

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько, А. И. Глоба

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

*Допущено
Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебного пособия для студентов
учреждений высшего образования
по специальности «Химическая технология
органических веществ, материалов и изделий»*

Минск 2012

УДК 667.633.26.019.2(075.8)

ББК 35.74я73

П80

Рецензенты:

кафедра высокомолекулярных соединений
Белорусского государственного университета
(доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой *Л. П. Круль*);
доктор химических наук, заведующий лабораторией
органического катализа Института физико-органической
химии НАН Беларуси *Н. Г. Козлов*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Прокопчук, Н. Р.

П80 Химическая модификация пленкообразующих веществ : учеб. пособие для студентов специальности «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько, А. И. Глоба. – Минск : БГТУ, 2012. – 381 с.

ISBN 978-985-530-185-2.

Рассмотрены теоретические и технологические особенности химической модификации пленкообразующих веществ, производства лакокрасочных композиций на их основе, формирования покрытий различного функционального назначения с использованием этих пленкообразователей.

Предназначено для студентов специальности «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», а также может быть полезно инженерно-техническим и научным работникам, занятым в области получения, использования и изучения лакокрасочных материалов и покрытий на их основе.

УДК 667.633.26.019.2(075.8)

ББК 35.74я73

ISBN 978-985-530-185-2

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2012

© Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т.,
Глоба А. И., 2012

ПРЕДИСЛОВИЕ

.....
.....
.....

Учебное пособие предназначено для студентов специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализаций 1-48 01 02 03 «Технология лакокрасочных материалов», 1-48 01 02 04 «Технология пластических масс» и соответствует утвержденным программам курсов «Химия и технология пленкообразующих веществ», «Модификация пленкообразующих веществ и композиций», «Технология пластических масс».

Материал пособия базируется на цикле общенаучных дисциплин, в частности органической, физической, коллоидной химии, химии и технологии пленкообразующих веществ, технологии пластических масс, химии и технологии лакокрасочных материалов и покрытий и др.

Учебное пособие создано на основе лекционного курса «Модификация свойств пленкообразующих полимеров и лакокрасочных материалов», читаемого на кафедре технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов для студентов специализации «Технология лакокрасочных материалов».

При написании учебного пособия авторы руководствовались принципом максимального проявления самостоятельности обучения студентов. В этой связи предлагаемое издание необходимо рассматривать как источник информации об основных закономерностях процессов химической модификации пленкообразующих олигомеров и полимеров, взаимосвязи их свойств с химическим строением и структурой макромолекул, в конечном итоге влияющими на эксплуатационные характеристики формируемых на их основе покрытий и технологические особенности формирования последних.

В настоящее время среди промышленно производимых и широко потребляемых лакокрасочных материалов в России, странах СНГ, в том числе и Республике Беларусь, наиболее востребованы для окрашивания автомобилей, сельскохозяйственной техники, приборов и других изделий различные лакокрасочные материалы (ЛКМ). Формирование покрытий на их основе, как правило, происходит как при низких, так и при высоких температурах.

Лакокрасочные материалы горячего отверждения более эффективно защищают металлические поверхности изделий и конструкций от коррозии и при воздействии агрессивных сред, таких как влага, растворы кислот, щелочей, органических растворителей, различных по природе энергетических воздействий.

В состав ЛКМ входит до 18 различных ингредиентов, кроме пленкообразующего вещества. В связи с постоянным ростом цен на них предприятиям-производителям ЛКМ неизменно приходится решать задачи цены и качества. Кроме того, постоянный рост стоимости энергоресурсов также требует поиска новых решений по интенсификации процессов формирования покрытий горячего отверждения, в том числе и создаваемых на основе полимеризационных и поликонденсационных лаков и эмалей, полиимидных пленкообразующих различного назначения.

С учетом этих аспектов технологии производства пленкообразующих композитов и получения на их основе грунтовочных, защитных и функциональных слоев горячего и холодного отверждения в данном учебном пособии авторы предприняли усилия, чтобы обобщить методы и приемы возможного улучшения качества промышленно производимых, в том числе и в Республике Беларусь на ОАО «Лакокраска» (г. Лида), меламиноалкидных, алкидных, эпоксидиановых, полиимидных и многих других полимерных систем за счет использования метода химического модифицирования их полифункциональными мономерными, олигомерными, полимерными, полимерно-олигомерными реакционноспособными модификаторами. Предпосылкой обоснования выбора реагентов в качестве модификаторов пленкообразующих композитов послужили результаты проведенных в последние годы исследований ведущих центров ближнего и дальнего зарубежья, а также собственные исследования авторов учебного пособия в этом направлении.

Авторы надеются на то, что предлагаемое издание окажется полезным не только студентам, обучающимся по смежным специальностям полимерного профиля, но и магистрантам, аспирантам, научным сотрудникам, инженерно-техническим работникам отраслей промышленности, которые производят или используют пленкообразующие полимеры и материалы на их основе.

Авторы выражают искреннюю признательность рецензентам и всем тем, кто высказал свои критические замечания по содержанию данного учебного пособия, а также с благодарностью примут все советы и пожелания по его совершенствованию в дальнейшем.

Глава 1

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

1.1

Основные направления производства и потребления лакокрасочных материалов

Лакокрасочные материалы (ЛКМ) – один из немногих видов продукции химической промышленности, который широко используется во всех отраслях народного хозяйства Республики Беларусь и в быту. Белорусский рынок ЛКМ в последние годы характеризуется стабильным приростом объема продаж, расширением производства на действующих предприятиях и появлением новых производителей. В настоящее время в нашей стране зарегистрировано свыше 150 производителей лакокрасочной продукции, функционирующих во всех регионах Республики Беларусь.

Экономическая выгода производства и потребления ЛКМ очевидна. Покрытия на их основе не только придают декоративный вид изделиям, но и защищают различные поверхности, предохраняя их от коррозии, разрушения в результате воздействия атмосферных, механических и других факторов.

Наиболее безопасными для окружающей среды являются водоразбавляемые, порошковые материалы и краски с высоким сухим остатком. Мировое производство этих ЛКМ постоянно возрастает начиная с середины 1970-х гг. Причем наиболее быстрыми темпами развивается производство ЛКМ на основе акриловых, полиуретановых и эпоксидных смол по сравнению с алкидными, которые в настоящее время в Европе выпускаются в больших количествах, чем все остальные.

Акриловые смолы могут быть использованы при производстве ЛКМ в Республике Беларусь по различным технологиям: входят в состав органорастворимых композиций, водно-дисперсионных

ЛКМ, красок с высоким содержанием нелетучих веществ и порошковых ЛКМ.

Весьма перспективны в качестве пленкообразователей полиуретаны, поскольку они не имеют конкурентов при производстве широкого ассортимента ЛКМ. Полиуретановые покрытия характеризуются отличными эксплуатационными свойствами.

ЛКМ на основе эпоксидных смол отличаются высокими адгезионными характеристиками.

Алкидные смолы в отличие от ряда других вышеупомянутых смол производятся в Республике Беларусь (ОАО «Лакокраска», г. Лида). Их значение трудно переоценить в производстве ЛКМ, поскольку на основе глифталевых и пентафталевых алкидов возможно создание многовариантных модифицированных композиций пленкообразующих материалов с оптимальным соотношением цены и качества.

Изменение значимости различных смол для производства ЛКМ отражает перераспределение в производстве различных типов ЛКМ. Специалисты считают, что доля традиционных органорастворимых ЛКМ в мировом производстве за последние 5 лет должна была сократиться на 3%, доля экологически безвредных водно-дисперсионных ЛКМ увеличиться на 2,8%, а наибольший рост прогнозируется в производстве порошковых и радиационно отверждаемых материалов (8,8 и 7,9% соответственно). Эти же тенденции имеют место и в нашей республике. Следует отметить, что главной задачей лакокрасочных производств, наряду с повышением качества, является снижение материальных и энергетических затрат на производство ЛКМ и покрытий на их основе. Для решения задачи повышения качества предприятия Беларуси, производящие ЛКМ, могут рассчитывать в основном на собственные средства, возможности которых весьма ограничены. В этой связи разработка принципиально новых технологий им вряд ли под силу. Более приемлемым представляется направление использования модифицирующих целевых добавок не только для повышения качества ЛКМ, но и для решения ряда экологических проблем, а также создания ресурсо- и энергосберегающих технологий их производства и потребления.

Перспективными направлениями в области синтеза производимых в Республике Беларусь пленкообразователей являются: увеличение скоростей полимеризации и поликонденсации на не-

сколько порядков за счет разработки и использования новых катализаторов для этих процессов; поиск методов синтеза олигомеров и инициаторов, позволяющих регулировать структуру, химический состав, свойства пленкообразователей.

Обычно в рецептуре ЛКМ содержится 3–5 (иногда и более) добавок, составляющих 1–3% массы ЛКМ (в некоторых случаях до 10%) и до 25% стоимости исходного сырья и полупродуктов.

Согласно наиболее распространенной классификации, все модифицирующие добавки подразделяют на четыре основные категории, каждая из которых включает более десятка функциональных групп: А – добавки, контролирующие производство, упаковку и хранение ЛКМ; В – аддитивы, контролирующие нанесение ЛКМ; С – аддитивы, контролирующие пленкообразование; Д – аддитивы, контролирующие свойства покрытий.

Из анализа литературных данных следует, что для получения покрытий с высокой адгезией используются полиэфирные, винилэфирные, бисфенольные и эпоксидные смолы. Установлено также, что целенаправленная модификация пленкообразователя с увеличением содержания в его макромолекулах полярных функциональных групп ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONH}$) приводит к повышению адгезионной прочности.

Например, известно применение в качестве добавок (промо-торов) адгезии полисилоксанов, обладающих водоотталкивающими свойствами. Определенное воздействие на адгезию покрытий оказывают также природа и концентрация различных компонентов-модификаторов ЛКМ: растворителей, пигментов, наполнителей и функциональных добавок.

Природа растворителя влияет на конформацию (форму в пространстве) макромолекул пленкообразователя и тем самым на возможность взаимодействия его функциональных групп с активными центрами металла. С другой стороны, молекулы растворителя могут адсорбироваться на активных центрах металла и ухудшить адгезию. Растворители также играют важную роль при нанесении покрытий при повышенной температуре. В этом случае необходимо учитывать их летучесть и соотношение высоко- и низкипящих компонентов в смесевых составах.

Установлено, что введение пигментов и наполнителей в состав ЛКМ способствует увеличению адгезионной прочности за счет взаимодействия пигментной и полимерной фаз, благодаря

способности некоторых пигментов генерировать реакционноспособные по отношению к пленкообразователю и подложке ионы, за счет диффузии металла подложки в полимерную матрицу. Значительную роль в усилении барьерных свойств играют чешуйчатые пигменты (грунтовки «Металлик», содержащие 3–10% чешуйчатого алюминия), а также слюда мокрого помола.

Перспективно введение добавок для фиксации расположения частиц металлического пигмента в покрытии, которая обеспечивает ориентацию чешуек металла параллельно поверхности подложки.

Антикоррозионными пигментами являются ферриты цинка, кальция, бария или магния. Расширение ассортимента антикоррозионных пигментов возможно путем модифицирования их неорганическими и органическими соединениями. В некоторых случаях пигменты играют роль растворимых анодов по отношению к поверхности железа.

Например, цинковую пыль вводят в рецептуры грунтовок и красок, применяемых для защиты судов, мостов и других сооружений, которые эксплуатируются в жестких атмосферных условиях. Считается, что лучшими противокоррозионными свойствами обладают покрытия, в составе которых присутствует смесь цинковой пыли и оксида свинца.

Если рассматривать проблему потребления ЛКМ, то одним из основных путей повышения защитных свойств покрытий также является направленная модификация серийных ЛКМ различными целевыми добавками, например соединениями с кратными связями, имидами, биосоединениями, аминокислотами и др. Кроме того, использование целевых добавок позволит осуществить снижение энергозатрат при создании покрытий высокотемпературного отверждения за счет каталитического воздействия на процессы полимеризации и дополиконденсации, протекающие в пленкообразующих системах, обеспечивая возможность использования при этом воздействия более мягких температурно-временных полей.

В связи с тем, что лакокрасочные покрытия широко применяются для защиты от коррозии различных изделий из черных и цветных металлов, а стадия окраски готовых изделий часто является лимитирующей в технологическом процессе, ее ускорение считается одним из факторов, необходимым для интенсификации производства в целом. В этой связи разработка быстросохнущих

лакокрасочных материалов – весьма перспективное научно-практическое направление.

