bioxid de titan.

2.2.2.8. Rezistența la acizi, alcalii, solvenți și la temperatură

Rezistența la acizi și alcalii este proprietatea unui pigment de a-și menține culoarea sa originală după expunere la acțiunea unui acid sau a unei baze în condiții stabilite. Pigmentul se imersează timp de 24 ore în acid clorhidric sau hidroxid de sodiu.

Rezistența la solvenți este proprietatea unui pigment de a nu se dizolva în solvenți în condiții stabilite. Această proprietate a pigmentilor este importantă la acele sortimente care se utilizează în materialele plastice sau pelicule cu uscare la cuptor, întrucât pigmentii parțial solubili în plastifianți sau solvenți cu timpul migrează spre suprafața peliculei sau a obiectelor de materiale plastice și formează un strat de pulbere.

Prin rezistența la temperatură a unui pigment se înțelege temperatura maximă la care pigmentul încă nu își schimbă culoarea la o expunere de durată stabilită. Această proprietate a pigmentilor este foarte importantă la utilizarea lor în vopsele cu uscare la cuptor, în vopsele cu aplicări în locuri solicitate la temperatură, precum și în materialele plastice.

2.2.2.9. Capacitatea de dispersare a pigmentilor în lianți

Capacitatea de dispersare a unui pigment într-un liant depinde atât de pigmentul însuși (caracter hidrofil sau oleofil, granulație, duritate, starea sa de aglomerare etc.) cât și de liant. Ea se determină obiectiv, prin

dispersarea pigmentului pe mori cu discuri sau mori tip Red-Devil în care condițiile de lucru sunt întotdeauna identice și deci comparabile.

2.2.3. EXEMPLE DE PIGMENȚI FOLOSIȚI ÎN INDUSTRIA LACURILOR ȘI VOPSELELOR

2.2.3.1. Pigmenți anorganici

Pigmenți albi

Dintre pigmenții albi, dar și comparativ cu ceilalți pigmenți, *bioxidul de titan* (TiO_2) este cel mai utilizat pigment.

Principalele lui calități sunt puterea mare de acoperire, care este de 6-7 ori mai mare decât a oxidului de zinc și inerția lui chimică.

Bioxidul de titan cristalizează în trei forme: anastas, rutil, brookit și se găseșet în stare naturală ca rutil.

Deoarece cristalele sale sunt prea dure și au o cativitate fotochimică ridicată, fapt care grăbește degradarea lianților din peliculă, boxidul de titan se tratează superficial cu diverse substanțe (diverse săruri minerale care în final precipită pe suprafața lui starturi extrem de fine de ZnO și SiO_2 , fie substanțe organice care îi măresc capacitatea de dispersare în lianți).

Proprietățile pigmentului nu depind numai de forma cristalului și de modul de tratare superficială ci și de finețea particulelor care trebuie să fie la particulele elementare de 0,1 - 0,7 μm și repartițiile granulometrice ale acestora care influențează mai ales puterea de acoperire, astfel încât bioxidul de titan cel mai pur dar cu o finețe necorespuzătoare nu are deloc putere de acoperire. Puterea de acoperire depinde, însă, de concentrația de pigment în peliculă și s-a constatat că maximum de putere de acoperire este obținută la o concentrație de 30 - 35. În cazul utilizării materialelor de umplură acestea trebuie să aibă o finețe egală cu a particule de bioxid de titan, în caz contrar măresc tendința de aglomerare a particulelor acstua.

Oxidul de zinc sau albul de zinc este cristalizat hexagonal, are un indice de refracție de 1,95-2,05 și o greutate specifică reală de 5,78, un

indice de absorbție ulei scăzut 12-15% la tipurile sferoide și 20-25 la cele aciculare.

Oxidul de zinc este impermeabil la razele ultraviolete cu o lungime de undă mai mică de 2600 Å care este agentul principal care degradează lianții din pelicule. Este rezistent la cretare și are o remarcabilă stabilitate a nunaței. Se folosește ca adaos în vopselele anticorozive.

Litoponul este un pigment ce conține în cantități variabile sulfura de zinc și sulfat de bariu. Sortimentele principale conțin 29%, 40%, 60%, respectiv 98% sulfură de zinc. Se fabrică din barită naturală (sulfat de bariu) care este redusă prin calcinare în prezența cărbunelui la sulfură de bariu care se coprecipită cu soluția de sulfat de zinc [2, 10, 20].

Litoponul este un amestec intim de cristale de sulfat de bariu romboedrice și de sulfură de zinc cubice sau hexagonale care se pot distinge între ele numai la microscopul electronic. Densitatea sa variază între 4,15 - 4,6 scăzând spre 4,1 cu creșterea conținutului în ZnS. pH-ul său este de 6,5-7,5 și depinde de impuritățile pe care le conține.

Alți pigmenți albi

- *ceruza* sau *albul de plumb* - și un excelent pigment anticoroziv, dar foarte toxic (carbonat bazic de plumb);
- *sulfatul bazic de plumb* - pigment anticoroziv;
- *trioxidul de stibiu* - pigment cu putere slabă de acoperire folosit în produse ignifuge în amestec cu produse clorurate, precum și la ignifugarea rășinilor polesterice nesaturate armate cu fibre de sticlă [9].

Pigmenți colorați

- *Galbenul de crom* - cel mai utilizat pigment galben datorită gamei largi de nuanțe, puterii mari de acoperire, rezistenței bune la apă, solvenți, temperatură, la migrare în peliculă și a prețului redus; compoziția lui este $PbCrO_4 \cdot nPbSO_4$.

- *Galbenul de zinc* cu compoziția generală: $4ZnO \cdot mCrO_3 \cdot m/n K_2O \cdot 3H_2O$ (cu m între 1 și 4 și n între 4 și ∞); este un pigment cu o putere mică de colorare și acoperire, netoxic, solubil în alcali și acizi, indice mare de absorbție de ulei, rezistență moderată la lumină. Este utilizat în grunduri datorită proprietăților anticorozive foarte bune.
- *Portocaliu și roșu de molibden* - un amestec izomorf de cromat, molibdat și sulfat de plumb cristalizat tetragonal; se poate obține în nuanțe de la orange la roșu în funcție de forma cristalină și mărimea particulelor; sunt foarte puri la nuanță, cu o mare putere de acoperire, rezistență foarte bună la lumină și căldură, putere de colorare asemănătoare pigmentilor organici. Este utilizat ca atare sau în amestec cu pigmenți organici în emailurile cu uscare la aer și la cuptor, în special pentru finisarea autoturismelor.
- *Cromat de de bariu*
- *Cromatul de stronțiu*
- *Cromatul de bariu și potasiu*
- *Pigmenți de cadmiu* - au rezistență foarte bună la temperatură (până la $500^\circ C$), la substanțe alcaline și chiar acide, ușor dispersabili, foarte acoperitori, cu o rezistență excelentă la lumină. Se utilizează în vopselele de pictură și în vopsele speciale cu cost ridicat. Conțin în proporții diferite sulfură de cadmiu și de zinc, iar cei roșii - sulfură și seleniură de cadmiu.
- *Pigmenții de cadmiu-mercur* - sunt portocalii până la roșu-vișiniu și brun.
- *Cinabrul* - este o sulfură mercurică cristalizată hexagonal; este un pigment acoperitor, cu greutate specifică mare, rezistență bună la lumină și agenți chimici, netoxic. Se folosește în vopselele pentru pictură, mase plastice și în cernelurile poligrafice.

- *Galbenul de nichel-titan* - permit obținerea de nuanțe galbene acoperitoare și rezistente la lumină pentru industria automobilelor.
- *Pigmenți pe bază de oxizi de fier* - pot fi naturali sau sintetici. Cei naturali conțin în principal oxizi ferici combinați cu oxizi de mangan, silicați de aluminiu sau magneziu. Cei mai cunoscuți:
 - ocrul (hidroxid feric impurificat cu argile) - nuanțe de la galben la roșcat;
 - pământul de Siena (conținând în loc de argile acid silicic coloidal) - dă pelicule transparente de la galben la galben bej;
 - umbra naturală și umbra calcinată;
 - brunul de mangan;
 - brunul de kassel;
 - pământul verde (silicat de magneziu și fier).

Cei sintetici sunt oxidul galben de fier, oxidul roșu și oxidul negru.

- *Pigmenți albaștri și violeți*
 - albastrul de fier - este o fericianură ferică denumit și Albastru Milori, Albastru de Prusia sau de Berlin. Este un pigment cu o finețe mare (particule de 0,2-0,3 μm), are o greutate specifică de 2, un indice de absorbție în ulei ridicat și din cauza caracterului hidrofil și a higroscopicității este greu de dispersat în lianți. Are o putere foarte mare de colorare, rezistență foarte bună la acizi, dar proastă la alcalii și rezistență la lumină foarte bună.
 - Ultramarinul - este pigmentul albastru cu cea mai ridicată rezistență la lumină și temperatură, foarte rezistent la alcalii, dar nerezistent la acizi. Este un sulfosilicat de aluminiu.

- Albastru de cobalt - aluminat de cobalt, are rezistență foarte bună la lumină, căldură, acizi, alcalii, temperatură. Se folosește în vopsele de pictură și cerneluri tipografice.
- *Pigmenți verzi*
 - Oxidul verde de crom - mare rezistență la lumină, intemperii, produse chimice și temperatură. Se utilizează în vopsele emulsionate, în grunduri și emailuri alchidice, în compoziția pastelor abrazive.
 - Verde de hidroxid de crom - are nuanța mai vie decât oxidul verde de crom dar este mai puțin rezistent la temperatură și este folosit la vopselele pentru pictură și la cele emulsinate.
 - Verdele de crom - este un amestec în diferite proporții de galben de crom și albastru de fier.
 - Verdele de zinc - un amestec de galben de zinc și albastru de fier. Se folosește în grunduri și vopsele de pictură.
- *Pigmenți negri* - Principalul pigment negru este negrul de fum, ce conține între 84 și 99% carbon, restul fiind produse volatile organice și umiditate. Tipurile de negru de fum sunt caracterizate prin dimensiunile particulelor, prin structura lor și proprietățile chimice ale suprafeței. Cu cât diametrul particulelor primare scade cu atât crește gradul de negru al produsului și puterea de colorare. O caracteristică a negrului de fum este tendința lui de a forma agregate sub forma unor lanțuri sau ciorchini. Cu cât aceste agregate sunt mai mari (high structure) cu atât negrul de fum se dispersează mai ușor și dă viscozități mai ridicate ale pastelor.
- *Pigmenți metalici*

- pulberea de zinc - utilizată în grunduri anticorozive pentru construcții navale, industria chimică etc.
- aluminiu pulbere și pastă - pigment metalic cu structură lamelară, ce se utilizează mai ales sub formă de pastă cu un conținut de 65% aluminiu în solvent (white spirit sau acetat de butil).
- Bronzuri - aliaje de cupru și zinc (5- 30% zinc) utilizate mai ales la cerneluri poligrafice și în vopsele decorative.
- Pulberi de plumb
- *Pigmenți speciali*
 - Pigmenți antivegetativi
 - oxid cupros roșu
 - verde de Schweinfurt
 - verde de Scheele
 - Pigmenți termoindicatori - la o anumită temperatură își schimbă nuanța definitiv sau reversibil. Sunt de obicei săruri de mercur, crom, cupru, stibiu, fier care la temperatura respectivă pierd apa de cristalizare sau își schimbă compoziția și trec într-un alt produs de o altă nuanță.
 - Pigmenți sidefați - sidef din scoici, săruri de plumb și bismut cum sunt fosfatul și tiosulfatul de plumb sub formă lamelară.
 - Pigmenți luminescenți
 - fluorescenți
 - fosforescenți

2.2.3.2. Pigmenți organici

Pigmenții organici sunt produse organice insolubile în solvenți și lianți cuprinzând diferite grupe cromofore și care cuprind o gamă foarte largă de nuanțe fiind folosiți îndeosebi în cernelurile poligrafice, în emailurile

pentru mijloacele de transport (mai ales automobile), mașini și utilaje, aparatură electrocasnică, pentru care marea varietate de nuanțe este o necesitate.

Astăzi aproape nu se mai folosesc pigmenți organici naturali ca, de exemplu: carminul, purpura, sepia de origine animală sau indigoul de origine vegetală.

Pigmenții organici sunt insolubili din cauza structurii lor chimice sau insolubilizați (ex.: săruri de Ca, Ba, Fe, Zn, Mn, Ni ale coloranților acizi, săruri insolubile ale coloranților bazici).

Principalele clase de pigmenți sunt:

- *pigmenții azoici* (mono sau disazoici)
- *pigmenții policiclici* (ex.: de ftalocianină, de oxazină, chinacridonă, perilenă, perinonă etc.)
- *pigmenți de difenil și trifenilmetan*
- *de antrachinonă*.

2.2.4. PREPARATE DIN PIGMENȚI

Introducerea pigmenților în produse finite ca vopsele, emailuri, cerneluri poligrafice se face prin dispersare prin diferite utilaje ca mașini cu valțuri, cori cu bile, mori cu perle etc.

Pigmenții se livrează sub formă de pulberi. Pentru a ușura dispersarea se recurge la micronizarea lor, însă în anumite cazuri (negru de fum, albastru de fier și pigmenți organici) nici această metodă nu este suficientă.

S-au realizat pentru cazurile dificile preparate de pigmenți (paste, chipsuri, master-batch) care conțin pe lângă pigment un liant care poate fi una sau mai multe rășini sintetice, uleiuri vegetale, plastifianți.

Pastele de pigmenți se fabrică direct din paste de pigmenți așa cum rezultă ele direct de la filtrare prin procedeul denumit flushing.

Pastele flushing înlocuiesc operațiile costisitoare de uscare a pigmentului și de dispersare a lui în liant printr-o singură operație. În afară

de evidentele avantaje economice se obține și un câștig de putere de colorare și de acoperire, explicabil prin faptul că în cursul operației de uscare a pigmentilor oricât de delicat ar fi ea condusă caracteristicile originale ale pigmentului obținute la terminarea sintezei se pierd.

Singurul dezavantaj al pastelor flushing - contestat de altfel de mulți autori - că au o stabilitate redusă, ele trebuind a fi utilizate în maxim o luna de la fabricare.

