



На схеме видно, что в результате сополимеризации со стиролом в жирнокислотном остатке касторового масла остается двойная связь, что позволяет покрытиям на основе используемого пленкообразователя отверждаться на воздухе не только за счет испарения растворителей, но и за счет окислительной полимеризации. Процесс пленкообразования при химическом взаимодействии ненасыщенных олигомеров приводит к образованию пространственной сетки, т. е. сформированное покрытие характеризуется сетчатой структурой. Установление закономерностей формирования пространственной структуры сетчатых полимеров позволит получить покрытия с необходимым комплексом свойств [2].

Для ускорения процессов пленкообразования ненасыщенных полиэфирных смол используют катализаторы аутоокисления – сиккативы, которые в зависимости от типа в той или иной степени оказывают влияние на скорость образования и распад гидроперекисей, изменяют количество кислорода, необходимого для формирования покрытия [2]. В результате они оказывают влияние на кинетику формирования сетчатой структуры, и, соответственно, на свойства покрытий.

Алкидные олигомеры, модифицированные стиролом, характеризуются рядом особенностей пленкообразования, что требует установления специфики поведения сиккативов при их отверждении.

Влияние первичных сиккативов на процессы формирования покрытий изучали по их степени отверждения, которую в свою очередь оценивали по изменению следующих показателей:

- относительная твердость – основной физико-механический показатель лакокрасочных покрытий;
- йодное число, которое дает представление о степени ненасыщенности пленок;
- содержание гель-фракции, которое характеризует нерастворимую часть покрытия, т. е. связанную в трехмерную сетку.

По изотермам адсорбции азота непигментированных пленок судили о плотности химических узлов сформированной трехмерной сетки [3].

Особенностью алкидно-стирольного олигомера является то, что покрытия на его основе отверждаются до 3-й степени на воздухе при 20°C не более чем за 30 мин даже без использования сиккативов, а добавление последних существенно не сокращает время сушки. Но сиккативы влияют и на все свойства покрытий, поэтому необходимо учитывать их комплексное действие.

В качестве сиккативов использовали наиболее распространенные монометалльные сиккативы на основе 2-этилгексанкарбоновой кислоты, которая обладает рядом преимуществ перед традиционно используемыми для синтеза сиккативов синтетическими жирными кислотами, нафтеновыми, жирными кислотами талового масла и др. Это, прежде всего, стабильность состава (техническая кислота содержит не менее 99,5% основного вещества) и низкая цветность [4].

В качестве первичных сиккативов использовали октоат кобальта, марганца и свинца. Сиккативы добавляли в количестве 0,25% и 1% от массы пленкообразователя (с учетом сухого остатка), пленки наносили аппликатором, толщина отвержденной пленки составляла 20 мкм. Твердость определяли по маятниковому прибору типа ТМЛ, маятник А (ГОСТ 5233), йодное число определяли по методу Вобурна [5], гель-фракцию определяли по стандартной методике экстрагированием в ацетоне [6]. Изотермы адсорбции емкости монослоя непигментированных пленок алкидно-стирольного олигомера с различными сиккативами оценивали на приборе NOVA2200 по методу БЭТ [7].

Во времени фиксировали изменение относительной твердости и йодного числа непигментированных пленок алкидно-стирольного олигомера, отвержденного с разными сиккативами. Результаты представлены на рис. 3, 4.