Повышение водостойкости, адгезионной прочности, а следовательно, долговечности формируемого покрытия также являются важными требованиями, предъявляемыми к создаваемым новым ЛКМ.

Лакокрасочные материалы, как правило, содержат полимерный пленкообразователь, который растворен или диспергирован в соответствующих растворителях или разбавителях, и различные добавки. Для получения покрытий с заданными оптическими свойствами (окрашенных, прозрачных или непрозрачных) в состав ЛКМ вводят пигменты или красители. Для достижения необходимых свойств покрытий применяют также наполнители – вещества с практически таким же показателем преломления, как и у соответствующего пленкообразующего.

Основные химические реакции, протекающие при образовании готового покрытия из раствора или дисперсии, обусловлены особенностями исходной полимерной системы, не исключая влияния на скорость процесса пленкообразования входящих в состав композиций пигментов и наполнителей. В этой связи химия органических пленкообразователей рассматривает главным образом получение полимеров и олигомеров, их модификацию для приготовления лакокрасочных материалов, а также механизм их превращения в готовое покрытие.

Известно, что свойства лакокрасочных покрытий улучшаются как с ростом молекулярной массы, так и со сложностью строения (считая трехмерная структура) конечной полимерной системы покрытия. С точки зрения химии этого можно достичь двумя путями:

1) применением полимера с достаточно высокой молекулярной массой, для того чтобы обеспечить заданные свойства пленки покрытия без протекания каких-либо химических реакций, связанных с изменением химического строения или молекулярной массы полимерной системы. Такие полимеры используют в виде их растворов или дисперсий, а пленкообразование в этих случаях – результат испарения летучих ингредиентов композиции. Системы такого типа относятся к термопластичным;

2) использованием полимерной системы сложной молекулярной структуры. Поскольку подобные полимеры нерастворимы в обычных растворителях, то конечная химическая структура

покрытия должна формироваться преимущественно из линейных реакционноспособных олигомеров и полимеров в процессе или после испарения растворителя из пленки покрытия. Такие полимерные системы относят к термореактивным.

В связи с тем, что молекулярная масса термореактивного полимера в процессе пленкообразования возрастает, то начальная молекулярная масса такого полимера меньше по сравнению с термопластичными системами. Поэтому при данной вязкости лакокрасочного материала использование термореактивного полимера обеспечивает получение лакокрасочных составов с большим сухим остатком, поскольку вязкость растворов полимера является функцией его молекулярной массы. Свойства термопластичных А и термореактивных Б полимерных композиций, применяемых для получения покровных слоев при отделке автомобилей, приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

**Свойства термопластичных
и термореактивных полимерных композиций**

Показатель	Композиция А	Композиция Б
Сухой остаток, %	20–30	~50
Растворитель	Эфиры и кетоны	Углеводороды
Условия сушки	Четко не определены. Композиция высыхает на воздухе; сушку можно ускорить при повышении температуры	Условия более специфичны и четко определены для каждого конкретного пленкообразующего
Свойства покрытия	Не стойко к действию растворителей и может повторно растворяться в них. Дефекты легко устраняются. Для получения глянцевого покрытия необходимо полирование	Стойко к действию растворителей. Дефекты трудно устраняются. Для получения глянцевого покрытия полирование не требуется

Требования к свойствам покрытия определяют типы используемых полимеров. Так, если разрабатывается покрытие, стойкое к растворителям, то не нужно использовать термопластичный полимер, растворяющийся в ряде органических растворителей. После определения необходимого типа полимера выбор его и подбор состава лакокрасочной композиции является более сложным (и менее однозначным) процессом. Как правило, необходимо совместить ряд противоречащих друг другу факторов (це-

на, долговечность, величина сухого остатка композиции и т. д.) и создать оптимальную рецептуру, в той или иной мере удовлетворяющую предъявляемым требованиям.

При подборе оптимального состава лакокрасочного материала, прежде всего, необходимо знать, как влияют молекулярная масса и строение полимерного пленкообразователя на эксплуатационные свойства покрытия. Например, для лаков на основе полиметилметакрилата желательнее при рабочей вязкости иметь композицию с максимально высоким сухим остатком и полимер, обеспечивающий максимальную атмосферостойкость. Обычно материалы с высоким содержанием сухого остатка получают при использовании низкомолекулярного полимера, а долговечность покрытия существенно увеличивается при применении высокомолекулярного полимера (90 000), увеличение же долговечности покрытий с более высокой молекулярной массой сравнительно невелико.

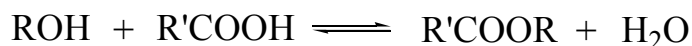
Для контроля молекулярной массы, состава лакокрасочной композиции и реакционной способности полимерной молекулы необходимо знать механизм образования полимера, оптимизировать условия формирования соответствующих надмолекулярных структур, знать методы исследования макромолекул и способы оценки свойств лакокрасочных покрытий.

1.2 Синтез высокомолекулярных соединений

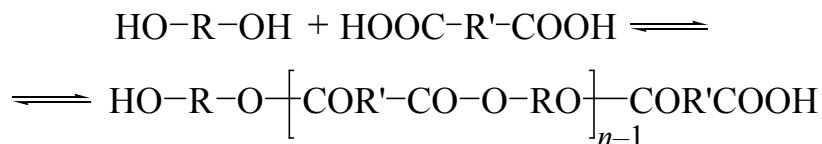
Пленкообразующие олигомеры и полимеры получают в результате ступенчатых и цепных реакций мономеров, соответственно называемых реакциями поликонденсации и полимеризации. В результате поликонденсации получают алкидные, феноло- и аминоформальдегидные, эпоксидные и полиуретановые смолы. Цепные же реакции обычно используют для получения высокомолекулярных соединений на основе акриловых или виниловых мономеров.

1.2.1. Реакции поликонденсации

Реакции поликонденсации аналогичны реакциям, протекающим при конденсации с участием простых органических молекул, например, при этерификации спирта кислотой с образованием сложного эфира и воды:



При взаимодействии двухатомного спирта (гликоля) и двухосновной кислоты протекают реакции полиэтерификации с образованием линейного олигомера или полимера – полиэфира:



Гликоли и двухосновные кислоты имеют по две реакционно-способные группы, поэтому их называют бифункциональными соединениями. При образовании полиэфира последовательно происходит ряд отдельных реакций этерификации, каждая из которых подобна этерификации моноспирта и одноосновной кислоты. Следовательно, молекулярная масса образующегося полимера возрастает ступенчато, а увеличение числа сложноэфирных связей сопровождается соответствующим уменьшением числа свободных гидроксильных и карбоксильных групп.

Изучая и сравнивая кинетику простой этерификации и полиэтерификации, Флори пришел к выводу, что гидроксильные и карбоксильные группы в полимерной молекуле обладают такой же химической активностью, как и в простых мономерных соединениях. Скорость завершающей стадии полиэтерификации описывается уравнением третьего порядка:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}]^2 \cdot [\text{OH}].$$

Установлено, что кислота не только участвует в образовании сложного эфира, но и проявляет каталитическое действие на процесс. Поэтому снижение скорости реакции на завершающих стадиях образования полиэфира связано не с уменьшением реакционной способности концевых функциональных групп вследствие больших размеров молекул, а с особенностями протекания реакций третьего порядка.

Важно отметить, что одним из основных требований для большинства полиэфиров, используемых в лакокрасочных материалах, является низкое содержание свободных карбоксильных групп (низкое кислотное число). Это необходимо для того, чтобы свести к минимуму возможное взаимодействие их с другими ин-

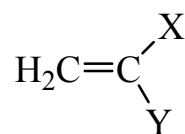
гредидентами лакокрасочной композиции. Поэтому в рецептурах предусматривают избыток гликоля по сравнению с его стехиометрическим содержанием.

Молекулярную массу полиэфира контролируют различными методами. Но чаще всего за ходом реакции полиэтерификации следят путем определения концевых групп (обычно карбоксильных) и вязкости полимера. Установлено, что повышение температуры процесса поликонденсации не влияет на предельные значения молекулярной массы полиэфира, но позволяет увеличить скорость образования полимера.

Применение спиртов и кислот с функциональностью больше двух приводит к получению полимеров пространственного строения. Поликонденсация систем с повышенной функциональностью подчиняется тем же общим принципам, что и бифункциональных композиций: молекулярная масса олигомера и полимера возрастает ступенчато по мере протекания реакции. Однако имеется ряд существенных различий между бифункциональными (линейными) системами и системами с большей функциональностью. Так, было показано, что в системах пространственного строения функциональные группы, особенно гидроксильные, обладают различной химической активностью и существенно отличаются по реакционной способности от таких групп простых органических молекул или полиэфиров линейного строения. Некоторые функциональные группы могут вообще не взаимодействовать с другими реакционноспособными группами. Этим объясняется особенность взаимодействия глицерина и фталевого ангидрида, не подчиняющаяся уравнению третьего порядка, поскольку количества имеющихся и участвующих в этерификации гидроксильных групп различны. При этом необходимо учитывать как наличие в молекулах глицерина первичных и вторичных гидроксильных групп, так и возможность образования частиц микрогеля в системах пространственного строения. Подобное снижение реакционной способности части функциональных групп следует также принимать во внимание, когда в процессе пленкообразования протекает поперечное сшивание макромолекул за счет химического взаимодействия.

1.2.2. Реакции полимеризации

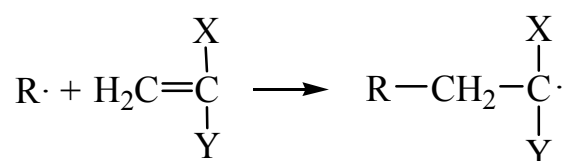
Цепная полимеризация используется для синтеза высокомолекулярных соединений из мономеров общей формулы:



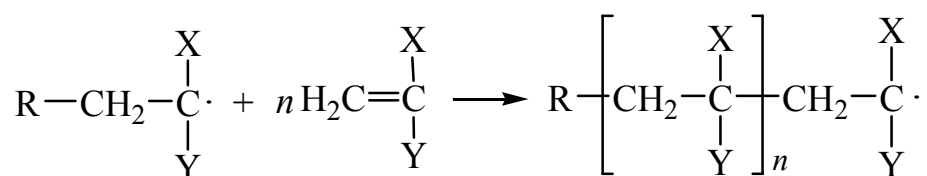
где X = -H, -CH₃, -Hal; Y = -H, -COOR, -OCOR, -Hal, -C₆H₅, -C=N, -COCH₃, -OR.

Такие мономеры способны полимеризоваться по различным механизмам, но при получении пленкообразующих веществ наибольшее значение имеет свободнорадикальная полимеризация, включающая следующие стадии:

– иницирование:



– рост цепи:



– обрыв цепи:

а) рекомбинация



б) диспропорционирование

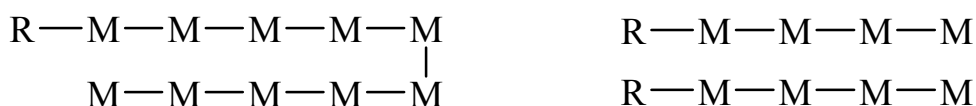


Стадия иницирования и образования макромолекулы высокомолекулярного соединения протекает на протяжении долей секунды. Следовательно, этот процесс характеризуется образованием макромолекулы уже в самом начале процесса и тем, что, как правило, образовавшийся полимер не претерпевает изменений в течение последующих стадий реакции. Мономер присутствует в

такой системе до окончания процесса полимеризации, и продолжительность реакции главным образом сказывается на выходе полимера. На молекулярную массу полимера оказывает существенное влияние наличие свободных радикалов, присутствующих в реакционной массе, а не все содержимое системы, как в случае поликонденсации. Поэтому и методы, обычно применяемые для регулирования молекулярной массы полимера, получаемого цепной полимеризацией, совершенно отличны от поликонденсации.

Основными факторами, влияющими на молекулярную массу полимера, получаемого в растворе, являются концентрации инициатора и мономера, температура процесса, наличие регуляторов полимеризации.

Чем выше концентрация инициатора, тем меньше молекулярная масса образующегося полимера, так как одновременно будет расти большее количество цепей:



где M – мономерное звено.