Master-batch-urile sunt obținute prin procedee asemănătoare liantului fiind însă un elastomer sau un material plastic cu masă moleculară mult mai ridicată decât a rășinilor sintetice utilizate la fabricarea vopselelor.

2.3. MATERIALE DE UMLUTURĂ

Sunt substanțe insolubile care nu au nici putere de acoperire, nici putere de colorare în lianții uzuali, având indici de refracție apropiați de ai acestora.

Dacă la început materialele de umplutură au fost utilizate numai din motive economice ca înlocuitoare parțiale ale pigmentilor, astăzi sunt folosite și pentru ameliorarea unor caracteristici ale peliculelor.

Se folosesc unele materiale de umplutură pentru realizarea unei anumite reologii a vopselei, a unui anumit grad de mat a peliculei, a rezistenței la abraziune și deci a capacității de șlefuire, a rezistenței la foc și chiar la intemperii a peliculei.

Cele mai utilizate materiale de umplutură sunt:

- carbonați (cretă, calcită, dolomită etc.);
- sulfați (de bariu, de calciu);
- silicați (caolină, ardezie, talc, azbest, mică);
- oxizi și hidroxizi (de siliciu, aluminiu, magneziu).
- materiale de umplutură sintetice (carbonat de calciu precipitat, sulfat de bariu precipitat, silice precipitată sau pirogenată).

Principalele materiale de umplutură folosite în industria vopselelor sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 2.1. Materiale de umplură

Denumire	Compoziție chimică	Greutate specifică	Indice de refracție	Indicele ulei	pH	Suprafața specifică
Cretă	CaCO ₃	2,71	1,486-1,65	6-15	9	
Dolomită	CaMg(CO ₃) ₂	2,75-2,90	1,50-1,68			
Calcită	CaCO ₃ hexagonal	2,75	1,48-1,60			
Carbonat de calciu precipitat	CaCO ₃		2,65	28	9,4	
Cuarț	SiO ₂	2,65	1,547	30	7	
Diatomită	SiO ₂ ·nH ₂ O	2-2,3	1,4-1,5	140	6,5	
Silice pirogenată (Aerosil)	SiO ₂	2,20	1,45	280		50-390
Silice hidrogel (Syloid)	SiO ₂	2,10	1,46	310		270-320
Caolină	Al ₂ O ₃ · SiO ₂ ·2H ₂ O	2,58	1,56	32		
Silicoaluminat de sodiu (Zeolex)	9Na ₂ O·67 SiO ₂ ·12Al ₂ O ₃	2,1	1,51	125	7	
Talc	3MgO·4 SiO ₂ ·H ₂ O	2,7-2,8	1,54-1,59	40	9	
Azbest	3MgO·2SiO ₂ ·2H ₂ O	2,48-2,56	1,51-1,54	50-180		fibre sau măcinat
Mică	2Al ₂ O ₃ ·K ₂ O·6SiO ₂ ·3H ₂ O	2,82	1,58	55-75		
Barită	BaSO ₄	4,5	1,63	9	6-9	
Sulfat de bariu precipitat	BaSO ₄	4,3-4,5	1,63-1,65	11-20	4-10	
Alumină coloidală	Al(OH) ₃	2,38-2,42	1,57	40-55		

2.4. SOLVENȚI ȘI DILUANȚI

Solvenții pot fi definiți ca lichide volatile ce sunt folosite în fabricarea vopselelor pentru dizolvarea lianților solizi sau de viscozitate ridicată, în vederea obținerii unor soluții.

Cu o singură excepție, apa, solvenții folosiți în industria vopselelor sunt lichide organice.

Diluanții sunt definiți ca lichide organice volatile ce nu sunt capabile, singure, să dizolve lianții respectivi, dar care se adaugă soluțiilor de lianți pentru a obține o consistență și viscozitate potrivită în metoda de aplicare dorită, pentru a asigura alte proprietăți dorite cum ar fi o viteză de evaporare specifică sau un preț de cost mai redus.

Componentii volatili ai acoperirilor organice au un rol activ în umectarea substratului și în procesul de formare a peliculei, cu influențe deosebite asupra adeziunii filmului și a altor proprietăți ale acoperirilor, incluzând durabilitatea lor.

2.4.1. PROPRIETĂȚI GENERALE

Proprietățile solvenților și diluanților care sunt de importanță deosebită în industria acoperirilor organice sunt:

- puterea de solubilizare
- volatilitatea
- punctul de inflamabilitate
- temperatura de autoaprindere
- stabilitatea chimică
- culoarea
- mirosul
- toxicitatea
- coroziunea
- prețul de cost.

2.4.2. SOLVENȚI TIPICI

Din punct de vedere tehnic, solvenții și diluanții pot fi clasificați în funcție de structura lor chimică.

Cele mai importante grupe sunt:

1. Hidrocarburi

2. Alcoolii
3. Esterii
4. Glicoli eteri și esterii lor
5. Cetone
6. Nitroparafine
7. Hidrocarburi clorurate
8. Furani

Date referitoare la solvenții cei mai importanți pentru acoperirile organice sunt furnizate în tabelul 2.

2.4.2.1. Solvenți hidrocarbonați

Solvenții hidrocarbonați pot fi clasificați chimic în patru grupe principale:

1. *Alifate*, hidrocarburi saturate liniare sau ramificate
2. *Naftene*, hidrocarburi saturate ciclice cu sau fără ramificații alchilice laterale
3. *Aromate*, hidrocarburi ciclice având ca structuri inele benzenice
4. *Terpene*, hidrocarburi ciclice nesaturate cu formula generală $C_{10}H_{16}$

Tabelul 2.2. Date asupra unor solvenți organici

Denumire	Formula	Punct de fierbere, °C	Viscozitatea, cP, 20°C	Densitatea, 20°C	Punct de inflamabilitate, °C
<i>Alcoolii</i>					
Metanol	CH ₃ OH	64-65	0,59	0,79	6,5
Etanol	C ₂ H ₅ OH	77-79	1,22	0,81	14
Izopropanol	(CH ₃) ₂ CHOH	81-83	2,41	0,79	12
n-Propanol	C ₃ H ₇ OH	96-99	2,27	0,81	22
n-Butanol	C ₄ H ₉ OH	115-118	2,96	0,81	34
Amilalcool	C ₅ H ₁₁ OH	128-132	3,7	0,81	40
Ciclohexanol	C ₆ H ₁₁ OH	158-168	5,6	0,95	66
<i>Esteri</i>					
Acetat de etil	CH ₃ COOC ₂ H ₅	77	0,44	0,91	-3

n-Butil acetat	$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$	127	0,74	0,88	24
Acetat de izobutil	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	118	0,7	0,87	17
Acetat de amil	$\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	120-145	0,9	0,87- 0,88	30
Lactat de etil	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOC}_2\text{H}_5$	154	2,5	1,03	48
<i>Glicoli eteri</i>					
Etilenglicol monometileter	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	125	1,72	0,97	39
Etilenglicol monoetileter	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	135	2,05	0,93	40
Etilenglicol mono-n-butileter	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	171	6,42	0,90	60
Dietilenglicol monometileter	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	194	3,87	1,03	93
Dietilenglicol monoetileter	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	202	4,3	1,0	90
<i>Cetone</i>					
Acetonă	CH_3COCH_3	56	0,35	0,79	-17
Metiletiletetonă	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	80	0,42	0,81	-5
Metilizobutilcetonă	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	116	0,59	0,80	14
Ciclohexanonă	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CO}$	157	2,2	0,95	44
Diacetonol	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$	166	3,2	0,94	52
<i>Hidrocarburi</i>					
n-Hexani	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$				
n-Heptani	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$				
n-Octan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$				
Ciclohexan	C_6H_{12}				
Benzen	C_6H_6	80			-11
Toluen	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	110			4
Xilen	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2$	139			29

Solvenții hidrocarbonați sunt, de obicei, amestecuri de produse asemănătoare, respectivi izomeri. Punctele de fierbere cresc cu creșterea greutateii moleculare în serie.

Alcanii liniari conținând de la 5 la 6 atomi de carbon în lanțul hidrocarbonat sunt lichide la temperatura camerei.

În folosirea practică imediată a solvenților există trei proprietăți importante imediate:

1. *limita de fierbere*, care dă o idee asupra volatilității;
2. *conținutul în aromate* care are influență asupra puterii de solubilizare;

3. *punctul de inflamabilitate*, care are importanță din punct de vedere al pericolului de incendiu.

White spiritul este un termen acceptat în țările anglo-saxone și folosit și la noi pentru o fracțiune petrolieră intermediară între benzină și cherosină, care are o limită de fierbere de 150-200°C.

2.5. PLASTIFIANȚI

Termenul de *plastifiant* este folosit pentru o varietate mare de produse care adăugate polimerilor ce formează pelicule realizează o creștere a solubilității acestora. Se folosesc în acest scop trei clase principale de produse:

1. Uleiuri vegetale nesicative
2. Monomeri cu puncte de fierbere ridicate
3. Diverși polimeri

Uleiurile nesicative întrebuințate ca plastifianți sunt uleiul de ricin, de rapiță și de bumbac. Aceste uleiuri se folosesc crude sau fierte, respectiv ușor polimerizate prin încălzire la 180-200°C.

Monomerii cu puncte de fierbere ridicate cuprind un număr mare de produse care au o presiune de vapori foarte scăzută, respectiv puncte de fierbere ridicate, un preț de cost relativ scăzut și sunt stabile din punct de vedere chimic. O clasă importantă de plastifianți este formată din esteri alchilici sau arilici ai acizilor bibazici, ca de exemplu ai acizilor ftalic și sebacic.

Plastifianții polimeri sunt, în general, polimeri nesicativi, cu masă moleculară scăzută.

Caracteristici generale

În general, cu unele excepții, plastifianții trebuie să posedă următoarele proprietăți:

1. Compatibilitate cu polimerul ce formează pelicula.
2. O acțiune slabă de solubilizare a peliculei.

3. Presiune de vapori redusă și volatilitate scăzută.
4. Reacție neutră.
5. Lipsă de miros.
6. Rezistență la apă, solvenți și uleiuri.
7. Stabilitate termică.
8. Stabilitate la ultraviolete.
9. Retenția flexibilității la temperaturi scăzute.
10. Netoxic și neiritant pentru piele.
11. Rezistent la flamabilitate.
12. Rezistivitate ridicată la curentul electric.

Desigur că aceste proprietăți nu se pot găsi într-un singur plastifiant. Din acest motiv pentru o întrebuințare specifică trebuie ales un plastifiant corespunzător. În majoritatea cazurilor se folosește, de obicei, mai mult de un plastifiant, realizând un maximum de proprietăți de plastifiere.

Pentru industria acoperirilor organice plastifianții trebuie să fie solubili în solvenți organici, nu trebuie să dizolve pigmentii și trebuie să fie compatibili cu polimerii ce formează pelicule.

2.6. SUBSTANȚE AJUTĂTOARE

Substanțele ajutătoare sau auxiliare, aditivii sau adjuvanții sunt substanțe utilizate în cantități relativ reduse în lacuri, vopsele sau cerneluri pentru a obține sau îmbunătăți anumite proprietăți ale acestora sau pentru a evita unele preoprietăți nedorite.

Există aditivi pentru:

1. *fabricarea și stabilizarea produselor*, și anume:
 - substanțe care ușurează dispersarea;
 - substanțe care împiedică depunerea pigmentilor în timpul depozitării;
 - substanțe antioxidante;
 - substanțe care reglează viscozitatea produselor;
 - substanțe stabilizante (biocide, regulatoare de pH);

- substanțe care reglează rezistivitatea produsului.
2. *formarea peliculelor și anume:*
- sicativi;
 - aditivi antifloculanți;
 - aditivi pentru întindere.
3. *îmbunătățirea caracteristicilor peliculei și anume:*
- agenți matizanți;
 - agenți pentru creșterea durității;
 - agenți antistatici;
 - agenți absorbanti de ultraviolete;
 - agenți ignifugi;
 - agenți de creștere a aderenței;
 - agenți anticorozivi.

Pentru a ușura dispersarea se utilizează substanțe care scad tensiunea superficială dintre un pigment de obicei hidrofil și un liant hidrofob.

Stabilizarea unei dispersii de pigmenți într-un liant se poate face prin două mecanisme: constituirea unui strat tampon din molecule de substanță tensioactivă și lianți adsorbiți de particulele de pigment sau prin constituirea unui dublu strat electric încărcate la fel care se resping împiedicând apropierea particulelor de pigment, apropiere cauzată în primul rând de forțe van der Waals și aglomera lor care conduce la fenomene nedorite ca sedimentare, floclare, aglomerare, separare etc. Cantitatea de astfel de substanțe variază între 0,2 și 0,8% raportat la cantitatea de pigment.

Substanțele tensioactive utilizate în acest scop sunt formate dintr-o grupă hidrofobă (oleofilă, lipofilă) și din grupe hidrofile, ionizante, solubilizante.

Ele pot fi anionice sau anioactive corespunzând formulei generale $R-CO_2-Me^+$ sau $R-SO_3-Me^+$ (de exemplu: săpunurile, sulfatii dealchil, alchil sulfonații, alchilaril sulfonații); cationice (de exemplu: aminele grase - primare și sărurile lor - acetați, adipați, oleați, sărurile de amoniu cuaternare,

aminele și amidele grase etoxilate în mediu acid); neionice (acizi grași, alcoolii grași sau alchilfenolii etoxilați) și amfotere.

Pentru micșorarea *tendenței de sedimentare* a pigmentilor în vopsele este necesară, pe de o parte, o dispersare foarte bună a pigmentilor și, de asemenea, dacă este posibil, utilizarea unor lianți cu viscozitate crescută. În consecință aceleași substanțe care ușurează dispersarea pigmentilor împiedică și tendința de sedimentare a lor. La folosirea acestora este foarte importantă dozarea lor deoarece o supradoză poate reschimba caracterul pigmentului din oleofil din nou în hidrofил și astfel provoacă separarea lui.

Uneori - mai ales în vopselele de ulei sau alchidice cu uscare în aer - se folosesc și substanțe care modifică structura liantului (de ex.: stearatul de aluminiu), care îi dau o viscozitate structurală sau o tixotropie care nu împiedică aplicarea normală a vopselei.