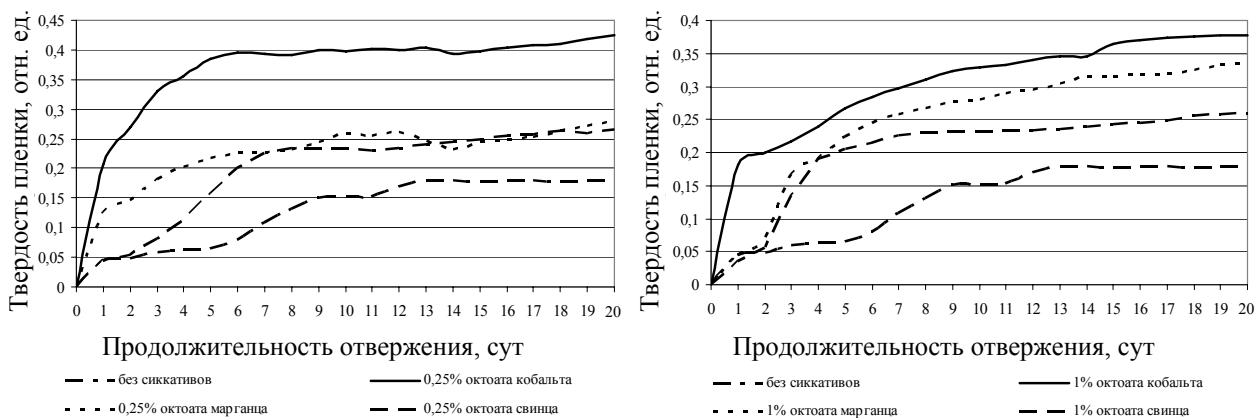


Рис. 3. Изменение поверхностной твердости покрытий непигментированных композиций во времени

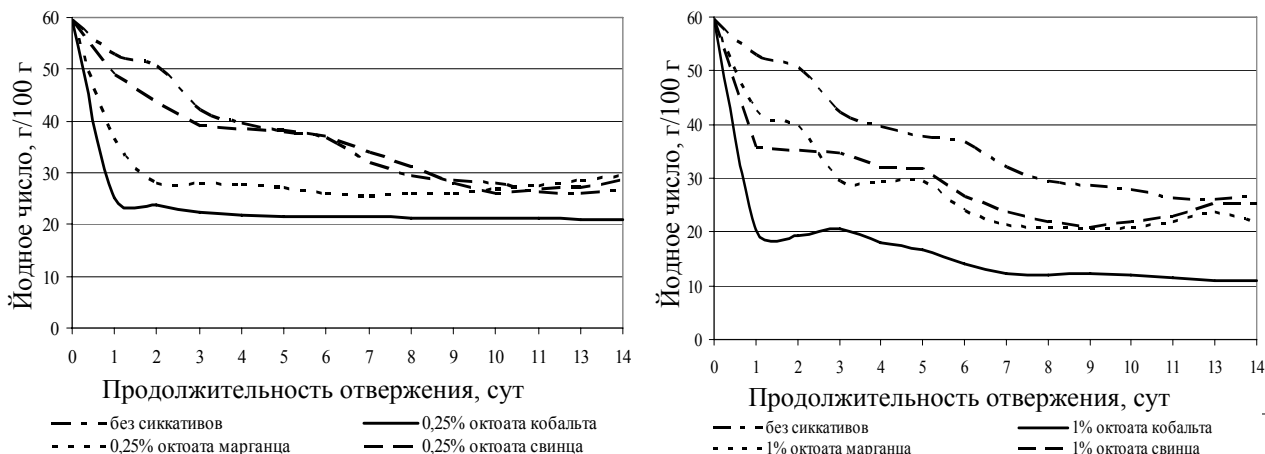


Рис. 4. Изменение йодного числа покрытий непигментированных композиций во времени

Йодное число алкидно-стирольной смолы (с учетом сухого остатка) составляет 59,56 г / 100 г. Видно, что пленки с добавлением 0,25% и 1% октоата кобальта в течение всего эксперимента имеют наилучшие показатели относительной твердости и наименьшие значения йодного числа. Причем с увеличением концентрации добавляемого октоата кобальта не наблюдается увеличения твердости, йодное число немного уменьшается. Через 2 сут твердость пленок с добавлением 0,25% сиккатива составляет приблизительно 0,3 отн. ед.

Активность октоата марганца и октоата свинца ниже, чем у октоата кобальта. С увеличением концентрации этих сиккативов твердость пленок увеличивается, а йодное число уменьшается. Через 2 сут твердость пленок с добавлением этих сиккативов не превышает 0,15 отн. ед.

Пленки без добавления сиккативов характеризуются наименьшей твердостью, наибольшим йодным числом на протяжении всего эксперимента. Твердость через 2 сут составляет примерно 0,05 отн. ед.

Дополнительно в пленках с добавлением 0,25% сиккативов оценивали содержание гель-фракций, по величине которых судили о нерастворимой части пленок, связанной в полимерную сетку. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 5.

Видно, что пленки с добавлением октоата кобальта и марганца уже через 2 сут имеют гель-фракцию, равную приблизительно 60%. Пленки с октоатом свинца и без добавления сиккативов достигают такого значения гель-фракции только через 7 сут.