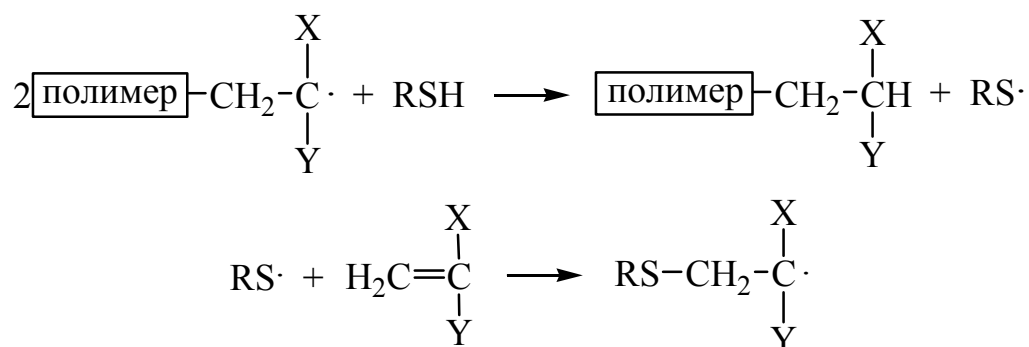
Как видно из приведенной схемы, удвоение концентрации свободных радикалов в 2 раза уменьшает молекулярную массу получаемых макромолекул. В действительности же зависимость между концентрацией инициатора и молекулярной массой получаемого полимера является более сложной; следует учитывать и другие факторы, такие как эффективность свободных радикалов в реакциях иницирования (особенно при их высоких концентрациях), возможность взаимодействия двух свободных радикалов инициатора между собой (клеточный эффект). Обычно молекулярная масса получаемого полимера обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора.

Как правило, при полимеризации в растворе добавляют до 2% инициатора (от массы мономера) для получения полимеров с молекулярной массой не более 30 000.

С повышением температуры при свободнорадикальной полимеризации ускоряются как реакции роста, так и обрыва цепи. Но, как установил Флори, скорость реакции обрыва цепи увеличивается значительно быстрее, чем скорость роста. Иными словами, повышение температуры в определенных пределах приводит к уменьшению молекулярной массы образующихся полимеров.

Концентрация мономера также влияет на молекулярную массу образующегося полимера, так как при полимеризации в растворе вероятность столкновения растущего полимерного радикала с молекулой мономера будет снижаться при уменьшении концентрации мономера.

Для снижения молекулярной массы получаемого полимера используют регуляторы полимеризации. Действие регулятора состоит в обрыве растущей цепи и иницировании роста другой цепи:



При этом скорость процесса сохраняется, так как одновременно с исчезновением каждого полимерного радикала образуется новая полимерная цепь. Соотношение количеств регулятора полимеризации, мономера и инициатора, а также температуру полимеризации выбирают так, чтобы обеспечить максимально возможное управление процессом при его минимальной стоимости.

Обычно регуляторами полимеризации являются вещества, которые содержат подвижный атом водорода, например меркаптаны (тиофенол, *трет*-бутилмеркаптан и пр.), а также некоторые растворители (толуол, четыреххлористый углерод, изопропилбензол и др.).

Образование свободных радикалов – инициаторов полимеризации возможно различными путями: нагреванием, действием частиц высоких энергий, термической диссоциацией некоторых органических соединений, использованием окислительно-восстановительных систем.

При УФ-облучении мономера в присутствии фотосенсибилизатора также происходит образование свободных радикалов. Например, при УФ-облучении смеси метилметакрилата, азо-бис-изобутиронитрила и бензофенона светом с длиной волны 3000 Å в ней возникают свободные радикалы и эффективно протекает процесс полимеризации.

Наиболее распространенным методом образования свободных радикалов является термическое разложение некоторых органических соединений (пероксидов, гидропероксидов, динитрила азобис-изомасляной кислоты).

Подобные соединения характеризуются критической температурой разложения ($T_{кр}$), при которой начинается процесс образования свободных радикалов, а также периодом полураспада (Π_p) при заданной температуре разложения (T). Значения этих величин для некоторых пероксидных инициаторов приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

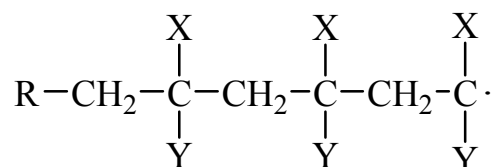
Основные характеристики пероксидных инициаторов

Инициатор	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\Pi_p, \text{ч}$
Гидропероксид <i>трет</i> -бутила	110	100	165,00
		115	21,50
		130	3,20
Гидропероксид кумола	110	115	472,00
		130	113,00
		145	29,00
Гидропероксид <i>n</i> -ментана	100	130	12,50
		145	3,20
		160	0,90
Гидропероксид диизопропилбензола	100	–	–
Пероксид дикумила	100	115	12,40
		130	1,84
		145	0,28
Пероксид ди- <i>трет</i> -бутила	100	100	218,00
		115	34,00
		130	6,40
Пероксид циклогексанона	90	85	20,00
		110	3,85
		115	1,01
Пероксид метилэтилкетона	80	85	81,20
		100	16,20
		115	3,60
Пероксид <i>n</i> -хлорбензоила	75	50	310,00
		85	2,90
		100	0,50
Пероксид ацетила	75	–	–
Пероксид бензоила	70	70	13,00
		85	2,15
		100	0,40
Пероксид лаурила	65	50	54,20
		70	3,38
		85	0,50

Инициаторы необходимо выбирать таким образом, чтобы в условиях полимеризации они распадались с требуемой скоростью. Кроме того, для исключения возможности протекания побочных реакций следует учитывать различную активность и эффективность образующихся свободных радикалов, атакующих молекулы мономеров. Так, полагают, что по сравнению с радикалами, полученными из динитрила азо-*бис*-изомасляной кислоты, радикалы, возникающие при распаде пероксида бензоила, с большей вероятностью атакуют полимерные молекулы, отрывая от них атом водорода. Следовательно, пероксид бензоила способствует разветвлению цепи путем иницирования процесса полимеризации вновь возникающими полимерными радикалами.

Окислительно-восстановительные иницирующие системы представляют особый интерес в тех случаях, когда необходимо, чтобы температура полимеризации была ниже температуры разложения обычных инициаторов. Например, если раствор ненасыщенного полиэфира в стироле предназначен для нанесения на теплочувствительную подложку, то для снижения температуры разложения пероксидного инициатора в смесь добавляют N,N-диметиланилин. Если температура полимеризации оказывает влияние на структуру получаемого полимера, как, например, в случае сопряженных диенов, способных полимеризоваться в положение как 1,2, так и 1,4, когда понижение температуры полимеризации способствует увеличению доли структуры с присоединением в положения 1,4 и улучшению качества полимера, то для активирования распада инициатора используют соли кобальта или третичные ароматические амины.

Расположение отдельных мономерных единиц в молекулах полимера определяется условиями роста полимерной цепи. Но наиболее вероятно, что каждая мономерная единица будет присоединяться к растущей полимерной цепи постоянным и определенным способом с образованием характерной для большинства полимеризационных материалов структуры «голова к хвосту»:

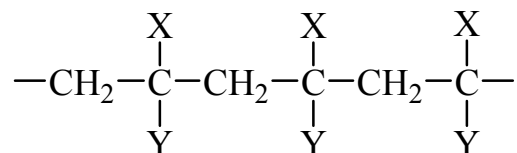


Рассматривая структуру такого полимера, легко заметить, что каждый четный атом углерода полимерной цепи, начиная со вто-

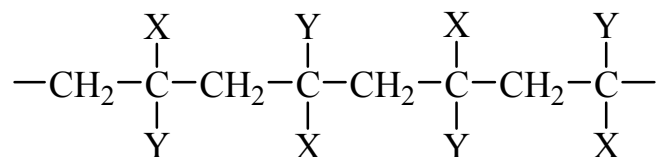
рого, является асимметрическим (исключая лишь атомы, расположенные в центре молекулы) и вполне возможно преимущественное *d*- или *l*-размещение заместителей.

Для разделения возможных структур такого типа Натта ввел термин «тактичность». *Изотактической* называется структура с одинаковой конфигурацией заместителей у асимметрического атома углерода; *синдиотактической* называется структура, в которой попеременно чередуются асимметрические атомы углерода *d*- и *l*-конфигураций; для *атактической* структуры характерно статистическое расположение асимметрических атомов *d*- и *l*-конфигураций по длине полимерной цепи. Например:

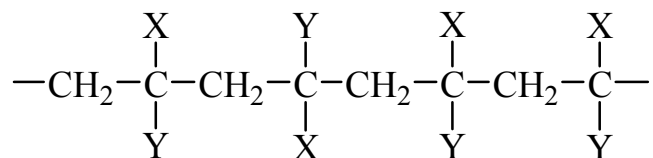
1) изотактический полимер:



2) синдиотактический полимер:



3) атактический полимер:



Образование стереорегулярных (изо- или синдиотактических) полимеров обычно происходит в результате ионной полимеризации в присутствии гетерогенной катализирующей системы. Однако в настоящее время имеются сведения о возможности управления стадией роста цепи также и в процессе свободнорадикальной полимеризации. В этих случаях процесс проводят при низких температурах в присутствии растворителей, способных к комплексообразованию с мономером; такие условия оказывают влияние на характер присоединения молекулы мономера к растущей цепи. Свойства стереорегулярных полимеров заметно отличаются от свойств их атактических аналогов, что имеет существенное значение при подборе и получении полимеров для использования

в качестве пленкообразующих. Следует отметить, что наблюдаемые различия не такие, как можно было ожидать по аналогии с простыми органическими молекулами.

В веществах с небольшими по размеру молекулами отсутствие определенных элементов симметрии в молекуле обуславливает оптическую активность, но мало влияет на способность веществ к кристаллизации. Степень симметрии заместителей в макромолекулах оказывает сильное воздействие на способность вещества к кристаллизации, на его механические свойства, растворимость, температуры плавления ($T_{пл}$) и стеклования ($T_{ст}$), но обычно не влияет на оптическую активность. Так, например, изо- и синдиотактический поливинилизобутиловые эфиры кристалличны (с характерной резкой картиной дифракции рентгеновских лучей), нерастворимы в метилэтилкетоне и бутиловом спирте, в то время как атактический полимер каучукоподобен, имеет диффузную рентгенограмму и растворим в метилэтилкетоне и бутиловом спирте.

Влияние регулярности структуры на свойства полиметилметакрилата наглядно показано в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Влияние структуры полиметилметакрилата на его свойства

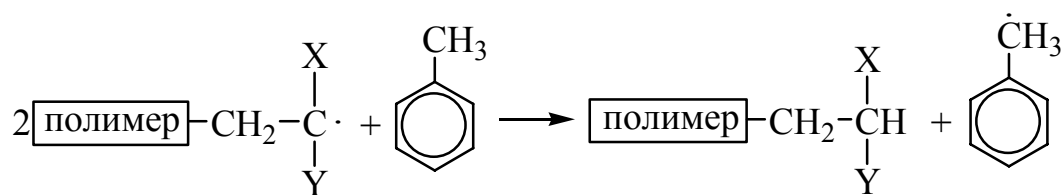
Структура	$T_{ст}$, °C	$T_{пл}$, °C
Изотактическая	115	200
Синдиотактическая	45	160
Атактическая	104	—

Пониженная растворимость стереорегулярных полимеров ограничивает их использование в лакокрасочных композициях; поэтому реакции полимеризации следует проводить в таких условиях, чтобы свести к минимуму возможность образования стереорегулярной структуры.

Обрыв растущей полимерной цепи может происходить либо рекомбинацией активных радикалов, либо диспропорционированием, причем преобладание того или другого механизма зависит от условий полимеризации и строения боковых групп мономера. Так, например, при температуре 60°C в случае полимеризации стирола преобладает обрыв растущих цепей рекомбинацией, тогда как в случае полимеризации метилметакрилата – диспропорционированием.

Помимо растворителей на свободнорадикальную полимеризацию существенное влияние оказывает введение органических и неорганических комплексообразователей, например неорганических солей переходных металлов, а также кислот, усиливающих или уменьшающих поляризацию двойной связи в мономере. Недавно показано, что состав полимера можно регулировать, применяя полимерные эмульгаторы. Например, при эмульсионной полимеризации метилметакрилата в присутствии атактического поливинилпиридинийацетилхлорида образуется атактический полиметилметакрилат, в то время как в присутствии аналогичного эмульгатора изотактического строения возникает полимер со свойствами стереоблока.