Pentru micșorarea *tendenței de formare a peliculei* la suprafața vopselelor se folosesc *substanțe antioxidante*. Frecventă este folosirea substantelor antioxidante care fac parte din categoria fenolilor sau a oximelor. Dintre fenoli se folosesc metoxifenolul, terțbutilcatechina, hidrochinona, metilhidrochinona. Dintre oxime se folosesc metilcetoxima, ciclohexanonoxima, butiraldoxima.

Reglarea consistenței vopselelor se face, în primul rând, prin alegerea liantului, amestecului de solvenți, precum și a raportului pigment/liant.

Uneori însă nu se poate obține consistența dorită numai prin variația raportului dintre acești componenți și se utilizează aditivi care cresc sau reduc consistența vopselelor.

Substanțele utilizate curent pentru creșterea viscozității, care, de fapt, accentuează caracterul ei pseudoplastic sau chiar ajungerea în stadiul de tixotropie sunt:

- substanțe anorganice ca bioxidul de siliciu, hidroxidul sau oxidul de aluminiu, silicați ca bentonita sau cu structură lamelară sau fibroasă (caolin, azbest);

- substanțe anorganice modificate ca bentonita organofilizată, linoleatul de calciu, stearatul de aluminiu;
- substanțe organice ca derivați de celuloză, uleiuri hidrogenate, proteine;
- rășini sintetice (oligomeri sau chiar polimeri) ca rășinile poliamidice, polivinilalcol, poliacriilați și polimetacriilați, poliacrilamide etc.

Acțiunea de creștere a viscozității vopselelor este dată prin diferite mecanisme depinzând de structura substanței folosite.

Astfel, la produsele organice în cea mai mare parte macromoleculare acționează forțele intermoleculare care produc legături de hidrogen sau de tip covalent, care ușurează formarea aglomeratelor care se desfac ușor la agitare vopselei dar se refac imediat la terminarea agitării. În alte cazuri avem de a face cu solvatarea unor produse sau unor structuri din produse care conduc la îngroșarea vopselei.

De multe ori se folosesc produse sub formă de gel care este peptizat în compoziție sau produse care sunt foarte aproape de punctul de gelificare.

Aproape pentru toate aceste produse există o cantitate minimă necesară pentru a avea efect, cantitate care asigură o distanță suficientă între particulele de îngroșător pentru a avea loc formarea legăturilor de hidrogen, covalente, de tip van der Waals etc. A doua condiție este perfectă dispersare a aditivului în vopsea.

Din categoria *substanțelor stabilizante* fac parte substanțele biocide care împiedică atacarea și descompunerea vopselei de către bacterii și ciuperci. Tot aici pot fi incluse și substanțele antivegetative cu acțiune contra algelor, scoicilor etc.

Ca biocide se folosesc substanțe anorganice ca clorura de zinc, oxidul de zinc, metaboratul de sodiu, fluorurile alcaline, acidul boric, oxidul cupros, oxidul mercuric, arsenitul de cupru sau substanțe anorganico-organice ca oxidul de tributil staniu, acetat fenil mercuric, dodecil succinatul

fenil mercuric, chinoleatul de cupru precum și substanțe pur organice (pentaclorfenolatul de sodiu, paraclormetacresolul, N-metilcloracetamida, cloracetamida, tioftalimida).

Sicativii sunt combinații ale unui acid organic cu anumite metale polivalente care prezintă cel puțin două grade de oxidare. Sicativii sunt catalizatori de oxidare fără care timpul de formare a peliculei ar fi atât de lung încât nu ar fi practicabil.

Pentru a preveni *flocularea* se pot folosi aditivi ca uleiurile siliconice, substanțe îngroșătoare și mai ales substanțe tensioactive.

În principal întinderea fenomenul prin care se obține o peliculă perfect orizontală este dată de compoziția liantului, de raportul liant/pigment și de aditivii utilizați.

Dintre *agenții de întindere* se menționează în primul rând solvenții cu volatilitate mică și punct de fierbere ridicat (alcooli superiori, eteri glicolici, ciclohexanona, acetati de amidă, 2 etilhexil, izoforona), uleiurile de silicon, unii plastifianți, substanțe tensioactive cu fluor.

Ațiunea lor se bazează pe faptul că prin volatilitatea lor scăzută mențin mai mult timp suprafața stratului de vopsea aplicat la o vâscozitate mai mică și o fluiditate mai mare permițând evaporarea tuturor celorlalți solvenți, liniștirea curenților turbionari și deci așezarea normală a tuturor componentelor peliculei.

Aditivii care îmbunătățesc întinderea peliculei sunt acei care îi îmbunătățesc și luciul (uleiuri siliconice, solvenți greu volatili, acizi organici) De multe ori se cer pelicule nelucioase fie ele mate sau semimate, fie structurate (cu efecte diverse).

Cea mai simplă *metodă de matizare* utilizată de foarte mulți ani este creșterea conținutului peliculei în pigmenți și materiale de umplură peste concentrația critică în volume a pigmentului (CCPV).

Cea mai utilizată metodă folosește aditivi de matizare: silicați sau bioxid de siliciu foarte fin sau polimeri sub forma unor granule cu diametrul de ordinul micronilor.

În scopul *antistatizării* peliculelor se pot folosi aditivi ca: compuși cuaternari organici de amoniu (sulfat de tetraalchilamoniu, amoniuetil-sulfat cuaternar etoxilat), fosfați organici cu grupe acide libere (fosfat monobutilic) precum și substanțe tensioactive cationice și neionice.

Peliculele de lacuri și vopsele sunt inflamabile. Doar lianții care conțin clor în moleculă (policlor-butadienă, copolimerii de clorură de poliviniliden, cauciuc clorurat) au o inflamabilitate redusă.

Capacitatea ignifugă a peliculei poate fi crescută prin aditivi ca trioxidul de stibiu care este un pigment alb a cărei acțiune este sinergetică cu a clorului, bromului, a fosforului sau a azotului din liant.

Acțiune ignifugă asemănătoare are și hidroxidul de aluminiu. Alți aditivi se bazează pe producerea la cald a unor gaze care nu întrețin arderea (fosfatul de amoniu, polifosfatul de amoniu, perchloratul de amoniu, metilolmelamina, fluorura de viniliden, diciandiamida, uree și melamina și derivatele lor, derivații de guanidină).

Există, de asemenea, materiale de umplură care la temperatură mai ridicată produc bariere sticloase care împiedică propagarea incendiului (silicați naturali sau sintetici, borați).

O categorie importantă de agenți ignifugi sunt cei care conțin clor sau brom ca de exemplu: plastifianții clorurați (tricloretilfosfatul).

Îmbunătățirea *aderenței la suport* a lacurilor se poate realiza prin utilizarea unor materiale de umplură cu structură plată (talc), a unor substanțe tensioactive fluorurate, a unor complecși de crom - metacriilați, a unor monomeri acrilici, a rășinilor poliamidice sau poliaminoamidice.

3. INSTALAȚII DE FABRICARE

3.1. NOȚIUNI INTRODUCTIVE

Pentru dispersarea fină a unor particule solide în medii lichide se folosesc, de obicei, mori alimentate cu paste preamestecate sau predisperse. Deci este vorba de un procedeu în două faze și anume *predispersarea și dispersarea fină*.

Tehnologii mai noi permit dozarea directă a solidelor și lichidelor, fără o preamestecare sau predispersare în mori construite special și deci dispersarea fină a particulelor într-un singur procedeu, într-o singură fază. Prin *dispersare directă* se înțelege cuplarea predispersării și a dispersării fine într-un singur proces, realizat într-o moară specială. Obținerea unui amestec dintr-un material lichid și unul solid este o problemă nu numai de dispersare și amestecare, ci și o problemă de măcinare în mediu lichid, de reducere a dimensiunii particulelor de pigment. Instalațiile respective sunt denumite *mori de măcinare* sau *frecare*. Deci, în cadrul procedurii de dispersare au loc două procese: micșorarea aglomeratelor de pigment în particule elementare și umectarea care constă în eliminarea aerului și a umidității sau a altor materiale nedorite de pe suprafața particulelor de pigment și înlocuirea lor cu liant.

Primul din aceste procese, adică ruperea în particule mai mici se realizează mecanic prin aplicarea unor forțe de rupere, forțe de frecare sau forțe de impact asupra particulelor de pigment.

Putem deci spune că producția industrială a unei vopsele dintr-un pigment și un liant se realizează prin următoarele operații:

1. *preamestecarea* pigmentului sau pigmenților cu componente lichide la o pastă mai mult sau mai puțin consistentă;
2. *măcinarea*, care cuprinde dispersia finală a pigmentului în procesul de umectare, cu sau fără adaos suplimentar de component lichid;

3. *finisarea vopselei de bază*, care cuprinde *reglarea consistenței* prin adaos de liant sau solvent și *ajustarea finală a culorii* vopselei. Această operație este denumită *nuanțare*.

3.2. PRINCIPII DE PRODUCȚIE

3.2.1. PROCEDEUL ÎN DOUĂ FAZE

Pentru realizarea procesului de dispersare și măcinare este necesară o amestecare a materialului solid cu cel lichid la o consistență optimă pentru măcinare. Pentru obținerea unei paste de macinare se folosesc de obicei agitatoare rapide cu discuri danturate de tipul *dispenser* sau *dizolver* care transferă energia discurilor de agitare în zona imediată de forfecare. După terminarea procesului de predispersare, pasta obținută este aptă de a fi pompată și este trecută pentru dispersare fină și măcinare fină în *mori cu agitare mecanică*. Timpul de staționare, respectiv durata de menținere și astfel productivitatea de măcinare poate fi condusă cu ajutorul unei pompe reglabile de transport fără trepte.

În fig. 3.1. se prezintă fluxul unei instalații de dispersie fină în două faze. Atât în poziția orizontală, cât și în cea etajată se folosesc agitatoare rapide cu discuri danturate pentru preamestecare, respectiv pentru predispersare, cât și mori continue cu agitare mecanică pentru dispersie fină.

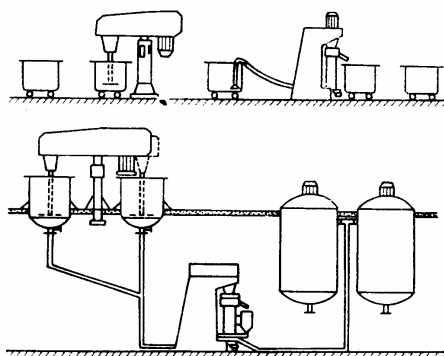


Fig.3.1. Schema fluxului unei instalații de dispersare fină cu discuri danturate/agitatoare rapide și mori cu agitare mecanică (poziționare orizontală și etajată)

3.2.2. PROCEDEUL ÎNTR-O SINGURĂ FAZĂ

Pentru *dispersarea directă* s-a pornit de la un utilaj folosit cu rezultate bune în tehnologia de frecare și anume de la moara cu agitare mecanică. Acest tip de mori au, în general, un recipient zvelt și vertical în care acționează centric un agitator mecanic cu o turație ridicată. Agitatorul mecanic are un număr de discuri de agitare pentru transmiterea energiei de mișcare supra materialului supus frecării. Ca agenți de macinare se folosesc sorturi de nisip, bile din sticlă dură sau oțel, cunoscute ca *perle de măcinare* sau alte elemente de măcinare șlefuite. Umplerea cu elemente de macinare se realizează în proporție de circa 60-80% din volumul recipientului. Materialul supus macinării trece prin moara cu agitare mecanică pe fluxul vertical al recipientului de macinare de jos în sus și în continuare printr-o sită sau ciur unde se separă de perlele de macinare. Structura interioară a morii cu agitare mecanică pentru procesul de dispersare directă este asemănătoare cu a unui transportor cu șnec. După cum se poate observa din figura 3.2., produsele ce urmează a fi dispersate se dozează direct într-un transportor cu șnec construit special.

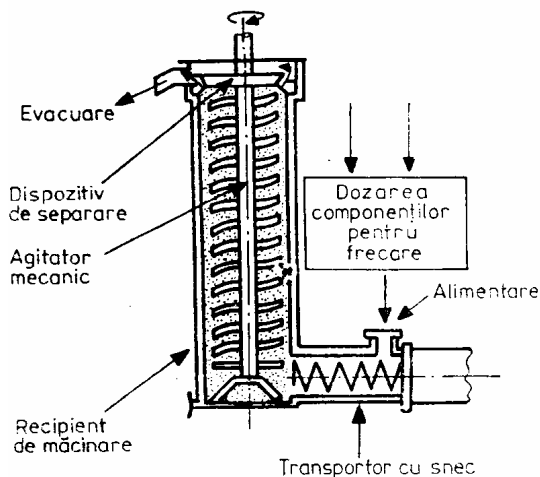


Fig.3.2. *Prezentarea schematică a unei mori cu agitare mecanică cu funcționare continuă*

În transportor se realizează o preamestecare a componen-telor respective și apoi se alimentează direct comparti-mentul de macinare, de care este legat prin intermediul unei flanșe, fără existența unui ventil sau furtun de legătură. Desigur că moara cu agitare mecanică trebuie să fie construită special pentru a putea prelucra printr-o singură trecere produsele slab predisperse la finețea finală solicitată.

Printr-o dozare sincronă a materialului solid și a celui lichid se evită în transportorul cu șnec formarea de dopuri și fiecare particulă ce se supune dispersării va fi solicitată la maximum pe traiectoria forțată. În cazul șarjelor cu un volum ridicat este posibil ca forța de forfecare necesară pentru dezmembrarea aglomeratelor să nu fie suficientă, respectiv ca circulația materialelor să fie prea scurtă. Din practică s-a constatat că operația de preamestecare este necesară numai pentru cazuri speciale, iar consumurile energetice sunt mult mai reduse în procedeul într-o singură fază.

3.2.3. FLUX CONTINUU DE FABRICAȚIE

Procedeul de ampastare într-o singură fază permite realizarea mai ușoară a unui flux continuu de fabricație. Produsele ce se supun frecării trebuie să ajungă, dozate individual, în transportorul cu șnec. În practică există instalații care funcționează în bune condiții, a căror schemă și flux de fabricație sunt prezentate în figura 3.3.

O astfel de instalație de dispersare directă și în flux continuu este formată din:

- moară cu agitare mecanică și cu transportor cu șnec;
- dispozitiv de dozare pentru materiale solide;
- dispozitiv de dozare pentru produse lichide.