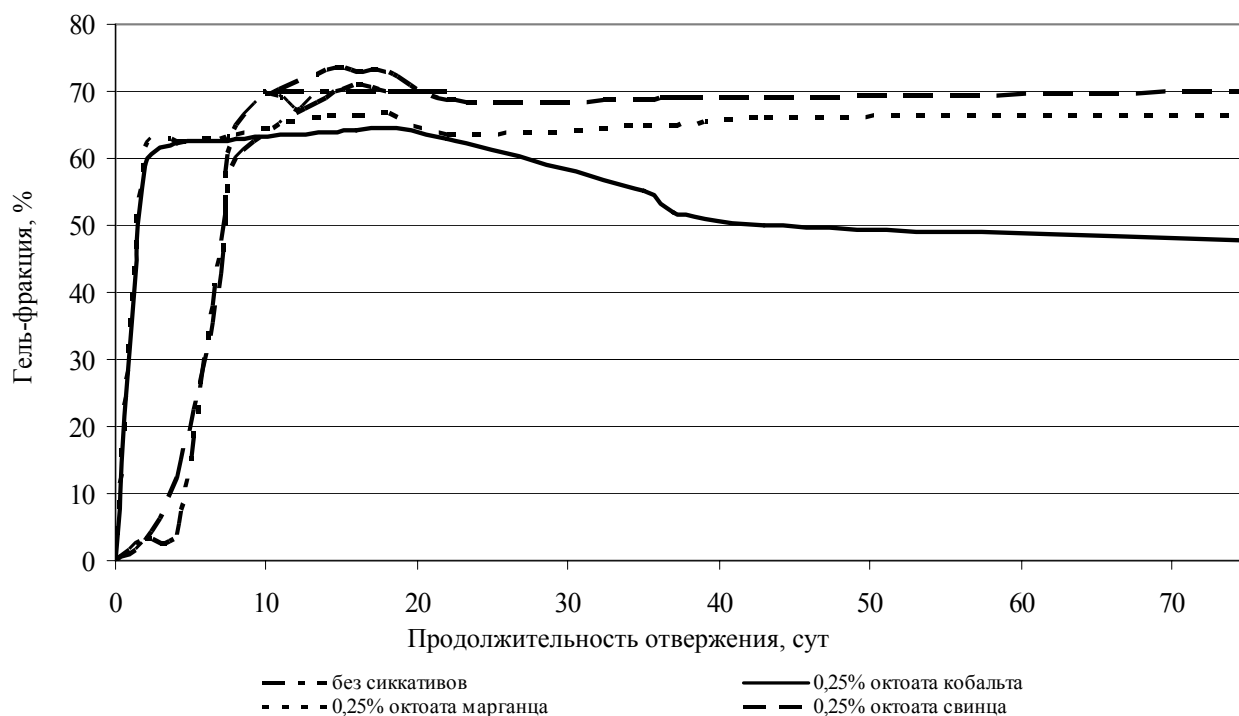


Рис. 5. Изменение содержания гель-фракции в процессе формирования пленок

На графике четко видно, что у пленок с октоатом кобальта через 25 сут гель-фракция начинает медленно уменьшаться, остальные образцы характеризуются стабильной величиной гель-фракции (приблизительно 70%). Стоит также отметить, что, несмотря на уменьшение гель-фракции, пленки с добавлением октоата кобальта характеризуются наибольшей твердостью (табл. 1).

Таблица 1  
Относительная твердость непигментированных покрытий через 75 сут

Характеристика непигментированной композиции	Твердость, отн. ед.
Без сиккативов	0,31
0,25% октоата кобальта	0,66
0,25% октоата марганца	0,46
0,25% октоата свинца	0,46

Следовательно, процессы, приводящие к уменьшению гель-фракции с течением времени, протекают непосредственно в объеме покрытия и, возможно, связаны с деструкцией слабых химических связей.

Стоит отметить, что при образовании трехмерных полимеров между макромолекулами возникают как химические узлы, образованные ковалентными связями, так и физические узлы, образованные ионными, координационными, водородными связями [3].

Для изучения строения полимерной сетки и оценки ее плотности сравнили изотермы адсорбции азота непигментированных пленок алкидно-стирольного олигомера без сиккативов и с добавлением 0,25% исследуемых сиккативов через 10 сут после отверждения, определили удельную поверхность с использованием молекулярной площади азота при  $P/P_0 = 0,3$  (рис. 6, табл. 2).