Двойная связь, образуемая на конце полимерной молекулы при обрыве растущей цепи диспропорционированием, является возможным центром начала деструкции. Было показано, что полиметилметакрилат с двойными связями на концах полимерных молекул деструктируется легче, чем аналогичный полимер с насыщенными концевыми группами; кроме того, двойная связь активирует соседнюю метиленовую группу и способствует протеканию в этом месте химической реакции. Обычно наличие таких активных центров в полимерных молекулах нежелательно, поскольку их присутствие может привести к преждевременному разрушению лакокрасочной пленки. Обрыв растущей цепи путем диспропорционирования можно свести к минимуму тщательным подбором условий полимеризации. Одним из простейших способов является использование регуляторов передачи цепи с тем, чтобы обрыв всех полимерных молекул происходил через регулятор:



Полимеризация мономеров может осуществляться различными способами: блочной полимеризацией, полимеризацией в растворе, в суспензии и в эмульсии. При блочной полимеризации отвод реакционного тепла затруднен, а полимер образуется в виде твердого вещества, которое необходимо растворить перед использованием. Блочные полимеры редко применяют в качестве пленкообразующих.

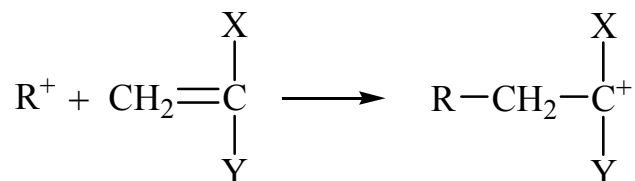
При проведении полимеризации в растворе температура процесса легко регулируется путем подбора растворителя с подходящей температурой кипения, а раствор полученного полимера может быть непосредственно использован для приготовления лакокрасочных композиций. Полимеризация в растворе широко применяется для получения виниловых и акриловых полимеров.

В процессе суспензионной полимеризации тепловой режим регулируется легко. Однако получаемый полимер загрязнен примесями. Суспензионная полимеризация используется для получения виниловых полимеров при приготовлении органозолей.

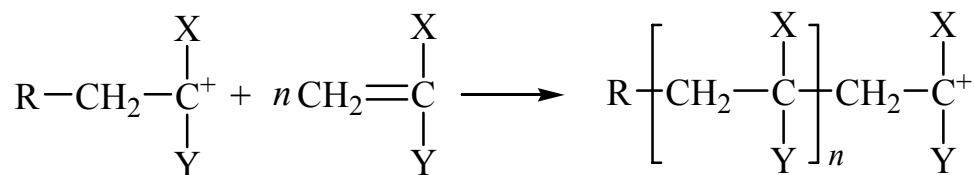
При эмульсионной полимеризации как в водной, так и в неводной средах происходит быстрое образование полимеров с большей молекулярной массой и меньшей полидисперсностью, чем при полимеризации в растворе. Этим способом иногда возможно получение сополимеров, с трудом образующихся при сополимеризации в растворе. Полимерные эмульсии непосредственно применяются в некоторых лакокрасочных составах. В случае проведения эмульсионной полимеризации в неводной среде получаемые полимеры более гидрофобны из-за нечувствительности к воде используемых стабилизаторов и коллоидов.

Виниловые и акриловые мономеры полимеризуются, кроме свободнорадикальной полимеризации, и другими способами. Иногда при синтезе лаковых углеводородных полимеров применяют катионную полимеризацию. Механизм этого процесса внешне аналогичен ранее обсужденному свободнорадикальному процессу, включая следующие стадии:

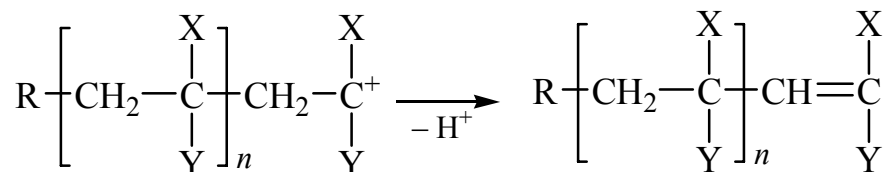
1) инициирование:



2) рост цепи:



3) обрыв цепи:



1.2.3. Синтез сополимеров

Для достижения оптимальных свойств лакокрасочного материала и образующегося покрытия часто оказывается необходимым проведение модификации входящего в его состав пленкообразователя (полимера). На первый взгляд кажется, что простейший подход к этой проблеме состоит в смешении подходящих гомополимеров для получения композиции, образующей покрытие с заданной твердостью и эластичностью. К сожалению, таким образом можно поступать не всегда, так как многие гомополимеры несовместимы друг с другом (табл. 1.4).

Таблица 1.4

**Перечень несовместимых друг с другом,
но наиболее часто применяемых акриловых полимеров**

Полиметакрилат	Поли- <i>трет</i> -бутилвиниловый эфир
Полиметилакрилат	Полиэтилакрилат Полибутилакрилат Полиметилметакрилат Полистирол
Полиэтилакрилат	Полиметилметакрилат Полиэтилакрилат Полибутилакрилат Полиизоборнилметакрилат Полиизопрпилакрилат Полистирол
Полибутилакрилат	Полиметилметакрилат Полиизобутилметакрилат Поли- <i>втор</i> -бутилакрилат Поли- <i>трет</i> -бутилакрилат Полистирол
Полиметилметакрилат	Полиэтилметакрилат Полибензилметакрилат Полистирол
Полиэтилметакрилат	Полиметилметакрилат

Окончание табл. 1.4

Полиизоборнилметакрилат	Полистирол
Полибензилметакрилат	Полиизоборнилметакрилат Полистирол
Полиизопропилакрилат	Полибутилакрилат Поли- <i>трет</i> -бутилакрилат
Полиизобутилметакрилат	Полиметилметакрилат
Поли- <i>втор</i> -бутилакрилат	Поли- <i>трет</i> -бутилакрилат
Поли- <i>трет</i> -бутилвиниловый эфир	Полиизобутилвиниловый эфир

Как видно из приведенных примеров, даже родственные полиэтилметакрилат и полиметилметакрилат несовместимы.

Термодинамическое условие совместимости полимеров – это наличие взаимодействия полимер I – полимер II с тем, чтобы в результате межмолекулярного взаимодействия при смешении энтальпия системы уменьшилась, т. е. значение ΔH в уравнении свободной энергии было отрицательным:

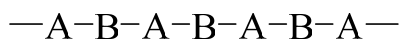
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S,$$

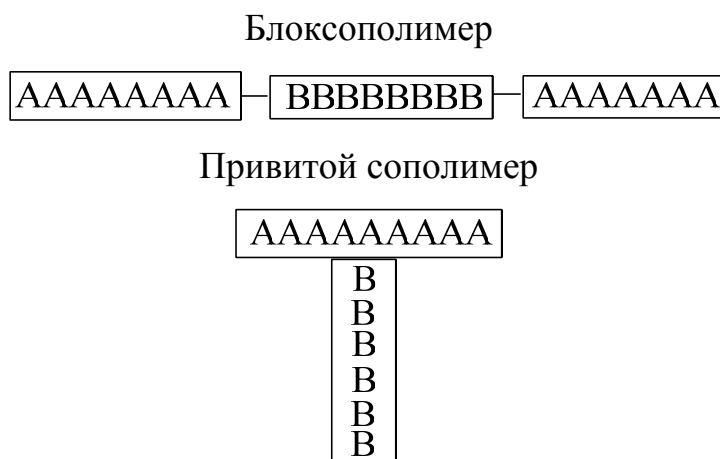
где ΔG – изменение свободной энергии системы при смешении; ΔH – изменение энтальпии системы; T – температура, К; ΔS – изменение энтропии системы при смешении.

Взаимодействию полимеров способствует наличие в составе их макромолекул полярных групп. Например, если в одну из макромолекул двух смешиваемых полимеров ввести амидные группы, а в другую – карбоксильные, то это может обеспечить их совместимость. Такой метод иногда используют для получения некоторых лакокрасочных материалов, но он имеет ряд недостатков: мономеры, содержащие полярные группы, достаточно дороги, а кроме того, необходимо готовить смеси растворов двух полимеров.

Другой и наиболее широко применяемый метод химической модификации свойств полимеров – это сополимеризация. При сополимеризации в состав получаемого сополимера вводят мономерные единицы, необходимые для достижения заданных свойств пленкообразующего. Из мономерных единиц А и В можно получить сополимеры трех основных типов:

Статистический сополимер





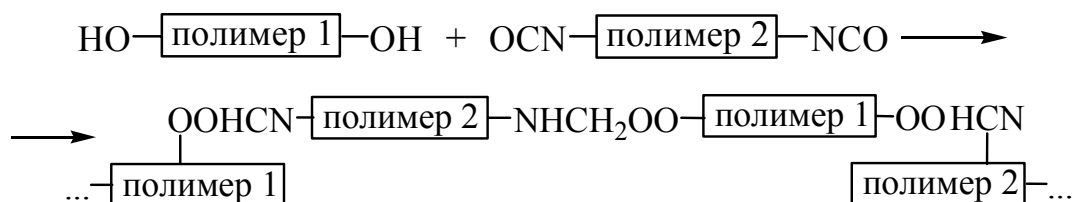
Таким образом, введение в состав цепи гомополимера звеньев второго мономера (сополимера) – эффективный метод воздействия на свойства образующегося высокомолекулярного соединения.

Состав сополимера при радикальном процессе не зависит от вида инициирования: термического, фотохимического, ионизационного или с помощью окислительно-восстановительных систем.

Статистические сополимеры. При полимеризации смеси двух мономеров образующиеся сополимерные макромолекулы редко имеют тот же состав, что и исходная смесь мономеров. Методом фракционирования доказано, что сополимер винилхлорида и винилацетата, полученный из эквимолярной смеси мономеров, представляет собой ряд сополимеров, в которых соотношение винилхлоридных и винилацетатных звеньев колеблется от 75 : 25 до 42 : 58. Таким же образом было показано, что акриловые эфиры присоединяются к полимерной цепи гораздо быстрее, чем винилхлорид. Некоторые ненасыщенные соединения, которые с трудом образуют гомополимеры, легко вступают в реакции сополимеризации. Примером этого является малеиновый ангидрид, который не образует гомополимер, но легко сополимеризуется со стиролом. Попытки создания теории, удовлетворительно объясняющей большинство из отмеченных выше явлений, привели к разработке известного уравнения состава сополимера.

Блоксополимеры и привитые сополимеры. Блоксополимеры и привитые сополимеры обладают свойствами, которые заметно отличаются от свойств статистических сополимеров того же состава. В результате блочной и привитой сополимеризации образующиеся макромолекулы содержат более или менее длинные последовательности звеньев каждого мономера. Однако эти сополимеры

широко не используют в лакокрасочных композициях, хотя они вполне доступны. Это относится, например, к системам, где две различные полимерные макромолекулы связываются химически, либо в процессе пленкообразования, либо до него. Так, при синтезе полиуретана из полимерного гликоля (полимер 1) и полимерного диизоцианата (полимер 2) возникает сополимер блочного типа, размер блоков в котором в определенной степени влияет на свойства получаемого покрытия:



Привитые сополимеры получают созданием в полимерной молекуле активных свободных радикалов, путем отрыва атома водорода или в результате присоединения по остаточным двойным связям. По этим активным центрам затем происходит образование полимерных боковых цепей.

Процесс прививки активируется инициаторами свободнорадикального типа, способными атаковать полимерные цепи. Преимущество сополимеров этого типа заключается в более эффективном использовании пластифицирующего действия мономера по сравнению с простыми статистическими сополимерами. Например, привитой сополимер стирола на полиэтилакрилате более эластичен и мягок, чем статистический сополимер того же состава. Хотя при одинаковой эластичности привитой сополимер содержит меньше этилакрилата и значительно дешевле.

1.2.4. Химическая модификация полимеров

Модификация полимеров – направленное изменение свойств полимеров с целью придания им новых ценных технических качеств. При химической модификации исходный полимер подвергается физическому или химическому воздействию, в результате чего он превращается в новый полимер иного химического строения.

Химическая модификация осуществляется путем замещения атомов Н или атомов других элементов, а также различных групп полимерной цепи на другие атомы и группы. В результате таких

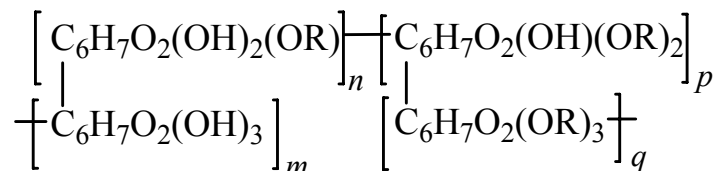
превращений полимер приобретает новые свойства. Например, полимер может стать растворимым в органических растворителях и начнет размягчаться при нагревании. Благодаря этому становится возможным его переработка в различные изделия (пленки, волокна, литые и прессовочные изделия, лаки и т. д.).