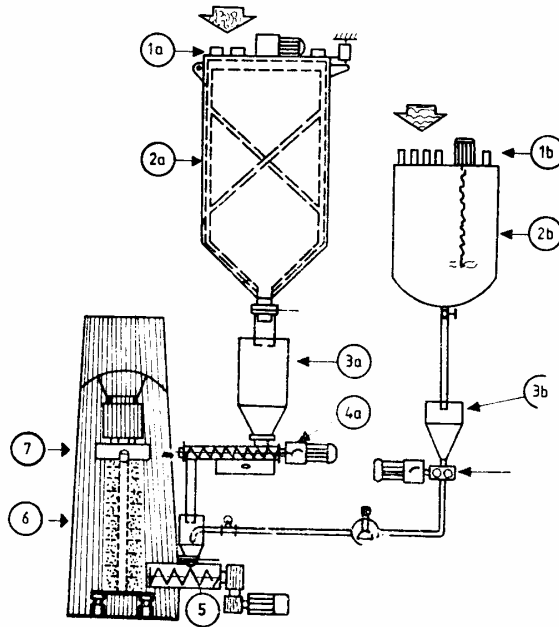


Fig.33. Dispersare directă automată cu moară de agitare mecanică continuă (dozare în două faze)

1,a - introducerea solidelor; 2, a - siloz cu agitare; 3,a - buncăr intermediar; 4,a - dispozitiv de cântărire; 1,b - introducerea lichidelor; 2,b - rezervor de amestec; 3,b - buncăr intermediar; 4,b - dispozitiv de cântărire; 5 - transportor cu șnec; 6 - moară cu agitare mecanică cu discuri și perle; 7 - separarea produsului frecat de perle prin sită sau ciur

Dintr-un siloz de amestec materialul solid este dozat, prin compartimentul de alimentare, în cantitatea corespunzătoare productivității instalației și de aici în transportorul cu șnec. Volumul silozului de lucru se calculează, de obicei, pentru o cantitate necesară unui schimb de lucru. Agitatorul aflat în silozul de amestec acționează pentru amestecarea diferitelor componente solide, astfel încât la dozarea lui să conțină părți din fiecare component în parte și totodată asigură eliminarea materialului solid din siloz. Înainte de intrarea în transportor, materialul trece printr-un sistem de cântărire pentru a se putea înregistra cantitățile de pigmenți ce pătrund în moara cu agitare mecanică.

Partea lichidă este introdusă într-un rezervor de amestec, apoi se dozează cu ajutorul unei pompe împreună cu pigmentul în transportorul cu șnec. Cantitatea de lichide introduse trebuie să corespundă cantității de material solid care intră în transportor. Rezervorul de produse lichide se proiectează, de obicei, pentru o capacitate necesară pentru un schimb de lucru și nu necesită o agitare specială pentru omogenizarea lichidelor respective. În mod analog cu alte sisteme de frecare se preferă și în cazul morilor cu agitare mecanică o concentrație mai ridicată de materiale solide, folosindu-se astfel mai bine potențialul de producție.

3.3. PREAMESTECAREA

Există un număr foarte mare de aparate și instalații pentru procesul de amestecare în industria de lacuri și vopsele, unele dintre ele fiind destinate de la bun început ca preamestecătoare, respectiv predispersoare, iar altele fiind folosite pentru a produce numai dispersia finală.

3.3.1. AMESTECĂTOARE CU PROPULSOR

Calculule teoretice și experiențele practice arată că aceste amestecătoare sunt eficiente în următoarele condiții: înălțimea stratului de vopsea trebuie să fie egală cu diametrul vasului ($H = D$), iar propulsorul trebuie să fie plasat la o înălțime egală cu o treime din înălțimea vasului.

3.3.2. AMESTECĂTOARE PLANETARE

Amestecătoarele planetare sunt instalații de agitare prevăzute cu un număr de brațe verticale. Ele pot fi coborâte în containere (ștendere) cilindrice și au posibilitatea de a se roti una față de alta, asemănător cu mișcarea planetelor în jurul soarelui, de unde le vine și numele.

3.3.3. MALAXOARE GRELE

Pastele cu viscozități ridicate sunt realizate în malaxoare grele cu brațe în formă de Z, care se rotesc cu viteze diferite. Eficiența acestui tip de

malaxor este maximă atunci când pasta are viscozitatea maximă pe care care malaxorul o poate duce și care este la conținutul maxim de pigment ce se poate atinge și la care masa devine plastică. În cazul lianților cu viscozitate ridicată se atinge o forfecare foarte mare în masă și în acest caz un malaxor de putere mare va produce cea mai bună dispersie care poate fi obținută într-un sistem.

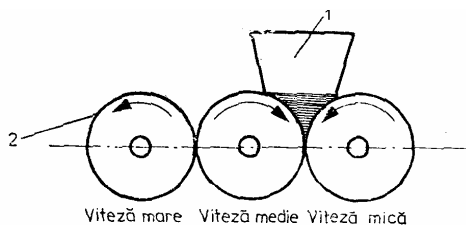
3.4. FRECAREA

Principalele utilaje folosite pentru realizarea acestei operații sunt:

3.4.1. MORI CU DISCURI ORIZONTALE.

În acest tip de moară amestecul care urmează să fie frecat este introdus printr-o pâlnie care se află amplasată deasupra a două discuri cilindrice de moară. Amestecul trece printr-un orificiu central aflat în discul superior și în continuare ajunge în spațiul existent dintre cele două pietre. Discul inferior se rotește iar suprafețele învecinate sunt prevăzute cu un sistem de canale radiale, de obicei curbate. Discurile care sunt confecționate din oțel dur pot fi plane sau cu o ușoară formă conică. Distanța dintre discuri este reglabilă, iar vopseaua este răzuită pe marginea pietrelor de un cuțit flexibil. Discurile au diametre între 150 și 450 mm, turația fiind între 100 și 3500 ture/min. Cele mai moderne mori sunt prevăzute cu apă de răcire cu debit variabil și cu posibilități de măsurare a temperaturii vopselei rezultate.

3.4.2. MORI CU VALȚURI



Reprezintă tipul de mori cel mai utilizat în frecarea vopselelor putând fi cu trei, un valț sau mai rar, cinci valțuri. În construcția acestor mori s-au folosit

Fig.3.4. Principiul morilor cu trei valțuri

diferite poziții ale valțurilor, orizontale sau în pantă. În cazul morilor cu trei valțuri vitezele lor sunt diferite, după cum se observă și în figura 3.4.

Vitezele de rotație ale celor trei valțuri sunt 35, 115 și 345 rot/min. Dimensiunile valțurilor sunt, de obicei, 25 - 40 cm diametru și 60 - 120 cm lungime. Materialul valțului este fontă turnată cu suprafața de circa 5 mm călită special, iar valțul este gol în interior pentru a putea asigura răcirea în timpul fabricării vopselei. În general, valțul central este fix, iar celelalte două sunt variabile ca poziție, fie prin mijloace mecanice, fie hidraulice.

Studiile asupra relațiilor dintre viscozitatea liantului și capacitatea morilor cu trei valțuri au scos în evidență că, dacă viscozitatea este mai mică de 25 P, capacitatea este mică, iar dacă viscozitatea este mai mare de 100 P capacitatea este mare.

3.4.3. MORI CU BILE

Morile cu bile sunt comune în multe sectoare ale industriei chimice. Ele sunt formate din recipiente cilindrice, poziționate pe lungime și prevăzute cu dispozitive care le pot roti. Acestea constau în axă, stativ și motor electric. Cilindrul este umplut parțial cu bile, de obicei din porțelan și materialul care trebuie dispersat (figura 3.5).

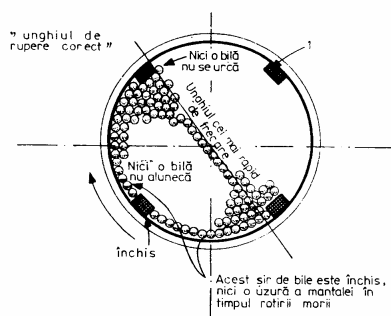


Fig.3.5. Funcționarea morii cu bile

Pe măsură ce cilindrul se rotește bilele sunt ridicate pe o parte a cilindrului și cad în cascadă pe partea cealaltă. Frecarea este realizată prin fricțiunea ce are loc între bile, între acestea și pereții cilindrului și, parțial, prin acțiunea de rupere ce are loc în timpul căderii materialului.

Morile cu bile prezintă o serie de avantaje. Ele se pot alimenta relativ ușor printr-o deschidere acoperită ermetic în timpul rotației. Nu este necesară o fază de preamestec și moara nu necesită o supraveghere în timpul funcționării, neexistând pericolul contaminării cu alte produse. Funcționarea morilor cu bile este avantajoasă în special dacă se fabrică același tip de produs pe aceeași moară, eliminându-se spălarea morii, operație care este costisitoare și consumă timp. Printre factorii care influențează eficiența morilor cu bile putem cita:

- a) viteza de rotație;
- b) mărimea, cantitatea și natura bilelor;
- c) cantitatea și consistența materialului care este supus frecării.

Prima condiție este ca *viteza de rotație* a cilindrului trebui să fie astfel aleasă încât să nu ducă bilele cu ajutorul forței centrifuge fără ca ele să cadă de pe peretele cilindrului. De asemenea, bilele nu trebuie duse atât de sus încât ele să cadă liber pe o traiectorie verticală, ci, dimpotrivă, ele trebuie să revină pe un plan înclinat. Din aceste motive s-a introdus noțiunea de *viteză critică*, aceasta fiind viteza la care forța centrifugă este suficientă pentru a duce bilele până la cel mai înalt punct al cilindrului și ea poate fi definită ca:

$$v = \frac{300}{\sqrt{r}}$$

unde v este viteza critică exprimată în rot/min, iar r este raza cilindrului. Viteza optimă găsită în practică este între 50 și 60% din viteza critică. Pentru a preveni ca bilele să se rotească numai în partea inferioară a cilindrului, în interior sunt amplasate bare orizontale, cu care se ridică bilele în mișcarea de rotire.

3.4.4. MORI CU NISIP

După cum am menționat anterior morile cu bile sunt limitate ca tehnologie datorită a doi factori: 1) viteza de rotație a morii nu poate fi crescută peste o valoare optimă și 2) nu se poate reduce dimensiunea bilelor sub o valoare limită a diametrului. Aceste dezavantaje sunt înlăturate de utilizarea așa numitor mori cu nisip. Mediul de măcinare ales în acest caz este nisipul de Ottawa, având dimensiunea de 20 - 40 Mesh și care prezintă avantajul unei suprafețe foarte mari pe unitatea de volum atunci când se compară cu morile cu bile.

Moara cu nisip poate fi considerată ca o modificare a morii cu bile, iar firma DuPont a cheltuit circa 10 ani de muncă pentru realizarea proiectului într-o instalație industrială (figura 3.6).

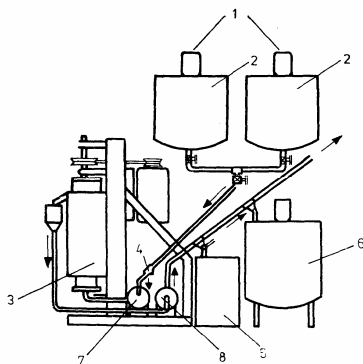


Fig.3.6. Moara cu nisip

1 - amestecătoare; 2 - tanc de preamestec; 3 - cilindrul morii; 4 - robinet; 5 - tanc; 6 - produs finit; 7 - pompă în moară; 8 - pompă de la moară.

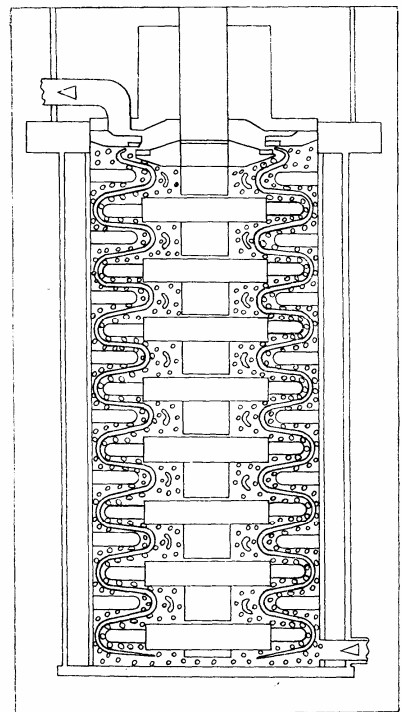
Moara cu nisip este de construcție simplă și consta dintr-un cilindru vertical, cu o axă verticală poziționată central, care se poate roti rapid cu ajutorul unui motor coaxial, aflat la partea superioară a axului. Axul este prevăzut cu un număr de discuri circulare și care permit un spațiu față de periferia peretelui cilindrului. Cilindrul este umplut cu nisip, iar vopseaua

predispersată este pompată la partea inferioară a cilindrului. Cantitatea de nisip este astfel calculată încât să fie aproximativ egală cu cantitatea de vopsea prezentă în cilindru, în orice moment al pompării. Eficiența ridicată a morii cu nisip este legată de modul cum este adus în mișcare amestecul de nisip și vopsea prin rotirea discurilor. Eficiența morii cu nisip față de alte tipuri de mori depinde de viscozitatea vopselei. Moara cu nisip nu lucrează în condiții bune dacă vopseaua are o viscozitate prea mică. Se preferă ca vopseaua să aiba proprietăți de curgere newtoniene. Dacă consistența este prea scăzută circulația este slabă, nisipul patinează și alunecă și are loc abraziunea discurilor. Moara poate fi dotată cu o manta de răcire pentru a controla temperatura de frecare a mediului interior.

Morile cu nisip se folosesc la fabricarea emailurilor de înaltă calitate pentru scopuri industriale și arhitecturale. Se pot folosi în instalații continue de fabricație, cu operații automatizate.

3.4.5. MORI CU PERLE

Variante ale morii cu nisip, denumite *mori cu perle* au fost puse la dispoziția industriei de vopsele pentru prima dată de către firma germană Drais. Această moară diferă de moara cu nisip prin aceea că folosește în locul nisipului de Ottawa perle din ceramică, sferule respective având diametrul de la 0,5 la 3 mm, alese în funcție de tipul de vopsea ce se fabrică. Ca variantă îmbunătățită a acestei morii cu perle s-a impus *sistemul John*, la care spațiul în



care are loc dispersarea este format dintr-un cilindru tubular, iar spațiul dintre cilindru și agitatorul de dispersie rămâne constant pe parcursul fluxului de trecere a pastei în fiecare zona a cilindrului realizându-se aceeași acțiune de macinare și dispersare (fig. 3.7).