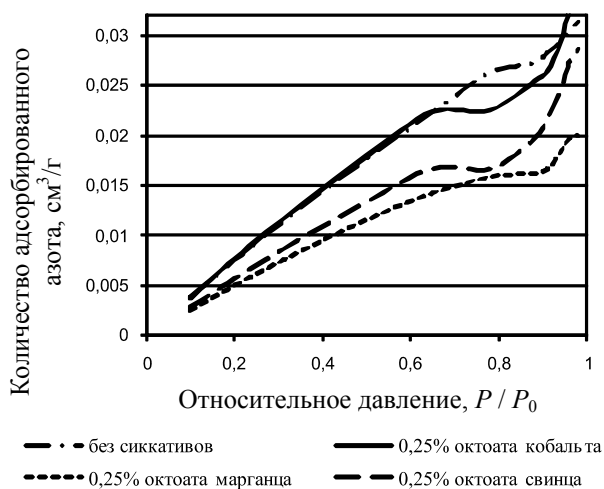


Рис. 6. Изотермы адсорбции непигментированных покрытий

Таблица 2

Удельная поверхность лаковых пленок, м<sup>2</sup>/г

Характеристика непигментированной композиции	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
Без сиккативов	41
0,25% октоата кобальта	41
0,25% октоата марганца	29
0,25% октоата свинца	32

Из рис. 6 видно, что характер изотерм адсорбции для всех образцов одинаков. При приближении относительного давления  $P/P_0$  к 1 для всех кривых характерен изгиб, что соответствует разрушению внутрисегментных физических узлов.

Пленки без сиккативов и с добавлением 0,25% октоата кобальта адсорбируют наибольшее количество азота (41 м<sup>2</sup>/г), т. е. обладают менее густой сеткой. Изгиб на изотерме адсорбции пленок с кобальтовым сиккативом более выражен, следовательно, большой вклад в формирование трехмерного полимера вносят физические связи.

Пленки с добавлением октоата марганца характеризуются наименьшей удельной поверхностью 29 м<sup>2</sup>/г, изгиб на изотерме адсорбции небольшой, следовательно марганцевый сиккатив способствует формированию наиболее плотной сетки, образованной преимущественно химическими узлами.

Сопоставление исследований по определению твердости исследуемых покрытий (рис. 3) и анализа изотерм адсорбции позволяют сделать следующие выводы:

- кобальтовый сиккатив способствует формированию трехмерной сетки с большим количеством физических узлов, более плотной у поверхности покрытия, что доказывается высокими значениями относительной твердости. На начальном этапе отверждения он способствует протеканию окислительной полимеризации в поверхностных слоях пленки, поверхностная твердость нарастает быстро, что затрудняет доступ кислорода вглубь покрытия, и, следовательно, замедляет, а может и останавливает протекание химических реакций в объеме. В результате чего в глубине покрытия из-за недостатка кислорода между макромолекулами возникают преимущественно физические связи, (о чем и свидетельствует большой изгиб на изотерме адсорбции) или слабые химические, разрушение которых вероятно и фиксируется уменьшением гель-фракции покрытия с течением времени;

- добавление октоата марганца приводит к формированию плотной химической сетки с

небольшим количеством физических узлов, что подтверждается видом изотермы адсорбции и стабильными величинами гель-фракции сформированного покрытия. Относительная твердость покрытий небольшая, следовательно, он способствует протеканию окислительной полимеризации в объеме покрытия.

Необходимо отметить, что данный эксперимент проводился при хорошем доступе кислорода. На практике же ситуация отличается. После нанесения грунтовочное покрытие находится на воздухе не более 30 мин, после чего покрывается несколькими слоями эмали, соответственно доступ кислорода, необходимого для формирования сетчатой структуры, ограничен. Это приводит к недоотверждению грунтовочного покрытия и соответственно ухудшению его защитных свойств.

Поэтому было более подробно изучено изменение гель-фракции непигментированных пленок в начальный период отверждения (рис. 7 и рис. 8).

На рис. 7 видно, что пленки с добавлением октоата свинца и без сиккативов через 48 ч имеют гель-фракции всего 3%, а через 4 сут достигают соответственно 12% и 4%.