Химическая модификация используется для придания полимерам кислотных или основных свойств путем введения соответствующих группировок. Широко применяется замещение атома водорода в полиэтилене, ПВХ и других виниловых полимерах на атом хлора с получением хлорированного полиэтилена и др. Часто процесс хлорирования сочетают с одновременным воздействием диоксида серы, в результате чего образуется сульфохлорированный полимер. Большое распространение имеет реакция замещения водорода в бензольном кольце полистирола и его гомологов для синтеза ионно-обменных полимеров – ионитов, содержащих в бензольном кольце кислую сульфогруппу. При действии пентахлорида фосфора на полистирол получают фосфорилированный полимер, содержащий кислые фосфоновые группы.

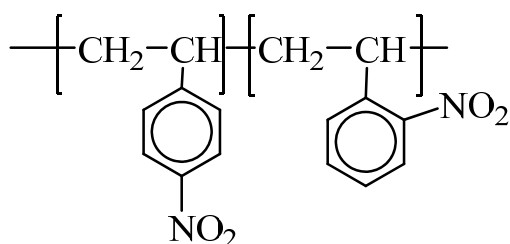
Широко используется для модификации гидроксилсодержащих полимеров замещение атомов водорода в гидроксильной группе на алкильную или ацильную группу. При соответствующей обработке целлюлозы, поливинилового спирта (ПВС) и других полимерных спиртов получают простые и сложные эфиры целлюлозы, а также ацетали с альдегидами ПВС.

Применяемые реакции являются обычными превращениями органического синтеза и протекают в тех же условиях, что и в случае низкомолекулярных соединений. Конечный продукт определяется полимерной природой исходного вещества. Характерной особенностью процессов модификации полимеров является то, что они протекают не полностью, сопровождаются побочными реакциями. Это обусловлено влиянием ряда химических и физических факторов (природа реагентов и катализаторов, строение цепей полимеров, их структура и др.). Поэтому в результате реакций образуется смесь различных по своему строению макромолекул, каждая из которых содержит различные звенья в разнообразных сочетаниях. В итоге полученный полимер является химически неоднородным, т. е. разнотельным, так как его макромолекула состоит из различных звеньев. Например, в результате замещения части гидроксильных групп в целлюлозе

получится полимер, который содержит глюкозидные звенья, у которых замещено 3, 2 или 1 гидроксил (наряду с некоторым количеством незамещенных звеньев):



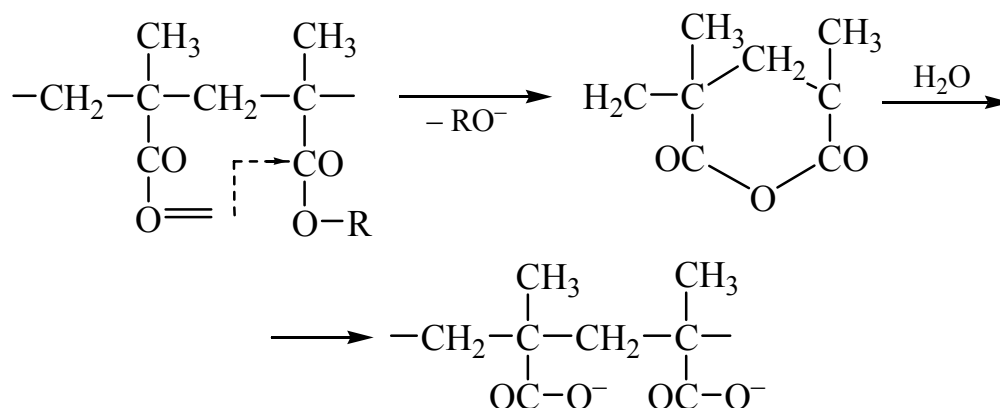
Таким образом, в макромолекуле целлюлозы содержатся звенья четырех типов, при этом не учитывается изомерия замещения, в результате которой может прибавиться еще шесть видов изомерных звеньев, кроме того, эти звенья распределяются в макромолекуле по большей части статистически беспорядочно, что еще больше увеличивает эффект разноразности. Все это влияет на свойства полимера. При нитровании и сульфировании, например, у полистирола образуются монозамещенные изомерные звенья:



Имеет значение гетерогенность системы. Если проводить подобные реакции в гомогенном растворе, то можно получить однородный высокозамещенный полимер. Но даже в гомогенных условиях в ряде случаев не удается достичь полного замещения реакционноспособных групп. Это объясняется взаимным стерическим и электростатическим влиянием различных групп, находящихся в непосредственной близости по цепи полимера (так называемый «эффект соседа»).

При получении ацеталей поливинилового спирта (ПВС) действием альдегидов на ПВС из-за «эффекта соседа» удается заместить не более 86% гидроксильных групп. При хлорировании полиэтилена замещение водорода легко протекает до 60% содержания хлора. Затем реакция замедляется и после замещения на 73% прекращается, не достигая теоретического значения 85,5%. Это связано с тем, что на первой стадии образуются только группы

$\text{CH}_2\text{-CH-Cl}$ (56,8% Cl), затем возникают звенья CHCl-CHCl (73,2% Cl). После этого процесс хлорирования прекращается в результате индукционного влияния атомов хлора по цепи. Характерным примером ускорения реакции за счет «эффекта соседа» является омыление сополимера (метакрилата и метакриловой кислоты):



В случае частично омыленного поливинилацетата это взаимодействие осуществляется через образование цикла с помощью водородной связи, которая облегчает омыление ацеталей и ацетатов за счет повышения их реакционной способности. Следует отметить, что реакции химической модификации протекают под действием активных реагентов и могут сопровождаться деструкцией полимерных макромолекул. Это особенно существенно для целлозольвов, которые легко гидролизуются из-за наличия ацетальных связей. Поэтому условия, при которых проводится реакция, должны выбираться с учетом особенностей исходного полимера, чтобы свести к минимуму процесс деструкции; кроме того, при химической модификации могут протекать различные нежелательные побочные реакции, которые отрицательно скажутся на свойствах получаемого продукта.

В табл. 1.5 приведены примеры основных реакций химической модификации полимеров с соответствующими им схематическими изменениями строения макромолекул. Только в реакциях первого типа строение исходных полимерных цепей сохраняется. Это характерно для полимераналогичных превращений. Во всех остальных случаях строение макромолекулы существенно изменяется. Поэтому эти реакции модификации нельзя отнести к полимераналогичным превращениям.

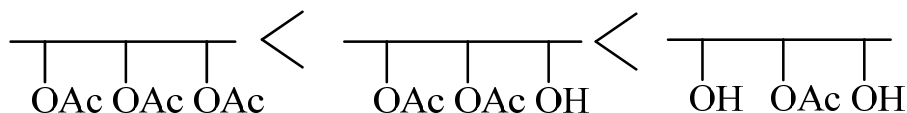
- конфигурационного и конформационного эффекта;
- электростатического эффекта;
- морфологического эффекта;
- кооперативного эффекта;
- эффекта неомогенной активности;
- влияния длины цепей и концентраций.

В чистом виде каждый из них проявляется редко, обычно реакционная способность функциональной группы определяется суммированием нескольких из них.

1. Доступность функциональных групп обусловлена в основном стерическими препятствиями, которые существенно выше при наличии объемистых группировок в полимерной цепи по сравнению с теми же группировками в низкомолекулярном соединении.

Ограниченная доступность функциональных групп может быть обусловлена и конформационным эффектом, например, повышение жесткости цепи в процессе циклизации полиамидокислоты в полиимиды приводит к уменьшению скорости реакции с конверсией.

2. Влияние соседних групп – наиболее частый эффект, который замедляет или ускоряет реакции функциональных групп, соединенных с основной цепью макромолекул. При исследовании щелочного гидролиза поливинилацетата установлено повышение скорости в ряду триад:



Ацетатная группа, расположенная между двумя ОН-группами, омыляется в 100 раз быстрее, чем находящаяся между двумя ацетатными.

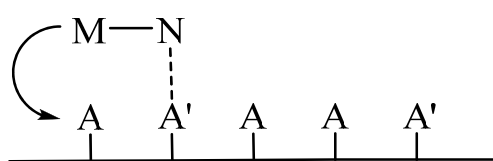
Причина этого – адсорбция каталитически активных ионов OH^- на образующихся гидроксильных группах, что повышает локальную концентрацию щелочи в районе омыляемой группы и ускоряет реакцию.

3. Конфигурационный и конформационный эффекты. Характер соединения звеньев в цепи и их пространственное расположение существенно влияют на скорость полимераналогичных превращений. Например, изотактические полимеры реагируют быстрее синдиотактических или атактических.

У гибкоцепных макромолекул доступность для низкомолекулярного соединения их функциональных групп будет зависеть от характера взаимодействия полимера с растворителем. В «хороших» растворителях разбухание клубков улучшает их проницаемость для низкомолекулярного соединения и повышает скорость реакции. В этом случае скорость реакции определяется не химической активностью функциональных групп, а диффузионными ограничениями, обусловленными конформационным состоянием высокомолекулярного соединения. На практике влияние конформации прослеживается путем осуществления одного и того же полимераналогичного превращения в растворителях, отличающихся по термодинамическому качеству в отношении полимерного субстрата.

4. Электростатический эффект: взаимодействие одинаково или различно заряженных групп в цепи может как замедлять, так и ускорять полимераналогичные превращения. В реакции щелочного гидролиза полиакриламида электростатическое отталкивание отрицательно заряженными карбоксилатными группами гидроксид-иона способствует замедлению процесса (совместное проявление с эффектом соседней группы). Иногда одинаково заряженные группы, отталкиваясь, разворачивают макромолекулярный клубок, что облегчает взаимодействие непрореагировавших групп с реагентом (совместное проявление с конформационным эффектом).

5. Кооперативный эффект обусловлен вторичными взаимодействиями между участками макромолекул субстрата и фрагментами молекул реагента, не участвующими в основном химическом взаимодействии:



Функциональная группа А полимерной цепи является реакционным центром и взаимодействует с функциональной группой М реагента. При этом взаимодействуют между собой группа А' полимера и вторая функциональная группа N реагента (кулоновское взаимодействие, водородная связь). Вторичное взаимодействие А'...N стабилизирует переходное состояние, образованное группами А и М, и ускоряет тем самым основную реакцию.

6. Морфологический эффект проявляется только при гетерогенных полимераналогичных превращениях. Аморфный полимер,

сильно набухая в реакционной среде, быстрее подвергается полимераналогичному превращению, чем кристаллический. Ассоциация макромолекул в растворе уменьшает доступность функциональных групп и снижает скорость реакции.

7. Эффект негомогенной активности проявляется в побочном связывании низкомолекулярного реагента полимерной матрицей и «исключением» его из основной реакции. Здесь имеется в виду связывание реагента за счет Н-связей, ван-дер-ваальсовых сил; реагент оказывается «иммобилизованным» около определенных участков макромолекул и не вступает в основное взаимодействие по функциональным группам.

8. Влияние длины цепи и концентрации: с повышением молекулярной массы полимера размеры клубков и вязкость раствора возрастают, что увеличивает диффузионные ограничения и неравномерности в распределении концентрации реагирующих групп (концентрация низкомолекулярного реагента внутри клубков всегда меньше средней по реакционному объему).

1.2.5. Влияние растворителей на процессы пленкообразования и эксплуатационные свойства покрытий

Образование покрытий из органорастворимых лакокрасочных материалов связано с испарением растворителя и взаимодействием реакционноспособных групп компонентов пленкообразователя. Пленкообразование при улетучивании растворителей делат условно на две стадии:

– улетучивание растворителя со свободной поверхности жидкого слоя, образование поверхностного слоя вязкого геля с нарастающей во времени плотностью;

– удаление из покрытия «остаточного растворителя». Чем сложнее химическое строение пленкообразующих веществ, тем медленнее протекает вторая стадия и тем больше растворителя остается в слое покрытия.

Одним из важных условий пленкообразования при улетучивании растворителя должно быть медленное нарастание вязкости системы: чрезмерно высокая летучесть растворителя может привести к дефектам покрытия, снижению физико-механических и защитных свойств. При химическом взаимодействии реакционноспособных компонентов пленкообразующей системы протекает

процесс образования из олигомеров сшитого полимера, сетка которого сформирована ковалентными связями. Все остальные типы связей в пространственной сетке (ионные, водородные, координационные) образуют физические узлы, которые формируют пространственные структуры, способные к обратимому разрушению без разрыва химических связей.

Надмолекулярная организация полимеров – это взаимное расположение в пространстве и характер взаимодействия между структурными элементами, образующими макроскопическую полимерную структуру. Структура покрытий определяется надмолекулярной структурой полимера, которая частично остается при растворении, а затем переходит в пленку покрытия. С другой стороны, взаимодействие полимера с растворителем сказывается на процессах структурообразования.