Odată cu modificarea volumului morii prin crearea unei zone tubulare a apărut necesitatea de a realiza o răcire și în mijlocul morii, chiar prin intermediul axului central (figura 3.8).

Suprafața răcită suplimentar permite un control foarte eficient a temperaturii în zona de dispersie finală. La partea superioară a cilindrului perlele sunt reținute printr-o placă perforată prin electroeroziune, trecând numai pasta fin dispersată. Aceste tipuri de mori permit o dispersie înaintată a pastelor ce prezintă o curgere grea și se folosesc, de obicei, pentru paste cu vâscozitate ridicată și susceptibile la temperatură ridicată ca, de exemplu, paste pentru cerneluri poligrafice sau paste de rășini sintetice.

Pentru dispersii foarte înaintate au apărut mori cu o tehnologie îmbunătățită, care permit obținerea unor particule dispersate de 0,3 mm. Pentru intensificarea acțiunii microperlelor s-a introdus un agitator cu țepi, răcit în interior care poate dispersa medii înalt abrazive, cu vâscozitate foarte ridicată și care sunt influențate negativ de temperaturi ridicate. Pentru emailuri și grunduri de calitate se folosesc și agitatoare cu inele excentrice, a căror productivitate este mult îmbunătățită față de morile clasice.

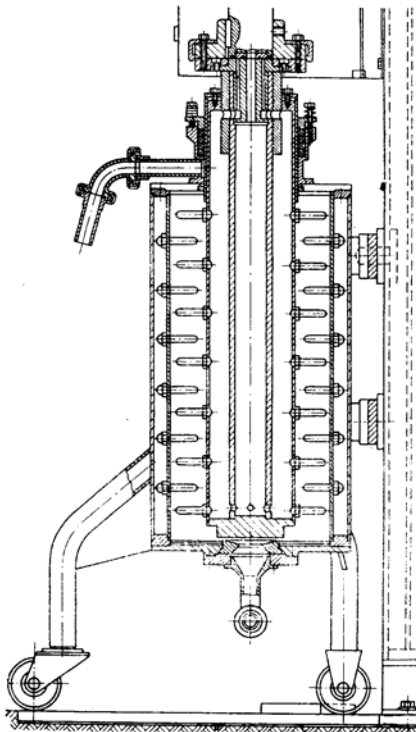


Fig.3.8. Moară cu perle cu sistem dublu de răcire

3.4.6. MORI ATTRITOR

Morile de tip *Attritor* sunt tot o dezvoltare a morilor cu bile și constau dintr-un vas cilindric, de obicei din oțel inoxidabil, în care vopseaua

împreună cu bilele sunt amestecate cu un agitator special (fig. 3.9).

Bilele sunt din porțelan sau silex cu un diametru variind de la 9,5 la 12 mm.

În timp ce bilele sunt amestecate cu vopseaua, aceasta este scosă la partea inferioară a vasului și recirculată printr-o conductă la partea superioară, cu

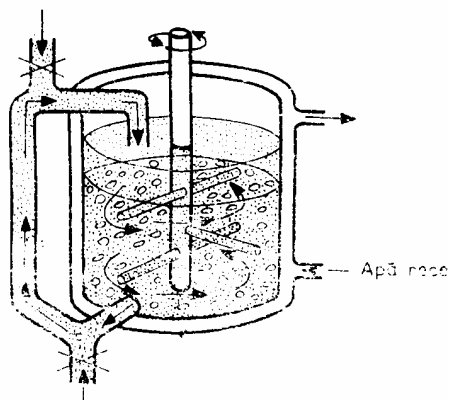


Fig.3.9. Moară Attritor

ajutorul unei pompe. Mara de tip *Attritor* poate prelucra paste de viscozitate ridicată și se

folosește, uzual, pentru paste cu un conținut ridicat de pigment.

3.4.7. DISPERSOARE

Primele tipuri ale acestor amestecătoare au fost realizate de Morehouse-Cowless în SUA. Cowless a descoperit că o amestecare și o dispersare propriu-zisă poate fi realizată prin folosirea unui rotor special, cu o viteză de rotație ridicată. Rotorul este confecționat având la periferie lame mici care alternează în sus sau în jos, cu unghiuri de înclinare diferite (figura 3.10). La o viteză mare de rotație se induce o curgere extrem de turbulentă și, în imediata apropiere a rotorului, apare un grad de cavitație.

Instalația funcționează în următoarele condiții:

- viteza periferică a rotorului nu poate fi mai mică de 20 m/s;
- diametrul rotorului d trebuie să fie egal cu o treime din diametrul vasului;
- cantitatea șarjei trebuie să fie astfel aleasă încât să nu fie mai înaltă decât $2d$ și mai mică decât $d/2$;

- colțurile vasului trebuie rotunjite.

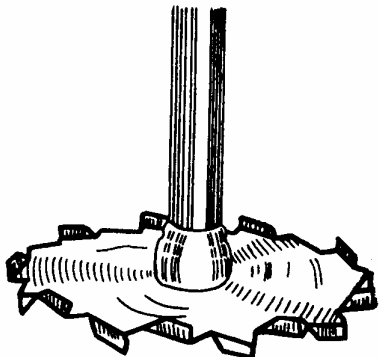


Fig. 3.10. Rotor Cowless

Forțele care apar în acest tip de dispersoare nu sunt suficiente să rupă aglomeratele dure ale pigmentului și din acest motiv se folosesc în special la dispersia pigmentilor micronizați. Avantajul acestor instalații este faptul că se pot obține vopsele într-un singur vas. Compoziția optimă se poate determina prin metoda punctului de

curgere asemănătoare cu cea aplicată la morile cu bile.

3.5. NUANȚAREA

Nuanțarea este partea din procesul de producție în care vopseaua dispersată și diluată la viscozitatea prescrisă trebuie adusă la culoarea stabilită de norma respectivă. Pasta de bază obținută după dispersarea finală este de multe ori diferită față de culoarea corectă, datorită mai multor cauze. Cazul cel mai important este cel al culorilor pastel care se fabrică întotdeauna pornind de la o pastă albă, care apoi se nuanțează cu pastă colorată. Alt caz este al unei culori de intensitate puternică, care în timpul procesului de dispersare poate devia față de culoarea prescrisă și necesită ca atare o nuanțare pentru a se ajunge la tonalitatea cerută.

Mai demult nuanțarea era realizată aproape exclusiv prin metoda încercărilor și a erorii de către operatori specializați, procesul de nuanțare fiind, de multe ori, o gătuire în fluxul de producție.

Mai recent, pe baza teoriei lui Munk-Rubelka s-a trecut la nuanțare cu ajutorul coeficienților de difuziune și absorbție S și K care caracterizează proprietățile optice ale pigmentului la o anumită lungime de undă. Se pot folosi astfel de date pentru a prezice culoarea unui amestec de pigmenți.

Duncan a arătat ca acești pigmenți se pot adăuna în cazul amestecurilor de pigmenți și deci problema se simplifică. S-au elaborat ecuații care introduse în programe de calculator permit simplificarea muncii de nuanțare și asigură dozarea pastelor cu o precizie de 1 g la 1000 kg șarjă.

4. METODE DE ÎNCERCARE ȘI CONTROL

Un material acoperitor reprezintă, după cum s-a văzut, un ansamblu complex a cărui caracterizare este dificilă; descrierea tuturor proprietăților sale trebuie să ia în considerare atât aspectele de comportament **înainte și după** aplicarea pe suport. Analizele obișnuite pot determina cu greu calitatea unei vopsele, valoarea ei de întrebuințare. De aceea s-au dezvoltat metode specifice.

Uzual se folosesc metode de determinare pentru:

- *proprietăți fizice* (greutate specifică, viscozitate, consistență, finețe, aspect, indice de ulei etc.);
- *proprietăți mecanice ale peliculelor* (duritate, rezistență la abraziune, adeziune, flexibilitate, alungire etc.);
- *proprietăți chimice ale peliculelor* (durată de uscare, rezistență la apă, produse chimice, agenți biologici, foc);
- *teste accelerate*.

4.1. DETERMINAREA PROPRIETĂȚILOR OPTICE

4.1.1. LUCIUL

Conform unei definiții luciul este proprietatea direcțional selectivă de reflexie care produce gradul în care poate fi văzută ca suprapusă pe o suprafață lumina reflectată sau imaginea unui obiect.

Luciul se măsoară, de obicei, prin cantitatea de lumină incidentă reflectată, cu ajutorul goniofotometrelor sau a glossmetrelor prevăzute cu celule fotoelectrice. Luciul se determină la unghiuri de incidență fixe (reflexie

reglată) de obicei 45° și 60° dar și la alte valori (de exemplu 20° sau 85°). Unghiul este măsurat față de perpendiculara pe peliculă.

Alegerea unghiului de incidență depinde de scopul urmărit, astfel:

- unghiul de 85° este ales pentru evaluarea peliculelor cu luciu scăzut (care au sub 30% la unghiul de 60°);
- unghiul de 60° este ales pentru o evaluare generală a luciului, pentru compararea peliculelor cu luciu mediu spre ridicat și pentru determinarea unghiului cel mai potrivit pentru măsură;
- unghiul de 20° este ales pentru diferențierea peliculelor cu luciu foarte ridicat ca de exemplu emailurile auto.

Luciul se poate exprima prin procentul de lumină reflectată sau prin contrastul dintre lumina reflectată și cea reflectată difuz. Acest al doilea mod arată relația dintre luciul dat de reflexie, factorul de reflectanță și aspect. El explică de ce un obiect negru apare mai lucios decât unul alb care are același grad de luciu determinat cu glossmetrul. La obiectul negru cantitatea de lumină reflectată nu este micșorată de reflexia difuză din jurul locului de măsurare.

4.1.2. MĂSURAREA CULORII

Culoarea peliculei depinde nu numai de reflecția spectrală a acesteia ci și de natura luminii în care este observată pelicula și sensibilitatea spectrală a ochiului celui ce o privește.

Pentru a standardiza operațiile de evaluare a culorii CIE (Comisia Internațională a Iluminării) a stabilit în 1931 trei iluminări standard (A = lampă obișnuită cu wolfram, B și C aceeași utilizând anumite filtre dintre care C este lipsit complet de raze ultraviolete). În 1963 CIE a adoptat surse de iluminare standard notate cu D urmată de două cifre care sunt corelate cu temperatura culorii respective. Temperatura culorii este o măsură subiectivă a cromaticității. Ea este exprimată în grade Kelvin și reprezintă temperatura la care o sursă încălzită emite raze de o anumită nuanță.

Iluminarea standard A are o temperatură 2854 K, B are 4870 K, iar C are 6750 K.

O pelicula de vopsea având o anumită nuanță poate fi obținută prin amestecarea mai multor pigmenți diferiți. Două amestecuri diferite pot da o anumită nuanță identică sub o anumită iluminare. Acest fenomen se numește *metamerism*. Cel mai adesea controlul conformității culorii cu ochiul se face comparând pelicula etalon cu cea testată sub trei iluminări (lumina de zi, lumina de lampă cu vapori de mercur, lumina de lampa cu neon).

4.1.3. PUTEREA DE ACOPERIRE

Puterea de acoperire este proprietatea unei vopsele de a acoperi complet orice suport pe care este aplicată. Ea se exprimă, de obicei, în kg/m^2 , m^2/kg iar uneori, mai puțin exact, prin numărul de straturi de vopsea necesare pentru acoperirea unei anumite suprafețe. Aplicarea se face pe suprafețe vopsite în alb și negru (tablă de șah, cartele cu diferite desene geometrice) sau gri și negru. Se consideră că acoperirea este completă când diferența de reflectanță între vopseaua aplicată pe alb și pe negru este sub 0,02 (raport de contrast) care este limita de perceptibilitate normală a ochiului.

Puterea de acoperire este datorată unui complex de factori cum sunt capacitatea de absorbție a luminii de către pigment și liant, capacitatea de împrăștiere (difuzare) a luminii de către pigment, mărimea particulelor de pigment și modul de dispersare în liant.

Pentru pigmenții albi importantă este diferența de indice de refracție între pigment și liant.

Inițial puterea de acoperire se determina prin vopsirea pe un geam subțire pe dosul caruia erau aplicate două dungi (alb, negru și gri, negru) sau trei dungi (miniu, alb, negru) sau care era aplicată pe un carton vopsit sub formă de tablă de șah. Observarea se făcea vizual și, prin cântărire, se determina cantitatea de vopsea aplicată (cu pensula sau prin pulverizare).

Mai modern, se folosesc cartoane vopsite în alb și negru cu diferite desene (cartoane Morest) pe care se aplică vopseaua în degradeu până nu se mai observă un contrast între dunga neagră și cea albă sau gri (cu ochiul liber sau cu un aparat). Se măsoară grosimea peliculei în acest punct. Criptometrul Pfund este un aparat care determina puterea de acoperire absolută. El este format dintr-o sticlă neagră cu suprafață mată (A) având la mijloc un șanț transversal (2 mm adâncime, 1 cm lățime). Începând de la extremitatea stângă a șanțului se află o scală milimetrică imprimată pe sticlă. Se folosește și o altă placă de sticlă transparentă (C) a cărei suprafață inferioară este mată. La capătul ei se găsește un umăr de metal (D) sudat.

Între cele două plăci A și C se introduce vopseaua și se deplasează spre stânga până linia de demarcație devine invizibilă. Se citește diviziunea la care a ajuns scala C și din raportul dintre distanță și înălțimea lui D se calculează puterea de acoperire.

4.1.4. PUTEREA DE COLORARE

Puterea de colorare este capacitatea unui pigment de a colora o vopsea standard sau un alt pigment. Când este vorba de un pigment alb se mai numește și putere de decolorare.

Factorii care influențează puterea de colorare a unui pigment sunt indicele de refracție a pigmentului, mărimea particulelor sale, gradul de dispersare al pigmentului în liant dar și capacitatea de absorbție a luminii proprie pigmentului colorat respectiv.