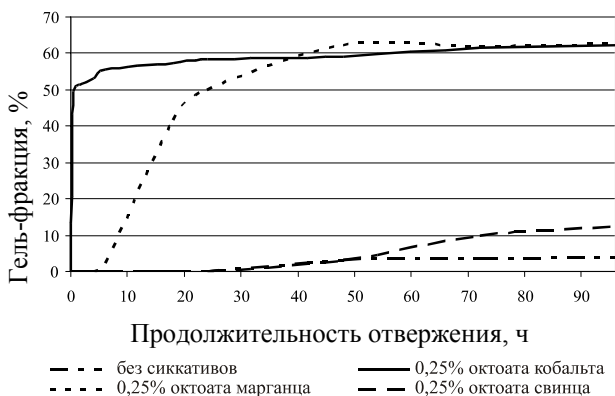


Рис. 7. Изменение содержания гель-фракции непигментированных пленок в течение 4 сут

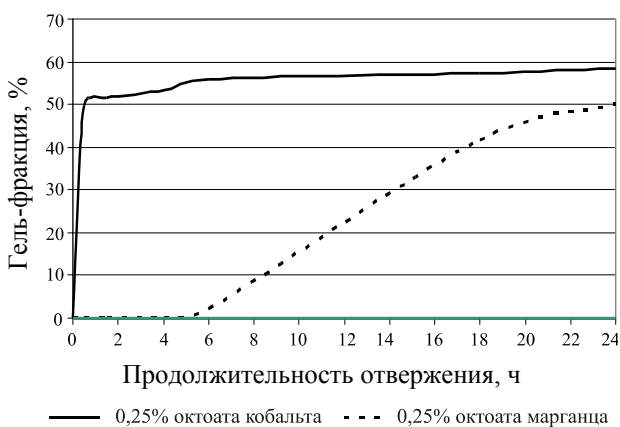


Рис. 8. Изменение содержания гель-фракции

непигментированных пленок в течение суток

Из рис. 8 видно, что индукционный период октоата марганца составляет примерно 6 ч, к этому времени величина гель-фракции достигает 3%, через сутки возрастает до 50%.

Пленки с октоатом кобальта уже через полчаса после нанесения имеют гель-фракцию 51%, причем йодное число уменьшается за этот период вдвое. Это можно объяснить тем, что октоат кобальта инициирует не только распад гидропероксида, но и влияет на поглощение кислорода, необходимого для протекания окислительно-полимеризационных процессов. Таким образом, можно предположить, что на практике грунтовочные покрытия с добавлением в качестве первичного сиккатива октоата кобальта будут характеризоваться наибольшей степенью сшивки по сравнению с другими исследуемыми образцами.

**Заключение.** Добавление сиккативов в алкидно-стирольный олигомер практически не сокращает время отверждения покрытий до 3-й степени, но приводит к изменению формирования полимерной сетки в покрытиях и кинетики их отверждения.

Использование октоата кобальта в качестве первичного сиккатива позволяет получить покрытия с наибольшей твердостью, которые уже через полчаса после нанесения характеризуются высокой степенью сшивки, но формируют трехмерную сетку более плотную у поверхности покрытия и с большим количеством физических узлов, что может привести к ухудшению защитных свойств грунтовочных покрытий.

При отверждении композиций с добавлением марганцевого сиккатива формируется плотная химическая сетка с небольшим количеством физических узлов, но индукционный период составляет при хорошем доступе кислорода 6 ч и твердость покрытий небольшая.

Поэтому для получения покрытий с наилучшими физико-механическими и защитными свойствами, не изменяя технологии окрашивания, в рецептуре грунтовки ускоренной сушки необходимо использовать в качестве катализатора аутоокисления алкидно-стирольного олигомера октоат кобальта. Для усиления защитных свойств грунтовки предполагается применение комплекса сиккативов: октоат кобальта с октоатом марганца и (или) с вспомогательными сиккативами.

## Литература

1. Карякина, М. И. Технология полимерных покрытий: учеб. пособие для техникумов /

М. И. Карякина, В. Е. Попцов. – М.: Химия, 1983. – 336 с.

2. Соломон, Д. Г. Химия органических пленкообразователей / Д. Г. Соломон. – М.: Химия, 1971. – 320 с.

3. Карякина, М. И. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1980. – 216 с.

4. О некоторых свойствах сиккативов на основе 2-этилгексанкарбоновой кислоты / А. Е. Острахов [и др.] // Лакокрасочные

материалы и их применение. – 2001. – № 11. – С. 5–7.

5. Методы анализа лакокрасочных материалов / С. Т. Байбаева [и др.]. – М.: Химия, 1974. – 472 с.

6. Карякина, М. И. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1988. – 272 с.

7. Грег, С. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость / С. Грег, К. Синг. – 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306 с.

*Поступила 26.03.2010*