Органические покрытия трехмерного строения на основе аморфных полимеров характеризуются сложной надмолекулярной организацией, основа которой закладывается при синтезе олигомеров, в растворе, на разных стадиях пленкообразования. При этом основной структурной единицей является глобула как термодинамически наиболее выгодная форма. Размеры глобул и их способность к образованию морфологии более сложных форм зависят от химического строения пленкообразователя и его термодинамического сродства с используемым растворителем. Органические покрытия можно рассматривать как совокупность микроделей, объединенных в трехмерную сетку – макродель. Условия формирования сетки на молекулярном и надмолекулярном уровнях обуславливают свойства покрытий.

Критерием качества растворителя являются его термодинамические характеристики по отношению к пленкообразователю. На практике в лакокрасочной технологии используют теорию Гильдебранда – Скетчарда в виде концепции трехмерного параметра растворимости. Природа растворителя влияет на величину характеристической вязкости полимерных растворов, что можно объяснить различной плотностью упаковки полимерного клубка в различных растворителях. В хороших растворителях взаимодействие олигомер – растворитель достаточно сильное, происходит глубокое взаимное проникновение и переплетение макромолекул, образуются удлиненные, плотно расположенные друг относительно друга рыхлые глобулярные образования и их ассоциаты, вязкость

раствора при стационарном течении высокая. Доступность функциональных групп для межмолекулярного взаимодействия максимальна. В плохом растворителе макромолекулы находятся в виде индивидуальных плотных глобул, соприкасающихся при увеличении концентрации только своими поверхностями. Взаимодействие функциональных групп стерически затруднено.

Добавка до 10% «нерастворителя» к растворам полимера в хорошем растворителе повышает межцепное взаимодействие внутри структурных элементов раствора, изменяя процессы пленкообразования и структуру покрытий. Поскольку требуемый комплекс свойств покрытий, в частности меламиноалкидных, должен быть сочетанием высокой твердости, ударной прочности и эластичности, что является результатом разнообразных реакций взаимоотверждения алкидных смол и меламиноформальдегидного олигомера (МФО), а также активного самоотверждения МФО, комбинация растворителей должна обеспечить возможность протекания необходимой совокупности химических реакций, формируя надмолекулярные образования оптимальной плотности и обеспечивая подвижность и доступность функциональных групп.

При использовании смесей высокофункциональных пленкообразователей в жидком лакокрасочном материале возможно их взаимодействие при комнатной температуре. Поэтому для обеспечения жизнеспособности ЛКМ в течение длительного времени при хранении в жидком состоянии необходима стабилизация пленкообразователей. Правильный подбор растворителя и его количества позволит стабилизировать высокоактивную пленкообразующую систему. Функциональные группы растворителя блокируют функциональные группы пленкообразователей, препятствуют их взаимодействию в условиях хранения.

Глава 2

РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА

Масла в исходном (сыром) виде и в различных модифицированных формах до сих пор являются распространенными пленкообразующими для производства лакокрасочных материалов, несмотря на промышленное получение различных типов синтетических полимеров на основе виниловых, акриловых мономеров, а также полимеров поликонденсационного типа разнообразного химического строения.

Сырые масла являются основой некоторых лакокрасочных материалов, используемых, например, для окраски объектов, которые эксплуатируются в атмосферных условиях. Однако медленное высыхание и сравнительно плохая влагостойкость формируемых покрытий ограничивают их широкое применение.

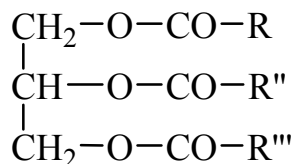
С целью улучшения качества пленок растительные масла (даже высыхающие) подвергают специальной предварительной обработке. Для улучшения качества пленок используют и прием модификации масел соединениями других типов, например различными непредельными мономерами (стиролом, акрилатами, малеиновым ангидридом) и олигомерами. Это позволяет не только улучшить качество пленок, но и направленно регулировать их свойства. Модифицированные, термообработанные, изомеризованные масла, включая масляные лаки и алкидные смолы, широко применяются для изготовления эмалей холодной и горячей сушки.

Химические свойства маслосодержащих композиций во многом обусловлены свойствами присутствующих в них жирных кислот.

Таким образом, химическая природа значительного числа лакокрасочных составов, включающих масла, в большей степени определяется химическими свойствами высыхающих масел. Например, одни и те же реакции протекают при холодной сушке как алкидной смолы, так и высыхающего масла.

2.1 Химическое строение и классификация масел

Масла как растительного, так и животного происхождения представляют собой смеси полных эфиров глицерина и жирных кислот:



где R', R'' и R''' – остатки жирных кислот.

Растительные масла выделяют прессованием или экстракцией растворителями из семян и плодов различных растений. Получаемые таким образом сырые масла содержат примеси в виде углеводородов и фосфатидов. Для удаления примесей сырые масла обрабатывают при повышенных температурах с последующей их фильтрацией (рафинируют). Если же исключить процесс рафинирования масла, то осаждающиеся в виде слизи примеси могут привести к уменьшению прозрачности, ухудшению блеска, замедлению высыхания покрытия. Кроме того, примеси могут ингибировать протекание ряда химических реакций, например, таких как образование моноглицеридов при синтезе алкидных смол. Другим широко применяемым методом рафинирования масел является химическая рафинация – обработка их кислотой или щелочью. Получаемые при этом продукты называют соответственно маслами кислотного и щелочного рафинирования.

По способности к высыханию масла подразделяются на высыхающие, полувсыхающие и невысыхающие. К высыхающим маслам относятся льняное, тунговое, ойтисиковое, перилловое; к полувсыхающим – дегидратированное касторовое, талловое, соевое, сафлоровое; к невысыхающим – кокосовое, оливковое, касторовое, гидрогенизированное касторовое.

Способность масла к высыханию на воздухе в результате окисления связана с его составом, а именно с содержанием в нем различных жирных кислот (табл. 2.1).

Необходимо отметить, что состав любого масла может меняться от года к году в зависимости от климатических условий, структуры почвы и др., в этой связи меняются и характеристики масел – йодное число (и. ч.), число омыления (ч. о.), температура плавления ($T_{\text{пл}}$), предельные значения которых для ряда исследованных масел приводятся в табл. 2.2 (см. на с. 41).

Таблица 2.1

Химический состав масел

Название кислоты и суммарная формула	Количество двойных связей	Масло																											
		ореха палмы	касторовое	кокосовое	маисовое	хлопковое	виноградных косточек	конопляное	льняное	горчичное	ойтисиковое	оливковое	пальмовое	пальмоядровое	арахисовое	перилловое	маковое	сурепное	семян каучуконосов	сафлоровое	кунжутное	соевое	сахарного тростника	подсолнечное	чайное	талловое	тунговое	семян <i>Viola sebifera</i>	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
Капроновая (гексано- вая) $C_6H_{12}O_2$	-	-	-	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Каприловая (октановая) $C_8H_{16}O_2$	-	6	-	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Каприновая (декановая) $C_{10}H_{20}O_2$	-	4	-	6	-	C	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-	C	-	-	-	-	-	-
Лауриновая (додекано- вая) $C_{12}H_{24}O_2$	-	45	-	44	-	C	-	-	-	-	-	-	-	51	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-	13
Додеценовая (<i>цис</i> -9-до- декеновая) $C_{12}H_{22}O_2$	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Миристиновая (тетра- декеновая) $C_{14}H_{28}O_2$	-	17	-	18	-	1	-	-	-	C	-	C	1	17	C	-	-	-	-	C	-	C	1	-	-	-	-	-	67
Тетрадеценовая (<i>цис</i> -9- тетрадекеновая) $C_{14}H_{26}O_2$	1	-	-	-	-	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Пальмитиновая (гекса- декановая) $C_{16}H_{32}O_2$	-	9	2	11	13	29	9	6	6	8	7	14	48	8	6	7	10	4	8	8	10	11	25	11	8	5	4	9	
Пальмитолеиновая (<i>цис</i> - 9-гексадекеновая) $C_{16}H_{30}O_2$	1	-	-	-	-	2	-	-	C	-	-	2	-	-	C	-	-	-	-	C	-	-	1	-	-	-	-	-	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
Стеариновая (октадекановая) $C_{18}H_{36}O_2$	–	3	1	6	4	4	4	2	4	3	5	2	4	2	5	2	2	2	9	3	5	4	4	6	1	3	1	1
Олеиновая (<i>цис</i> -9-октадеkenовая) $C_{18}H_{34}O_2$	1	13	7	7	29	24	20	12	22	28	6	64	38	13	61	13	11	19	30	13	40	25	14	29	83	46	8	7
Рицинолевая (12-оксид- <i>цис</i> -9-октадеkenовая) $C_{18}H_{34}O_3$	1	–	87	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Линолевая (<i>цис</i> -9, <i>цис</i> -12-октадекадиеновая) $C_{18}H_{32}O_2$	2	3	3	2	54	40	67	55	16	35	–	16	9	2	22	14	72	14	33	75	43	51	36	52	7	41	4	3
Линоленовая (<i>цис</i> -9, <i>цис</i> -12, <i>цис</i> -15-октадекатриеновая) $C_{18}H_{30}O_2$	3	–	–	С	–	–	–	25	52	8	–	2	–	–	С	64	5	8	20	1	2	9	13	2	–	3	3	–
Элеостеариновая (<i>цис</i> -9, <i>транс</i> -11, <i>транс</i> -13-октадекатриеновая) $C_{18}H_{30}O_2$	3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	80	–
Ликановая (4-кето-9,11,13-октадекатриеновая) $C_{18}H_{28}O_3$	3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	78	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Арахидиновая $C_{20}H_{40}O_2$	–	–	–	–	С	С	–	–	С	С	–	С	–	–	2	–	–	–	–	С	–	С	1	–	1	2	–	–
Гадолева (<i>цис</i> -9-эйкозеновая) $C_{20}H_{38}O_2$	1	–	–	–	–	–	–	–	С	С	–	–	–	–	–	–	–	13	–	С	–	С	1	–	–	–	–	–
Бегеновая (докозановая) $C_{22}H_{44}O_2$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Эруковая (<i>цис</i> -13-докозеновая) $C_{22}H_{42}O_2$	1	–	–	–	–	–	–	–	–	18	–	–	–	–	–	–	–	–	40	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Лигноцериновая $C_{24}H_{48}O_2$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	4	–	–	–	1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Примечание. Буква «С» обозначает следы.

Таблица 2.2

Основные характеристики растительных масел

Масло	и. ч., г I ₂ /100 г	ч. о., мг КОН/г	T _{пл.} , °С
Американского ореха	135–162	189–198	От –16 до –12
Арахисовое	84–100	188–195	–2
Виноградных косточек	135	190	–10
Горчичное	106–113	176–184	–16
Касторовое	81–91	176–187	От –12 до –10
Кокосовое	7,5–10,5	250–264	23–26
Конопляное	150–166	190–193	–22
Кунжутное	103–116	188–195	От –4 до 0
Льняное	155–205	188–196	–20
Маисовое	103–128	187–193	От –12 до –10
Маковое	130–140	186–196	От –20 до –15
Ойтисиковое	140–160	186–193	–
Оливковое	80–88	188–196	От –3 до 0
Ореха пальмы	14–18	247–251	24–26
Пальмовое	44–54	195–205	27–50
Пальмоядровое	14–23	245–255	24–26
Перилловое	193–208	188–197	–
Подсолнечное	125–136	188–194	От –18 до –16
Сафлоровое	140–150	188–194	От –18 до –13
Семян каучуконосов	140	186–195	–
Соевое	120–141	189–195	От –23 до –20
Сурепное	97–108	170–180	–9
Талловое	165–170	175–185	–
Тунговое	160–175	189–195	4
Хлопковое	99–113	189–198	От –2 до +2
Чайное (семян <i>Theaceae</i>)	85	190–195	От –9 до –5

Йодное число свидетельствует о степени ненасыщенности масла и имеет важное значение для предсказания его свойств. Индекс высыхания (суммарное процентное содержание линолевой и удвоенного количества линоленовой кислоты в смеси кислот) – количественная основа классификации масел на высыхающие, полувсыхающие и невысыхающие. Считают, что высыхающее масло имеет индекс высыхания более 70.

Масла различаются не только по количеству, но и по типу присутствующих в них двойных связей. Так, изолированные двойные связи, присутствующие в льняном, соевом и сафлоровом маслах, характеризуются *цис*-конфигурацией; сопряженные двойные связи в тунговом и дегидратированном касторовом масле частично

находятся в *транс*-положении. Эти особенности существенно сказываются на последующих химических превращениях масел.