Determinarea puterii de colorare se face prin amestecarea îngrijită a pigmentului în cauză fie cu oxid de zinc sau bioxid de titan (în cazul pigmentilor colorațiilor colorați și a celor negri) fie cu negru de fum sau albastru ultramarin în cazul pigmentilor albi. Pigmenții pot fi amestecați sub formă de pulbere după care sunt dispersați în lianți sau amestecați sub forma unor paste monopigment în liant ceea ce este preferabil.

Amestecarea pigmentului cu liantul se poate face cu spatula, cu moară automată (cu două discuri de sticlă), cu mașina de frecat de laborator

cu trei valțuri, cu mori de tip Red Devil. Important este a avea o amestecare constantă ca forță, viteză și durată, măsurabilă și repetabilă.

Compararea mostrei cu etalonul se face prin aplicarea unei cantități din cele două paste alături, pe o sticlă, hârtie cretată, tablă etc. cu o spatulă lată sau un dispozitiv de tip Venuto, care se întind astfel încât să se obțină o lățime de 2 - 5 cm, cele două urme trebuind a fi alăturate fără însă a se acoperi. Se repetă proba cu cantități diferite de amestec a celor doi pigmenti până se ajunge exact la nuanța etalonului și se calculează puterea de colorare din cantitățile utilizate în mostră și în etalon.

4.2. PROPRIETĂȚI FIZICE

4.2.1. GREUTATE SPECIFICĂ, DENSITATE

Este o valoare importantă în industria de vopsele unde majoritatea materiilor prime sunt cumpărate în greutate, cântărite la fabricație însă unde produsele finite au rațiuni volumetrice de utilizare și foarte frecvent sunt vândute în volume.

Densitatea este cantitatea de material existentă în unitatea de volum (g/ml) iar greutatea specifică este raportul densității cu apa (pentru lichide și solide). Această determinare dă indicații asupra omogenității și purității lacului.

Greutatea specifică a lichidelor se determină cu picnometrul, balanța Mohr-Westphall sau cu densimetrul, iar a materialelor solide (de exemplu pigmentii) cu picnometrul sau prin centrifugare

Uneori se mai determină și greutatea specifică aparentă a solidelor de tip granule sau pulbere în stare tasată sau netasată, necesară pentru dimensionarea aparatelor de predispersare.

4.2.2. VISCOZITATE, CONSISTENȚĂ

Măsurarea viscozității și a consistenței se face prin numeroase metode. Printre cele mai utilizate sunt:

- viscozimetre cu capilară;

- viscozimetre cu orificiu de curgere;
- viscozimetre rotative;
- viscozimetre cu bilă;
- viscozimetre cu bula de aer;
- viscozimetre specifice.

Viscozimetrul cu capilară se bazează pe ecuația lui Poiseuille corectată:

$$\eta = \frac{\pi p R^4 t}{8VL} - \frac{QV}{8\pi Lt}$$

în care η este viscozitatea absolută, p - diferența de presiune, R - raza capilarei (cm), t - timpul, L - lungimea capilarei (cm), V - volumul de lichid (ml), Q - densitatea lichidului. Din această categorie fac parte și plastometrele (tip BINGHAM-GREEN) care sunt utilizate pentru lichide cu viscozități mari.

Viscozimetrele cu orificiu de curgere sunt mult folosite la determinări rapide din industrie, în diverse etape de producție. Dintre acestea pot fi amintite cupele viscozimetrice (ISO, DIN, FORD, ASTM, ZAHN, GOST) respectiv cele folosite în industria petrolieră de tip ENGLER, REDWOOD, SEYBOLT.

Determinarea viscozității cu cupa DIN. Metoda constă în determinarea timpului exprimat în secunde, în care o cantitate de 100 ml de produs se scurge din cupă printr-un orificiu de dimensiuni stabilite în funcție de materialul analizat.

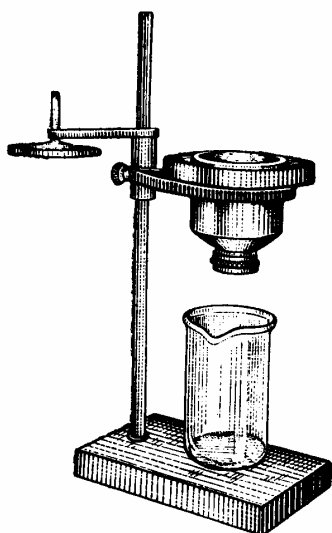
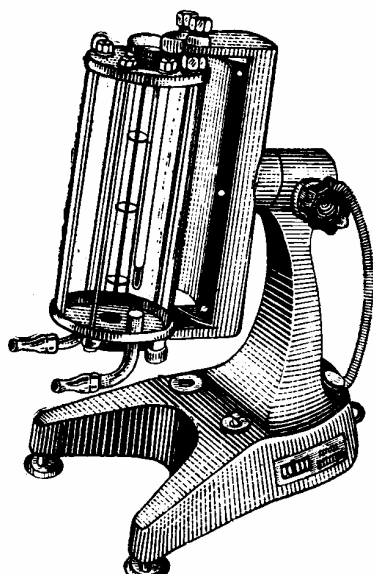


Fig.4.1. Cupa viscozimetrică DIN

Aparatul (figura 1) se compune dintr-o cupă de 100 ± 1 ml care are în centru un orificiu la care se pot atașa duze de diferite diametre (2, 3, 4, 5, 6, 8 mm). Se notează timpul în care se scurge produsul din cupa plină până la întreruperea firului produsului care curge. Determinarea se face la 20°C .

Viscozimetrele cu bilă se folosesc pentru soluții de rășini. Dintre acestea cel mai cunoscut este viscozimetrul HÖPPLER (figura 4.2.).



*Fig.4.2. Viscozimetrul
HÖPPLER*

Cu viscozimetrul HÖPPLER se determină viscozitatea cinematică a fluidului, care este raportul dintre viscozitatea dinamică și densitatea sa. Principiul de masurare se bazează pe determinarea vitezei de cădere a unei bile între două repere, într-un tub înclinat.

Viscozimetrele cu bula de aer sunt folosite pentru fluide cu comportare aproape newtoniană și constau din eprubete etalon (scara de viscozitate Gardner-Holt) capabile să măsoare viscozități de la 0,005 Stokes la circa 1100 Stokes) în care se introduce produsul de testat și se compară viteza de ridicare a bulei de aer.

Viscozimetrele rotative sunt specifice vopselelor și cu ajutorul lor se determină *proprietățile reologice* ale acestor materiale. Ele folosesc diverse corpuri de rotire și statoare și lucrează la diferite viteze de forfecare. Cele mai utilizate sunt viscozimetrele BROOKFIELD, STORMER, ROTOVISKO, CONE and PLATE, BRABENDER. Cu ele se poate studia și tixotropia și se pot face studii reologice complete.

Alte viscozimetre speciale utilizate în sectorul de vopsele mai sunt mobilometrul (măsoară viteza de coborâre a unui piston într-un cilindru umplut cu materialul de testat, sub acțiunea unei greutate), viscozimetrul LARAY pentru cerneluri (care măsoară viteza de coborâre a unei bare rotunde de oțel printr-un inel plin cu cerneală) flowmetrele.

4.2.3. Finețea. Gradul de dispersare

Determinarea fineței particulelor de pigment și a vopselelor pulbere (finețe medie, distribuția particulelor în funcție de diametru), a mării particulelor de emulsie, a fineței sau a gradului de dispersare a vopselelor și emailurilor este deosebit de importantă.

Metodele de determinare pot fi examinarea la microscopul optic (0,2 - 100 μm), la microscopul electronic, prin sitare, prin sedimentare (gravitațional, centrifugal, ultracentrifugal), prin metode fotometrice (turbidimetrie).

Examinarea cu microscopul se aplică atât pigmentilor cât și vopselelor și se face prin citire directă sau numărare folosind eventuale scale gradate.

Sitarea este o operație care durează mult, ea putând fi mai mult sau mai puțin mecanizată. Ea poate clasifica pigmentul în porții cu diferite mării ale particulelor sau poate stabili cantitatea de pigment mai mare decât o anumită dimensiune (determinarea reziduiului pe sită).

Balanțele de sedimentare (de exemplu de tip MARTIN) permit măsurarea modului în care o dispersie omogenă de pigment într-un lichid se sedimentează sub acțiunea forței gravitaționale sau centrifugale.

Aparatul COULTER-COUNTER este bazat pe faptul că în momentul în care o particulă este suspendată într-un lichid conductibil electric schimbă rezistența dintre cei doi electrozi. Trecând particulele dintr-o suspensie printr-un orificiu de o anumită dimensiune ele pot fi măsurate. Cu acest aparat se determină distribuția mărimii particulelor unei vopsele pulbere.

Cea mai utilizată metodă pentru determinarea gradului de dispersie a unei vopsele este cea a *grindometrelor*. Acesta este un aparat extrem de simplu (și precis) și constă dintr-o prismă paralelipipedică din oțel aliat care are trasat un plan înclinat (șanț oblic), greu vizibil cu ochiul liber și care pleacă de la 0 (nivel egal cu părțile laterale sau pereții șanțului) și ajunge la o adâncime maximă de 50 sau chiar 100 μm .

Se aplică (introduce) vopseaua în aparat și se nivelează cu o lamă cu cant perfect rectiliniu prin radere; în locul unde apar *ridicături* se citește imediat nivelul mediu al dimensiunii la care s-au adus particulele prin (după) dispersare (frecare). Grindometrele sunt gradate cel mai adesea în microni, dar pot avea și alte gradații (de exemplu în mili - miimi de țoli).

4.3. PROPRIETĂȚI MECANICE ALE PELICULELOR

4.3.1. DIAGRAMA TENSIUNE-DEFORMARE

Determinările spectrelor mecanice ale peliculelor sunt procese complicate și necesită echipamente speciale. Pentru examinări de rutină a proprietăților mecanice s-au introdus metode mult mai rapide. Dintre acestea cele mai folosite sunt diagramele tensiune-deformare. Astfel de diagrame se obțin prin folosirea aparatelor ce determină rezistența la rupere în care se introduc probe de pelicule libere. Aparatul înregistrează fie deformarea peliculei sub o creștere constantă a tensiunii, sau tensiunea ce apare pe măsura ce pelicula este extinsă la viteză constantă. (fig.4.3).

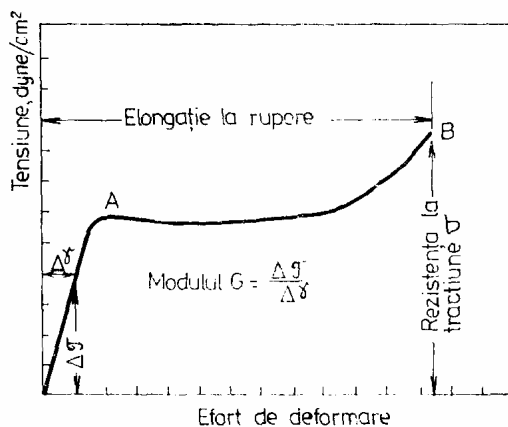


Fig.4.3. Curba tensiune deformare pentru pelicule

Din diagrama prezentată se constată că la nivele scăzute ale tensiunii există o relație liniară între tensiune și deformare, iar modulul G nu depinde de deformare. Pe măsură ce tensiunea și, în mod corespunzător, deformarea sunt crescute se atinge un punct în care modulul depinde de deformare. La nivele crescute ale tensiunii au loc schimbări ireversibile în peliculă, rezultând ruperea fizică a acesteia. Deci, la nivele inferioare ale tensiunii există o relație liniară între tensiune și deformare, apoi se atinge un punct la care pelicula cedează fără nici o creștere a tensiunii (punctul A). La nivele superioare, pelicula se rupe (punctul B). Alungirea la rupere și tensiunea la rupere sunt proprietăți importante ale peliculelor.

4.3.2. PREGĂTIREA PELICULELOR PENTRU ÎNCERCĂRI

Pentru a obține pelicule suficient de uniforme ca grosime și proprietăți se folosesc pistoale automate de stropire la care se controlează grosimea peliculei prin viteza de deplasare a pistolului în fața plăcii care se vopsește. Aceste pistoale dau rezultate reproductibile de lucru (distanță, presiune etc.) fiind perfect constante și ușor de reglat.

O a doua metodă este cea a trăgătoarelor de diferite forme. Trăgătoarele au o fantă de o anumită dimensiune (aceea a filmului ud pe

care dorim să îl obținem). Pentru dimensiunile standard dorite există câte un trăgător sau acesta are mai multe laturi (2-4) cu diferite dimensiuni. Vopseaua se introduce în interiorul trăgătorului care este mișcat pe placa ce urmează a fi vopsită, în mod cât mai uniform.

Peliclele se pot obține și prin turmare pe plăci iar lme detașabile se obțin prin aplicare pe o suprafață de mercur, de aluminiu sau polietilenă.

4.3.3. DURATA DE USCARE

Este o determinare foarte subiectivă și încă mult controversată. Există mai multe stadii de uscare a unei pelicule, iar în funcție de liant și tipul de vopsea mai multe tipuri de uscare: la atingere, la praf, la apăsare (uscare superficială), completă, în adâncime (pentru a putea fi manipulat), pentru a putea fi revopsit etc.

În afară de metoda organoleptică (apăsarea cu degetul și zgărierea cu unghia) care la persoane experimentate este suficient de corectă, există metode standardizate atât la noi în țară cât și în lume (ASTM, DIN, ISO) care utilizează hârtii sau pulberi (nisip, oxid de fier, bile de sticlă) peste care se așează o greutate și după un anumit timp se observă ce urme a lasat pe peliculă.

Durata de uscare este foarte puternic influențată de mediul în care ea este urmărită (temperatură, umiditate relativă, lumină, circulația aerului) influența acestor factori fiind, de multe ori, mai importantă decât a metodei utilizate.

S-a încercat obiectivizarea acestei determinări prin realizarea de aparate ca sicametru LARAY, aparatul GARDNER (Drying Time Recorder), aparatul ERICHSEN care utilizează fie zgârieturi cu un ac, fie cu alte tipuri de scule și examinarea urmelor pe care acestea le lasă pe peliculă în timpul uscării.

4.3.4. MĂSURAREA GROSIMII PELICULEI

Deoarece grosimea peliculei influențează direct atât durata ei de viață, de protecție, cât și proprietățile mecanice și chimice este important a fi măsurată atât în stare umedă cât și după uscare.