Необходимо помнить, что масла – это не индивидуальные соединения, а смеси глицеридов различных жирных кислот; поэтому структура отдельных молекул глицерида также влияет на химические реакции, сопровождающие процесс отверждения покрытий.

При детальном изучении химии высыхающих масел общепринято рассматривать реакции отдельных жирных кислот или их эфиров с одноатомными спиртами (обычно метиловым или этиловым). Применение метил- и этилмоноэфиров имеет как свои преимущества, так и недостатки.

Преимущества: появляется возможность работать с довольно чистыми веществами, так как жирную кислоту или ее эфир можно выделить перегонкой или другим сравнительно простым методом; меньшая функциональность модельного вещества по сравнению с триглицеридом приводит к снижению вязкости реакционной системы, продукты реакции легче разделяются и идентифицируются.

Недостатки: полученные результаты исследований моноэфиров необходимо переносить на триглицериды, а различие в вязкости модельных систем и масел может сказываться на химизме протекающих превращений. Например, кислород и летучие продукты разложения могут диффундировать через жидкий моноэфир гораздо легче, чем через полутвердый, частично сшитый триглицерид.

Важным моментом, который необходимо иметь в виду при использовании получаемых на модельных системах результатов для описания химических превращений триглицеридов, является присутствие в реакционных смесях различных жирных кислот и неодинаковое их распределение в молекулах глицерида.

В процессе высыхания покрытий на основе масел, содержащих жирные кислоты с *изолированными двойными связями*, выделяют ряд отдельных стадий: индукционный период, в течение которого происходит разрушение присутствующих в масле антиоксидантов; период накопления в пленке кислорода; и наконец, процесс полимеризации, включающий поперечное сшивание, выделение летучих продуктов окисления и формирование покрытия.

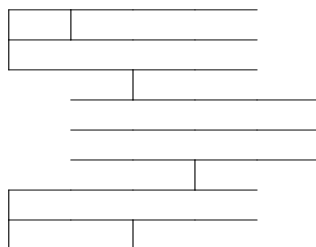
Обнаружено также, что масла, содержащие жирные кислоты с *сопряженными двойными связями*, высыхают намного быстрее, чем изомерные масла с *изолированными двойными связями*. Образование рисунка «мороз», характерного для высохших пленок

тунгового или дегидратированного касторового масла, является результатом быстрого высыхания и последующего сморщивания масляного покрытия.

При рассмотрении механизма высыхания масел с сопряженными двойными связями важно учитывать, что для высыхания масла с сопряженными двойными связями необходимо гораздо меньшее количество поглощенного кислорода, чем для масла с изолированными двойными связями. Как и в системе с изолированными двойными связями, наличие *цис*- или *транс*-конфигураций оказывает влияние на скорость окисления масел с сопряженными двойными связями. Установлено, что *цис*-изомеры окисляются значительно легче, чем *транс*-изомеры.

2.2 Формирование покрытий на основе высыхающих масел

Формирование лакокрасочного покрытия, т. е. превращение вязкой липкой жидкости в твердое покрытие, связано с образованием трехмерных сшитых структур в полимерной пленке, которое сопровождается разложением гидропероксидов, пероксидов и других продуктов окисления:



Причем в покрытии продолжительное время сохраняются двойные связи, поэтому процессы окисления и полимеризации могут быть пролонгированы во времени. В итоге это приводит к деструкции покрытия в результате потери летучих продуктов разложения. При слишком большой степени поперечного сшивания физические свойства покрытия ухудшаются. Следует подчеркнуть, что различные стадии аутоокисления, такие как поглощение кислорода, полимеризация и деструкция, во времени могут накладываться.

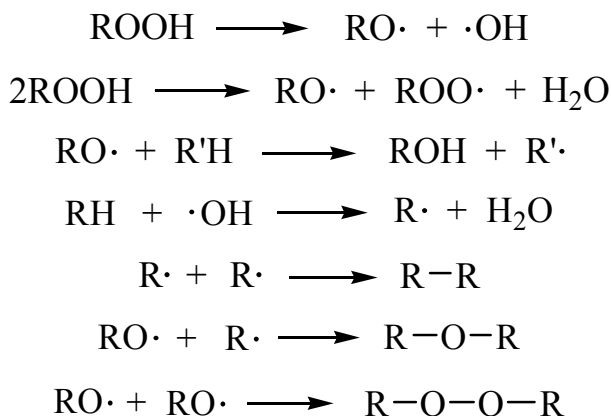
Исследования масляных покрытий показывают, что в процессе пленкообразования в результате формирования сетчатой

структуры в системе полимера возникают поперечные связи различного вида, включая пероксидные, углерод-углеродные и простые эфирные. Наблюдается также увеличение числа сложноэфирных групп и количества летучих продуктов разложения, которые являются источником специфического запаха масляных покрытий холодной сушки.

Поскольку при окислении систем с сопряженными и изолированными двойными связями образуются начальные продукты окисления различного строения, то и пленкообразование этих систем также протекает по-разному.

2.2.1. Системы с изолированными двойными связями

Возникающие при окислении олефинов с несопряженными двойными связями гидропероксиды являются реакционноспособными и претерпевают ряд превращений:



где RH и R'H обозначают неизменные молекулы жирной кислоты.

Эта схема позволяет объяснить механизм образования спиртов, простых эфиров, пероксидов, воды, углерод-углеродных связей в процессе отверждения масляных покрытий.

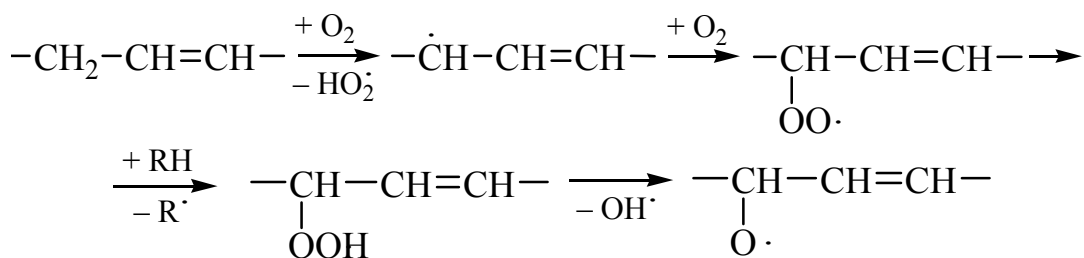
Относительные скорости отдельных реакций зависят от условий отверждения, в которых протекает процесс пленкообразования, включая присутствие катализатора. Так, повышение температуры благоприятствует образованию поперечных углерод-углеродных связей. Установлено, что полярность среды или растворителя, присутствующего во время окисления масел или маслосодержащих полимеров, может оказывать влияние на скорость разложения пероксидов (гидропероксидов), а следовательно, и на ско-

рость высыхания системы полимерного покрытия. Это имеет существенное значение при подборе растворителей для масло-содержащих полимеров, а также указывает на необходимость ограничения использования высококипящих растворителей, которые могут оставаться в покрытии и препятствовать распаду гидропероксидов.

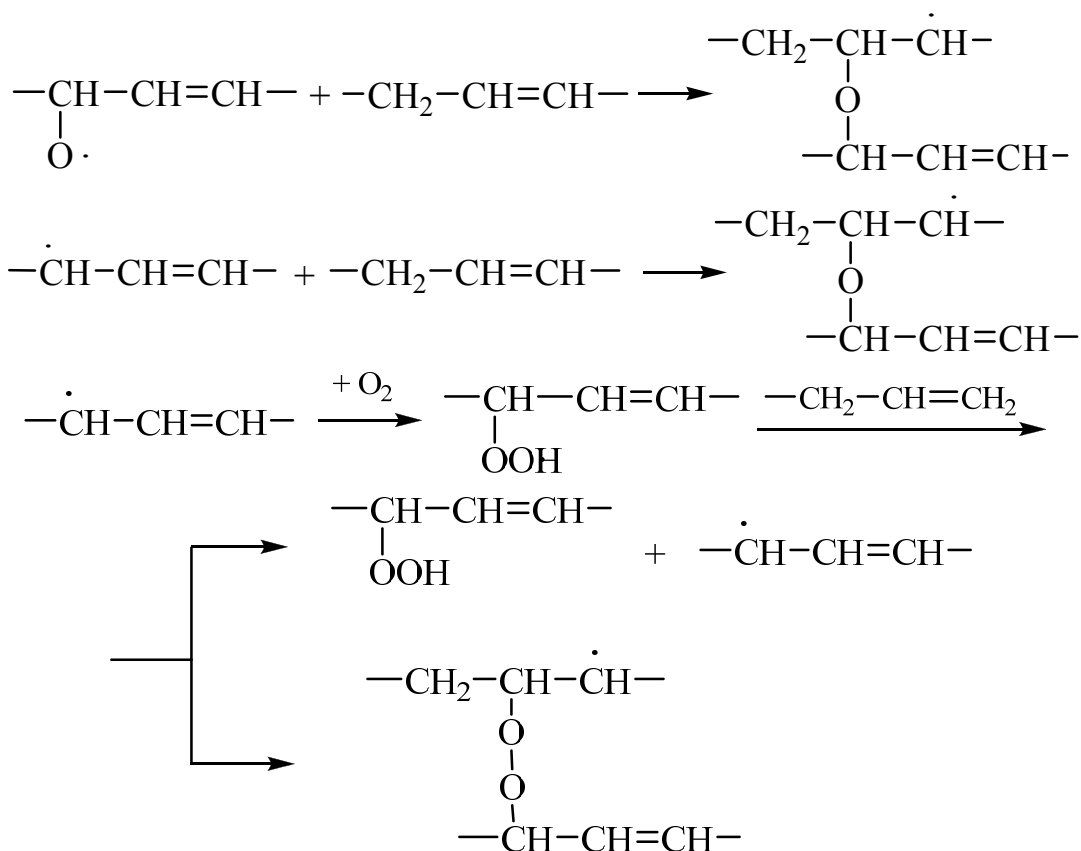
Образование продуктов разложения в реакциях окислительной полимеризации обусловлено, во-первых, распадом гидропероксидов и протекающими в связи с этим реакциями, а во-вторых, разложением самих продуктов окисления. Химический состав продуктов разложения приводит к образованию насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот (муравьиная, уксусная, валериановая, капроновая, гептановая, каприловая, пимелиновая, пробковая, пеларгоновая, азелаиновая, каприновая, себациновая, ундекановая), кетонов (метилэтилкетон, метилвинилкетон, метил-*n*-амилкетон, метил-*n*-гексилкетон, метил-*n*-гептилкетон, метил-*n*-октилкетон, ди-*n*-бутилкетон, диамилкетон, динонилкетон), альдегидов (уксусный, пропионовый, акролеин, кротоновый, пентаналь, 2-пентеналь, гексаналь, гептаналь, 3-гексендиаль, 2-октеналь, нонаналь, 2-ноненаль, 2,4-декандиеналь, 2-ундеценаль) и газообразных веществ (оксид углерода, диоксид углерода, водород).