Grosimea peliculei umede (a filmului) se masoară cu ajutorul unor aparate cu dinți, ace sau șanțuri de diferite marimi care sunt aplicate pe film și se observă care este primul dinte sau șanț neatins de vopsea și ultimul atins de vopsea. Grosimea peliculei uscate se poate determina destructiv sau nedestructiv. Cel mai cunoscut aparat destructiv este cel cu ac mobil și cadru, micrometru cu diviziuni de 1/1000 mm, în care două din picioarele acestui cadru se sprijină pe peliculă, acul intrând cu ușurință într-un spațiu în care pelicula a fost îndepărtată; prin deplasarea acestui ac în raport cu celelalte două, se citește valoarea grosimii.

Aparatele nedestructive *elcometrele* se bazează pe folosirea unui flux magnetic sau pe măsurarea influenței stratului metalic asupra inductanței (sau a altor caracteristici electrice) ale peliculei. Aparatele de acest tip dau rezultate foarte bune (exactitatea de măsurare este $\pm 5\%$) și deși trebuiesc reglate din când în când sunt absolut necesare la verificarea vopsirilor pe utilaje de dimensiuni mari.

4.3.5. DURITATEA

Unei pelicule de vopsea i se cere, printre altele, să-și mențină forma și să nu fie deformată sau distrusă ca urmare a acțiunii unor forțe externe. Această proprietate este măsurată indirect prin metode fizico-mecanice convenționale: duritate, flexibilitate, rezistență la șoc.

Denumirea de duritate este foarte răspândită dar neclară ca și conținut științific (în ceea ce privește peliculele de vopsea) și depinde de mulți factori nelegați de vopseaua propriu-zisă (temperatura la care se face determinarea, suportul pe care este aplicată vopseaua, grosimea peliculei). În principiu duritatea unei pelicule ar reprezenta rezistența pe care o opune

la zgâriere, valoarea durității fiind reprezentată de greutate minimă (în grame) necesară pentru a perfora o peliculă cu grosimea de 1 mm.

S-au elaborat trei metode de evaluare a durității care se bazează pe o interpretare distinctă a acesteia și anume prin rezistența pe care o opune pelicula la: (a) zgâriere (scratch), (b) apăsare (indentation), (c) apăsare și balansare (pendulum).

Duritatea prin apăsare este o măsură a rezistenței peliculei când este deformată de un corp apăsat pe ea și reprezintă conceptul cel mai valabil din punct de vedere teoretic. Ea este legată de rigiditatea materialului sau, mai degrabă, de modulul său de elasticitate.

În afară de vechea metodă de apăsare cu unghie se folosesc actualmente aparate ca: PFUND Indentor, KNOOP, WALLACE, BUCHHOLZ, INOUE, TUKON. De exemplu, după Knoop se folosește relația:

$$\text{KNOOP} = \frac{G}{A} = \frac{G}{7,028 \cdot 10^{-2} \cdot L} \quad [\text{kg/mm}^2]$$

unde G = greutatea aplicată, A = suprafața pe care se aplică = L², L = latura suprafeței.

Apăsarea se realizează cu corpuri de diferite forme (conică, sferică, romboedrică) și din diferite materiale (cuarț, diamant, safir etc.), la nivele progresive de încărcare a peliculei. Se măsoară greutatea necesară pentru a trasa o urmă de un anumit diametru (lățime).

Duritatea prin zgâriere se determină cu aparate tip CLEMEB, TABER, DUPONT, dar, mai ales, ușor reproductibil și suficient de conform cu realitatea, prin zgâriere cu o serie de creioane având duritatea de la 6B (cel mai moale) la 9H (cel mai dur). zgârierea se face cu creionul ascuțit dar ros pe o hârtie abrazivă, aplecat la 45°, apăsat controlat (cu o anumită greutate).

Duritatea determinată cu pendul de tip PERSOZ, KÖNIG sau cu balansierul SWARD este curent utilizată în industrie.

Cu aceste aparate se masoară timpul în care oscilațiile unui pendul (sau balansier) sunt amortizate atunci când reazimele pendulului (2 bile de oțel sau corpul balansierului) se mișcă pe suprafața peliculei. Greutatea folosită la pendulul PERSOZ este de 500 g, iar a pendulului KÖNIG este de 200 g.

4.3.6. REZISTENȚA LA ABRAZIUNE

Reprezintă proprietatea peliculei de a rezista la acțiunea abrazivă a agenților mecanici exteriori.

Această caracteristică este strâns legată de alte proprietăți ale peliculei cum ar fi duritatea, modulul de elasticitate, rezistența la întindere. Ea reprezintă capacitatea unei pelicule de a rezista la acțiuni mecanice ca eroziunea, frecarea, care tind să desprindă (să roadă) materialul de pe suprafața peliculei acoperitoare. Aspectul reliefat de acest test este deosebit de important în cazul vopselelor folosite la marcarea rutieră, pentru parchet, automobile, avioane, ziduri etc.

Determinarea se face prin mai multe principii de evaluare (considerare) a acestei acțiuni asupra suprafeței peliculei: (a) prin căderea unui abraziv; (b) suflarea unui abraziv; (c) rotirea sau mișcarea de dute-vino a unui disc; (d) eroziunea apei.

Cele mai utilizate metode sunt:

- aparatul GARDNER în care se produce erodarea peliculei cu ajutorul nisipului prin cădere liberă de la o distanță de 25,4 mm pe placa acoperită cu material pelicologen înclinată la 45°, până se desprinde o suprafață cu diametrul de 4 mm din pelicula supusă încercării; rezistența la frecare se calculează cu formula

$$F = \frac{g_1 - g_2}{g_p}, \text{ în care } g_p = \text{grosimea peliculei } (\mu\text{m}), g_1 =$$

greutatea probei înainte de frecare, g_2 = greutatea probei după frecare;

- GRAVELOMETER, unde se suflă pietricele sau piulițe de șurub peste peliculă;
- BELL cu disc rotativ;
- TABER în care discul cu pelicula se rotește trecând pe sub două roți cu abraziv.

Testele de rezistență la abraziune pot fi efectuate uscat sau în mediu umed.

4.3.7. ADERENȚA

Aderența unei pelicule la suport reprezintă proprietatea stratului de material acoperitor aplicat pe un suport de a se lipi de acesta și se exprima prin forța minimă necesară pentru a desprinde pelicula de pe suport.

Această proprietate este deosebit de importantă și este influențată de gradul de udare al suprafeței de către substanța acoperitoare, de absorbția acesteia pe substrat precum și de forțele de interacțiune dintre peliculă și suport.

Inițial determinarile se realizau cu aparatul ROSSMANN care folosea lama unui cuțit apăsător cu o anumită greutate pentru a determina desprinderea peliculei de pe suportul care era deplasat în sens contrar pentru a se realiza efectul de *decojire*.

Astăzi se folosește acțiunea combinată de zgâriere și desprindere prin *metoda grilei* cu sau fără bandă adezivă.

Astfel, la o temperatură de $20 \pm 1^\circ\text{C}$, umiditate relativă $65 \pm 5\%$, cu ajutorul unui aparat se fac 11 tăieturi paralele, echidistante, care patrund până la suport, la distanțe de 1, 2 sau 3 mm, apoi alte 11 tăieturi perpendiculare pe primele, pe suprafața peliculei. Se formează 100 pătrățele (o grilă) și se masoară procentul de pătrățele desprinse la simpla atingere cu degetul sau sub acțiunea tragerii cu o bandă adezivă; se observă, de asemenea, profilul tăieturii (netedă sau zdrențuită).

Calitatea aderenței este foarte bună atunci când nu s-a desprins nici un pătrățel, iar tăieturile au marginile drepte; bună, când există un procent

de 5% desprinderi de peliculă, iar tăieturile sunt puțin zimțate; slabă, când se constată o desprindere a peliculei de până la 15% din suprafața careului de-a lungul tăieturilor și la punctele de intersecție; necorespunzătoare când pelicula este desprinsă în lungul tăieturilor și la punctele de intersecție ale tăieturilor până la 35% din suprafața grilei.

Se mai folosesc teste prin care se masoară forța de desprindere cu un dinamometru a două piese lipite cu însăși vopseaua de analizat.

4.3.8. FLEXIBILITATEA

Se determină prin îndoirea suportului vopsit pe un dorn (bară cilindrică) de un anumit diametru, sau pe un corp conic, la 360°, fără a se deforma vizibil, respectiv a prezenta crăpături, părți de peliculă detașate sau alte defecte. Examinarea se realizează cu lupa.

Flexibilitatea unei pelicule depinde de capacitatea ei de întindere cât și de aderența ei la suport. Ea masoară, de fapt, rezistența peliculei la crăpare, desprindere și la deformarea suportului.

Îndoirea se face încet, în timp de 2 - 3 secunde, scara flexibilității fiind compusă din 6 dornuri din oțel, de formă cilindrică, cu diametre de 20, 15, 10, 5, 3 și 1 mm, flexibilitatea exprimându-se prin numărul care reprezintă mărimea diametrului ultimului dorn pe care pelicula nu prezintă fisuri. Cele mai bune pelicule au flexibilități cuprinse între 1 și 3 mm.

4.3.9. ELASTICITATEA

Elasticitatea unei pelicule de material acoperitor reprezintă proprietatea acesteia de a se întinde fără să apară crăpături pe suprafața ei. Denumirea de elasticitate este destul de improprie și testul exprimă mai degrabă capacitatea de deformare a peliculei, a apleței și a aderenței acesteia pe suport.

Această caracteristică se determină cu ajutorul aparatului ERICHSEN (principiul testului fiind prezentat în figura 4.4) cu ajutorul căruia

tabla este ambutisată cu ajutorul unui cap sferic (ambutisare normală) sau cilindric (ambutisare adâncă).

Se măsoară adâncimea de ambutisare la care pelicula crapă; rezultatul se exprimă în mm. Peliculele cele mai bune prezintă valori ale detrimării cuprinse în intervalul 5 - 7,5 mm.

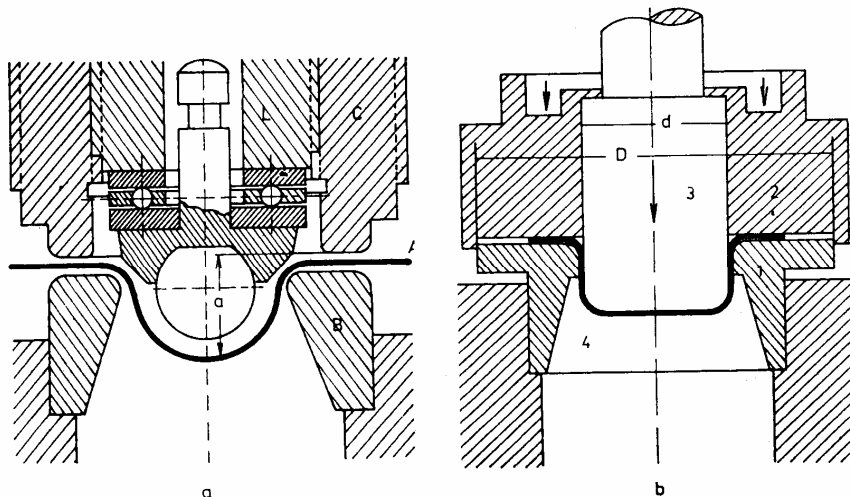


Fig.4.4. Testul de ambutisare

4.3.10. REZISTENȚA LA LOVIRE

Rezistența la lovire reprezintă înălțimea minimă, în cm, de la care o anumită greutate, cu diferite forme ale corpului ce lovește, provoacă, prin cădere liberă asupra peliculei, apariția primelor semne de deteriorare (fisuri, exfolieri etc.).

Greutățile de lovire pot fi de 200 g, 500 g, 1000 g sau 2000 g; căderea se face de la înălțimi progresive începând cu 10 cm, rata progresiei fiind cuprinsă între 2 și 10 cm. Final se fac trei încercări în jurul valorii prezumtive (anterior găsite). Rezultatul se exprimă în kg-cm.

4.4. PROPRIETĂȚILE CHIMICE ALE PELICULELOR

4.4.1. REZISTENȚA LA APĂ ȘI LA PRODUSE CHIMICE

Peliculele trebuie să aibă o bună rezistență la apă pentru a avea o bună rezistență la coroziune.

Rezistența la apă se poate determina măsurând permeabilitatea ei la vapori, observând efectul apei condensate sau stropite din afară pe peliculă, precum și prin basșicarea cauzată de apa care patrunde prin suport dacă acesta este permeabil la apă.

De asemenea, se mai poate determina rezistența la imersare continuă în apă distilată, apă de la robinet la temperatura camerei sau la temperaturi mai ridicate (de exemplu la 40°C).

Permeabilitatea, respectiv viteza de transmitere a vaporilor de apă ($\text{g}/24 \text{ h} \times \text{m}^2$) se determină pe pelicule libere fixate pe gura unui recipient conținând o substanță care absoarbe apa (de exemplu clorură de calciu anhidră). Se măsoară creșterea în greutate după 24 de ore și se raportează la o peliculă de 1 m^2 . Se poate proceda și umplând recipientul cu apă și determinând pierderea în greutate într-o atmosferă controlată.

Pentru determinarea rezistenței la ploaie sau la apa de condensare (rouă) se folosesc camere de expunere care sunt reglate astfel încât să producă condensarea apei pe plăci vopsite. Există și camere de expunere în care se obține ceață din apă distilată la o temperatură de 40 - 50°C. Plăcile vopsite vor fi supuse la cicluri alternative de umiditate și uscăciune în aceeași cameră.

Imersarea în apă sau diferite soluții sau lichide organice se poate face complet, parțial, numai lichid sau lichid în prezența vaporilor săi, la presiuni normale sau ridicate, la temperatura camerei, la cald sau la temperatura de reflux a lichidului, un număr diferit de ore (până la 500 - 1000) după care se constată efectul expunerii asupra aspectului peliculei și a unora din caracteristicile sale (luciu, aderență, duritate, elasticitate, culoare etc.). O variantă a acestei metode este expunerea la ceață salină.

4.4.2. REZISTENȚA LA CĂLDURĂ ȘI LA FOC

Vopselele ignifuge au rolul ca în cazul unui incendiu să întârzie propagarea flăcării un timp suficient (20 - 30 minute) pentru a permite stingerea focului prin alte mijoace (de aceea termenul englez *Fire retardant paints* este mai apropiat de realitate).

Există numeroase metode de încercare a capacității ignifuge a unei pelicule în care o placă vopsită de o dimensiune standard este supusă unei flăcări continue. Se determină, de obicei, durata până când pelicula începe să se aprindă, viteza de propagare a flăcării la vopsea, timpul până când, după îndepărtarea flăcării, se stinge și pelicula, pierderea în greutate a peliculei și suportului, temperatura dezvoltată în timpul arderii pe fața peliculei și pe spatele suportului.

S-au construit și tunele de foc în care se testează plăci vopsite sau materiale de construcție de mari dimensiuni.

O problemă deosebită este rezistența peliculelor la căldură. Ea se determină în cuptoare încălzite la 200 - 600°C.

4.4.3. REZISTENȚA LA BIODEGRADARE A PELICULELOR

Biodegradarea vopselelor poate avea loc chiar în ambalaje (degradarea enzimatică a substantelor de îngroșare celulozice și a proteinelor) sau în pelicule (atacul bacteriilor și ciupercilor).

Determinarea biodegradării vopselelor se face prin determinarea prezenței microorganismelor în vopsea (o porțiune de vopsea este introdusă într-o capsulă Petri în care se găsește un mediu de cultură, agar și extract de malț sau agar și alte substanțe nutritive). În cazul în care nu se găsesc microorganisme în vopsea cultura este contaminată artificial cu bacterii și introdusă într-un incubator. După 1, 2, 3, 7 zile se determină procentul de suprafață acoperit cu bacterii.

În mod asemănător se determină rezistența vopselelor la fungii.

O mențiune specială trebuie făcută pentru determinarea capacității antivegetative a vopselor pentru fundul vapoarelor. De obicei se folosesc

plute imersate in locuri speciale în mare unde are loc formarea masivă de fouling (alge, scoici etc.). Se masoară grosimea și natura foulingului după anumite perioade de expunere.

4.4.4. REZISTENȚA LA INTEMPERII

Pentru a prevedea capacitatea de protecție a unei pelicule în anumite condiții de exploatare sunt necesare și unele teste de durată.

Determinarea rezistenței la intemperii a unei pelicule se poate face în condiții naturale sau accelerate.

Îmbătrânirea naturală

Comportarea peliculelor este diferită în funcție atât de condițiile climatice cât și în funcție de factorii distrugători suplimentari.

Factorii climatici mai importanți care contribuie la îmbătrânirea și deteriorarea peliculelor sunt soarele (în special razele ultraviolete), variațiile de temperatură (zi-noapte, vară-iarnă), umiditate (rouă, ploaie, zăpadă).

Determinarea rezistenței la îmbătrânire naturală se face prin expunerea panourilor vopsite în standuri special amenajate. De obicei plăcile sunt expuse într-un unghi de 45°, spre sud.

Stațiile de expunere se montează în climate diferite (continental, rece, tropical, umed, tropical uscat) iar în fiecare din acestea la malul mării, la munte, la câmpie, sau în diferite localități (orașe, sate), sau incinte (fabrici, ateliere) de cele mai multe ori corelat cu viitoare utilizare a vopselelor.

În mod periodic (mai ales în primele 3 luni la intervale mai scurte) se controlează plăcile și se notează evoluția aspectului, luciului, durității, aderenței, puritatea nuanței, apariția defectelor.

Îmbătrânirea artificială

Dat fiind că expunerea la îmbătrânire naturală este de foarte lungă durată s-au imaginat și construit aparate de îmbătrânire artificială care permit reducerea duratelor de testare la 1 - 5 luni.

Dintre cele mai cunoscute aparate de acest tip se pot enumera:

- Wheater-O-meter-ele unde plăcile montate pe un cadru rotitor sunt expuse luminii unui arc electric de cărbune, expunere cuplată cu ploaie artificială;
- Xenotest, în care plăcile sunt expuse luminii unor lămpi cu xenon;
- Camere de clima unde se imită climatul tropical uscat, umed, rece, continental etc., prin variația umidității relative și a temperaturii;
- Camere tip KESTERNICH pentru expunere la atmosferă poluată cu SO₂, CO₂ etc.

BIBLIOGRAFIE GENERALA

1. Maier, S.S., Badea, N., Vitan, F., Maier, V., „Peliculogeni pentru finisarea pieilor”, Ed. *Bolta Rece*, Iași, 1996.
2. Blaga, A., Robu, C., „Tehnologia acoperirilor organice”, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1983.
3. Blaga, A., Robu, C., „Tehnologia acoperirilor organice”, vol.II, Ed. Tehnică, București, 1983.
4. Mirci, L., „Acoperiri protectoare și adezivi de natură organică, vol. 1. Criterii de bază”, Rotaprint, Univ. Tehnică Timișoara, 1993.
5. Reck, E., Moulton, D., Harrison, D., *Eur.Coat.J.*, 1-2, 1997 (www.coatings.de).
6. Reck, E., Wilford, J., *Eur.Coat.J.*, 1-2, 1998 (www.coatings.de).
7. Simpson, C., *CHEMTECH*, 27(4), p. 40-42, 1997.
8. Schmid, R., Mronga, N., Radtke, V., Seeger, O., *Eur.Coat.J.*, 6, 1997 (www.coatings.de).
9. Diebold, M., *Analysis and Testing*, INTERNET – www.coatings.de, 1998.
10. Calbo, L.J. (ed), „Handbook of Coating Additives”, Marcel Dekker Inc., New York, 1987.
11. Sailer, R., Soucek, M., *Progress Org.Coat.*, 33, p.36-43, 1998.
12. Santágata, D.M., Seré, P.R., Elsner, C.I., Di Sarli, A.R., *Prog.Org.Coat.*, 33, p. 44-54, 1998.
13. Maeda, S., Yamamoto, M., *Prog.Org.Coat.*, 33, p. 83-89, 1998.
14. del Amo, B., Romagnoli, R., Vetere, V.F., Hernández, L.S., *Prog.Org.Coat.*, 33, p. 28-35, 1998.
15. Dušek, K., Dušková-Smrčková, M., *Prog.Polym.Sci*, 25(9), p. 1215-1260, 2000.
16. Moțoiu, I., Moțoiu, M., „Rășini sintetice pentru lacuri, vopsele și cerneluri poligrafice”, Ed. Tehnică, București, 1972.
17. Blaga, A., Robu, C., „Chimia și tehnologia polimerilor pentru pelicule”, Ed. Tehnică, București, 1977.

18. Patton, T.C., „Alkyd Resin Technology”, Interscience Publishers, New York, 1962.
19. Sanson J., „Le "Séchage" Chimique des Peintures”, EREC, Paris, 1991.
20. Moțoiu, M., Palade, T., „Rășini poliesterice nesaturate”, Ed. Tehnică, București, 1987.
21. Țărănă, Al., Urseanu, F., Vasilescu, D.S., „Cartea operatorului din industria lacurilor și vopselelor”, Editura Tehnică, București, 1982.
22. Basula, O., Iacobescu, J., Voiculescu, C., „Acoperirea suprafețelor cu lacuri și vopsele”, Ed. Tehnică, București, 1964.
23. Robu, C., Konrad, J., Grigorescu, Al., „Tehnologia lacurilor și vopselelor”, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1967.
24. Blaga, A., Robu, C., „Lacuri și vopsele. Chimismul reacțiilor”, Ed. Tehnică, București, 1993.
25. Sudesh Kumar, G., Ghogare, A., Mukesh, D., *J.Appl.Polym.Sci.*, 63, p.35-45, 1997.
26. Kang, E.T., Neoh, K.G., Li, Z.F., Tan, K.L., Liaw, D.J., *Polymer*, 39(12), p.249-2436, 1998.
27. Buckley, W., Groeneveld, M., *Eur.Coat.J.*, 10, 1997 (www.coatings.de).
28. Zhang, X., Bell, J.P., *J.Appl.Polym.Sci.*, 66, p.1667-1680, 1997.
29. Schwartz, M., Kossman, H., *Eur.Coat.J.*, 3, 1998 (www.coatings.de).
30. Fan, X.D., Deng, Y., Waterhouse, J., Pfromm, P., *J.Appl.Polym.Sci.*, 68, p.305-314, 1998.
31. Dent, B.J, Bernlmaier, R., *Am.Paint.J.*, 76(26), p. 36-45, 1991.
32. * * * „Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry – Paints and Coatings”, 6th Ed., 1998, Electronic Release.
33. Busato, F., *Eur.Coat.J.*, 3, 1997 (www.coatings.de).
34. Tavakoli, M., Riches, S.T., Shipman, J., Thomas, M., *Eur.Coat.J.*, 3, 1997 (www.coatings.de).
35. Holmberg, K., „High solids alkyd resins”, Marcel Dekker Inc., New York, 1987.
36. Hill, L.W., Wicks Jr., Z.W., *Prog.Org.Coat.*, 10 (1), p. 55-89, 1982.

37. Holmberg, K., Johansson, J.A., *Proc.VIIIth Int.Conf.Org.Coatings Sci.Technol.*, Athens, p. 255-275, 1982.
38. Grandou, P., Pastour, P., „Peintures et Vernis”, Herman, Paris, 1966 (2 vol).
39. Champetier, G., Rabaté, H., „Chimie des Peintures”, Dunod, Paris, 1956 (2 vol).
40. Langfeld, H., Robu, C., „Tehnologia fabricării coloranților, lacurilor și vopselelor”, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977.
41. Harrison, A.W.C., „The Manufacture of Lakes and Precipitated Pigments”, Leonard Hill Ltd., London, 1957.
42. Horun, S., „Aditivi pentru prelucrarea polimerilor”, Ed. Tehnică, București, 1978.
43. Orban, N., „Pigmenți anorganici”, Ed. Tehnică, București, 1974.
44. Wilkis, E.S. (ed.), „Industrial Polymers Handbook. Products, Processes, Applications, vol.2 – Synthetic Polymers”, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 2001.
45. Gündüz, G., Kisakürek, D., Kayadan, S., *Polym.Degrad.Stab.*, 64(3), p.501-504, 1999.
46. van Westing, E.P.M., Ferrari, G.M., *Progress Org.Coat.*, 23, p.89-103, 1993.
47. van Westing, E.P.M.,Vreijling, M.P.W., van der Weijde, D.H., Ferrari, G.M., de Wit, J.H.W., *Proceedings XXIII FATIPEC Congress*, 10-14 June, Brussels, Belgium, 1996.
48. van Westing, E.P.M., Ferrari, G.M., Vreijling, M.P.W., van der Weijde, D.H., de Wit, J.H.W., *ACS, Div. of Polymeric Materials, Symposium „Corrosion Control by Coatings”*, New Orleans, March 24-29, 1996.
49. Berriche, R., Koul, A.K., Au, P., Immarigeon, J.P., *Adv.Perform.Mat.*, 4, p.357-370, 1997.
50. Immarigeon, J.P., Chow, D., Parameswaran, V.R., Au, P., Saari, H., Koul, A.K., *Adv.Perform.Mat.*, 4, p.371-388, 1997.

51. Schütz, E., Berger, F., Dirckx, O., Chambaudet, A., *Polym.Degrad.Stab.*, 65(1), p.123-130, 1999.
52. Nichols, M.E., Gerlock, J.L., *Polym.Degrad.Stab.*, 69(2), p.197-207, 2000.
53. Stevani, C.V., de Faria, D.L.A., Porto, J.S., Trindade, D.J., Bechara, E.J.H., *Polym.Degrad.Stab.*, 68(1), p.61-66, 2000.
54. Perrin, F.X., Irigoyen, M., Aragon, E., Vernet, J.L., *Polym.Degrad.Stab.*, 70(3), p.469-475, 2000.
55. Perrin, F.X., Irigoyen, M., Aragon, E., Vernet, J.L., *Polym.Degrad.Stab.*, 72(1), p.115-124, 2001.
56. Adamsons, K., *Prog.Polym.Sci.*, 25(9), p. 1363-1409, 2000.
57. Bartolomeo, P., Irigoyen, M., Aragon, E., Frizzi, M.A., Perrin, F.X., *Polym.Degrad.Stab.*, 72(1), p.63-68, 2001.
58. Mallégol, J., Gonon, L., Lemaire, J., Gardette, J.L., *Polym.Degrad.Stab.*, 72(2), p.191-197, 2001.
59. Okieimen, F.E., Aigbodion, A.I., *J.Appl.Polym.Sci.*, 67, p.1987-1992, 1997.
60. Jacques, L.F.E., *Prog.Polym.Sci.*, 25(9), p. 1337-1362, 2000.
61. Taheri, N., Mohammadi, N., Shahidi, N., *Polymer Testing*, 19(8), p. 959-966, 2000.
62. Pospišil, J., Nešpurek, S., *Prog.Polym.Sci.*, 25(9), p. 1261-1335, 2000.
63. SHEME, F., Belote, S., Gott, L., *Polym.Paint Colour J.*, p. 784-790, 1975.
64. Herbst, W., Hunger, K., *Progress in organic coatings*, 6(2), 105, 1978.
65. Herbst, W., Hunger, K., *Progress in organic coatings*, 6(3), 211, 1978.
66. Amoco Chemicals Corp., Tech.Bull. TM-1086, 1981.
67. Mutton, P.B, s.a., *Off.Dig.*, 34, 73, 1962.
68. Duncan, D.R., *Paint.Manuf.*, 10, 107, 1940 în [3].
69. D. Laba (ed.), "Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries", Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong, 1993.
70. Sudduth, R.D., *J.Appl.Polym.Sci.*, 66, p.2319-2332, 1997.
71. Gans, C., Schnee, J., Scherf, U., Staikos, G., Pierri, E., Dondos, A., *Polymer*, 39(17), p. 4155-4158, 1998.

72. Hae Ryu, C., Chan Bae, Y., Hwan Lee, S., *Polymer*, 39(25), p. 6293-6299, 1998.
73. Carl, W., *J.Polym.Sci. Part B: Polym.Physics*, 36, p.1995-2003, 1998.
74. MacCallum, J.R., Smith, J.S.G., *Eur.Polym.J.*, 36(3), p. 491-494, 2000.
75. Drozdov, A.D., *Polymer*, 39(6-7), p. 1327-1337, 1998.
76. Drozdov, A.D., *Polymer*, 40(13), p. 3711-3727, 1999.
77. Drozdov, A.D., *Eur.Polym.J.*, 36(10), p. 2063-2074, 2000.