Детальные механизмы образования всех этих соединений до сих пор окончательно не установлены. Но согласно исследованиям многих ученых, формирование покрытий из масляных компонентов в тонких пленках в присутствии кислорода воздуха происходит в результате окислительной полимеризации. Она составляет химическую основу пленкообразования. Схему пленкообразования как цепного процесса окислительной полимеризации на подложке (Керн, Дринберг) можно представить постадийно следующим образом:

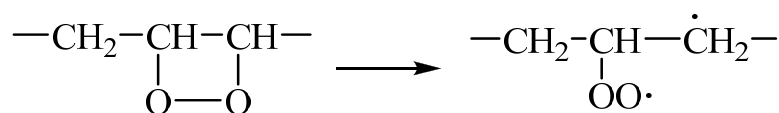
1. Инициирование реакции кислородом воздуха или дополнительно вносимым инициатором:



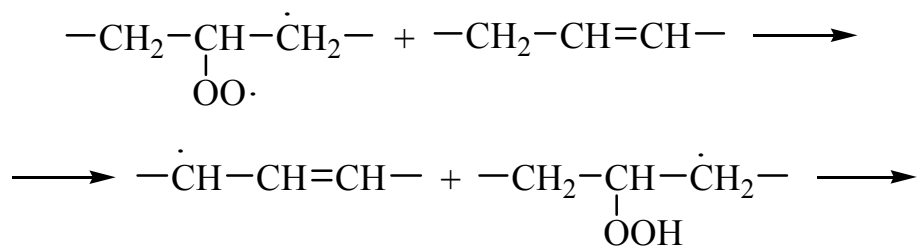
2. Возможные варианты реакции начала роста цепи (материальной и кинетической) за счет монадикалов:

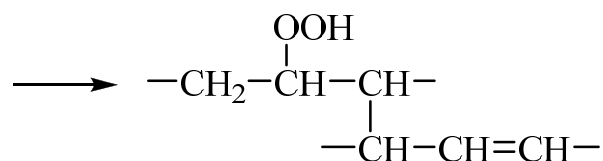


Возможно также развитие реакции роста цепи и за счет бирадикалов, образующихся, в частности, из пероксидных форм ацилов масла:

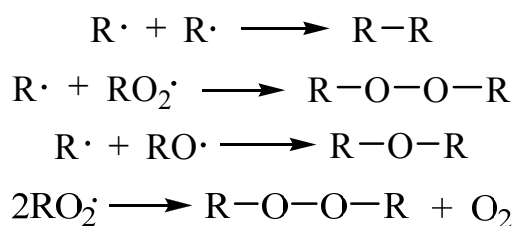


Вначале бирадикал частично дезактивируется при взаимодействии с аллильной группировкой масла, а потом уже в состоянии монадикала вступает в дальнейшую реакцию рекомбинации или полимеризации:





Существует много вариантов обрыва цепной реакции полимеризации масла на подложке. Опуская обрыв цепи за счет диспропорционирования и передачи цепи, приведем несколько примеров обрыва (в общем виде) только в результате рекомбинации:



Таким образом, в результате обрыва цепей получают стабильные продукты превращения масел олигомерного типа (в пленкообразующих веществах) или пространственного строения (в покрытиях).

При рассмотрении закономерностей отверждения масляных пленкообразователей на подложке необходимо учитывать и физико-химические процессы. Согласно послойной модели, вследствие перехода оксиполимеризации из кинетического режима в диффузионный, фронт накопления оксиполимера распространяется от подложки к поверхности контакта пленки с воздухом. Поэтому у подложки оказываются слои менее окисленные и менее обогащенные пространственным полимером по сравнению с поверхностными слоями пленки. При этом процесс развивается через стадию формирования растворимых промежуточных полимеров в следующем направлении:

олигомер (у подложки) \rightarrow растворимый промежуточный полимер с повышающейся молекулярной массой \rightarrow пространственный полимер (на границе контакта с воздухом).

На глубоких стадиях превращения пространственный полимер образуется непосредственно и из олигомера (на границе с подложкой). Из-за этого структура образовавшегося необратимого покрытия принципиально не может быть однородной по толщине пленки, так как существенно изменяется тип поперечных связей полимера от $-\text{O}-\text{O}-$ и $-\text{O}-$ к непосредственным $\text{C}-\text{C}$ связям. Учитывая, что полимер с поперечными $\text{C}-\text{C}$ связями обладает большей

жесткостью структуры, чем со связями $-O-O-$ и $-O-$, и что они, в основном, концентрируются у жесткой подложки, масляное покрытие в целом и отличается вполне приемлемой в техническом отношении гибкостью, прочностью и стойкостью.

Таким образом, реакция «высыхания», т. е. химического отверждения препарированных масел на подложке, развивается подобно реакциям термо- и оксиполимеризации, но с большей скоростью и большей глубиной. Ускорению этого процесса способствует то, что маслосодержащий лакокрасочный материал после нанесения на подложку находится в виде тонкой пленки, чем обеспечивается большая поверхность его контакта и взаимодействия с кислородом воздуха. Кроме того, скорость отверждения масел на воздухе зависит не только от их природы (ненасыщенности), но и от температуры. Так, повышение температуры от 20 до 80°C увеличивает скорость отверждения в несколько раз.

2.2.2. Системы с сопряженными двойными связями

Специфической особенностью покрытий на основе масел с сопряженными двойными связями по сравнению с покрытиями на основе масел с изолированными связями является значительно большее число углерод-углеродных поперечных связей.

Как и в случае масел с изолированными двойными связями, при образовании покрытий на основе масел с сопряженными двойными связями наблюдается значительное разрушение макромолекулярных цепей, приводящее к появлению главным образом пероксидов и альдегидов. Механизмы этих реакций распада также до сих пор окончательно не установлены, но в принципе они, по-видимому, не отличаются от подобных реакций, имеющих место в системах с изолированными двойными связями.

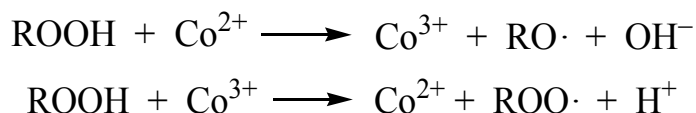
2.2.3. Катализаторы процесса аутоокисления высыхающих масел (сиккативы)

Аутоокисление, особенно жирных кислот и эфиров, содержащих изолированные двойные связи, с технологической точки зрения протекает недостаточно быстро; даже для высыхания масел с высоким содержанием линоленовых кислот может потребоваться несколько суток. Это обуславливает необходимость ускорения образования и последующего распада гидропероксидов с тем, чтобы

продолжительность высыхания масляного покрытия не превышала 12 ч. Для этой цели используют катализаторы окисления (сиккативы), например растворимые в углеводородах октоаты, нафтенаты, линолеаты различных металлов: кобальта, марганца, железа, свинца, кальция, цинка, а также комплексы алюминия. Введение сиккативов, кроме того, уменьшает количество кислорода, необходимого для высыхания покрытия.

По механизму действия металлические сиккативы можно разделить на два больших класса. Во-первых, имеются так называемые *первичные (истинные) сиккативы*, такие как, например, соли кобальта или марганца, которые катализируют процесс высыхания при введении небольших количеств (0,005–0,2% металла в расчете на масло). Ко второму классу относятся *вспомогательные сиккативы* (промоторы), которые сами не ускоряют процесс аутоокисления, но оказывают активирующее воздействие на первичные сиккативы. Промоторы влияют на такие особенности процесса аутоокисления, как равномерное высыхание покрытия по толщине, устранение вуали, повышение стабильности первичного сиккатива. Примерами вспомогательных сиккативов являются соли кальция, бария и цинка, а также отчасти и свинца. Их вводят в количестве 0,6% металла в расчете на масло.

Считают, что первичные сиккативы, по-видимому, ведут себя как истинные катализаторы. Это видно на примере солей переходных металлов, которые могут существовать в двух валентных состояниях, причем, чем больше валентность металла, тем меньше стабильность соли. Однако каталитическими свойствами обладают соли только тех металлов, которые легко окисляются под влиянием гидропероксидов жирных кислот, т. е. когда гидропероксид и соль металла образуют окислительно-восстановительную систему. Так, например, в присутствии солей кобальта предполагается протекание следующих реакций:



При этом под влиянием гидропероксида ион двухвалентного кобальта окисляется, а ион трехвалентного кобальта восстанавливается, что указывает на способность гидропероксида действовать и в качестве окислителя, и в качестве восстановителя.

Причем каталитическая активность ионов кобальта и марганца различна. Одно из основных отличий – величина индукционного периода окисления. Сравнение действия кобальтового и марганцевого сиккативов при окислении льняного масла показало, что в присутствии соли марганца индукционный период больше по сравнению с солью кобальта, но в процессе самого аутоокисления скорость окисления выше. Таким образом, ионы кобальта являются более эффективными катализаторами образования гидропероксидов, тогда как ионы марганца более эффективно способствуют распаду продуктов окисления. Это частично объясняет тот факт, что использование смеси сиккативов часто позволяет сократить продолжительность высыхания композиции по сравнению с композициями, содержащими каждый сиккатив в отдельности.

Повышение активности первичных сиккативов при введении промоторов частично можно объяснить так же, как это было сделано для системы марганец – кобальт. Например, показано, что свинцовые сиккативы увеличивают скорость поглощения кислорода линолеатами, но не оказывают заметного влияния на скорость разложения гидропероксида. Следовательно, при использовании комбинаций марганцево-свинцового или кобальтово-свинцового сиккативов повышенная активность является результатом того, что ионы свинца катализируют реакцию поглощения кислорода, а ионы кобальта или марганца активируют распад гидропероксидов или реакции полимеризации.

Возможным объяснением действия вторичных сиккативов является преимущественное (по сравнению с первичными сиккативами) участие их в образовании солей с карбоксильными группами полимеров, модифицированных маслами (например, алкидных смол). Подтверждением этого является повышение вязкости алкидных смол при добавлении кальциевых или цинковых сиккативов в эквивалентных кислотному числу количествах. Увеличение вязкости особенно заметно при высоком содержании сухого остатка (90–95%), когда может происходить желатинизация системы. Это наблюдение показывает, что какая-то часть начальной степени отверждения покрытия обусловлена поперечными связями солевого типа. Кроме того, в начальную степень высыхания определенный вклад могут вносить координационные комплексы гидроксильных групп полимера.

Такая роль промоторов согласуется с предположением их участия в «упорядочении» молекул в пленке. Кроме того, предположение о том, что вторичные сиккативы образуют соли с карбоксильными группами полимеров, помогает объяснить стабилизирующее действие промоторов на другие сиккативы. Так, соли кальция, как более сильные основания, будут более активно вступать во взаимодействие с карбоксильными группами, способствуя, таким образом, стабилизации первичного сиккатива.

Анионы, обычно используемые для получения сиккативов (нафтенаты, линолеаты, таллаты, октоаты), также могут влиять на эффективность сиккативирующего действия иона металла и свойства получаемых покрытий. Например, в одних случаях октоаты уменьшают время высыхания примерно наполовину по сравнению с нафтенатами или таллатами, а в других случаях нафтенаты почти эквивалентны по эффективности другим анионам. Большинство растворов сиккативов содержат некоторое количество свободной кислоты. Это может влиять на степень смачивания пигмента и стабильность дисперсий. По сравнению с другими сиккативами нафтенаты обладают преимуществами.

После высыхания пленки присутствие сиккативирующего металла в системе полимера покрытия может снижать долговечность пленки, так как продолжающееся воздействие кислорода вызывает медленное разрушение молекул масла. Для уменьшения этого влияния предложено использовать небольшие количества сиккатива с активным металлом, представляющим собой изотоп с коротким периодом полураспада, превращающийся в менее активный элемент или изотоп. В связи с этим полагают, что нафтенат ^{58}Co имеет преимущества перед обычным нафтенатом кобальта.

Координационные комплексы как сиккативы. В последнее время для увеличения эффективности металлических сиккативов в лакокрасочные композиции стали добавлять вещества, способные образовывать координационные комплексы с ионами металлов переменной валентности. Повышенная активность сиккатива в этом случае является результатом уменьшения энергии, необходимой либо для координационного связывания кислорода и активации его последующих реакций с маслом, либо для окисления двухвалентного кобальта в трехвалентный.

2.3 Химические основы процессов переработки и модифицирования растительных масел

Как отмечалось ранее, сырые и рафинированные масла ограниченно применяются при получении лакокрасочных композиций из-за их недостаточно полного и быстрого высыхания. С целью исключения этого недостатка разработаны различные методы модификации масел и маслосодержащих полимерных систем. Модификацию масел или их жирных кислот производят для того, чтобы целенаправленно регулировать последующие реакции пленкообразования; превращать невысыхающие или полувсыхающие масла в высыхающие; изменять и улучшать структуру масел для их последующих химических модификаций путем превращения изолированных двойных связей в сопряженные и изменения типа присутствующих геометрических изомеров; снизить реакционную способность пленкообразующей системы с тем, чтобы можно было регулировать последующие химические реакции, например, препятствовать образованию ледяного узора и гелеобразованию в покрытиях с высоким содержанием сопряженных двойных связей в маслах-модификаторах.

Одним из наиболее широко применяемых методов переработки масел является их изомеризация.

2.3.1. Изомеризация масел

Как уже упоминалось ранее, свойства природных масел связаны с количеством и типом присутствующих двойных связей, с геометрическим расположением заместителей у двойной связи. Кроме того, в системах с этиленовой двойной связью *цис*-двойные связи гораздо легче подвергаются каталитическому окислению, чем *транс*-двойные связи, и скорость высыхания масел с сопряженными двойными связями гораздо выше, чем масел с изолированными. Таким же образом при химической модификации масел путем взаимодействия их с малеиновым ангидридом, стиролом или другими виниловыми мономерами, а также реакции, протекающие при термической полимеризации, зависят от типа двойных связей, присутствующих в жирнокислотных остатках применяемого масла. В этой связи изомеризация масел или жирных ки-

слот обычно проводится с целью повышения доли сопряженных двойных связей, а также для взаимопревращения *цис*- и *транс*-изомеров.

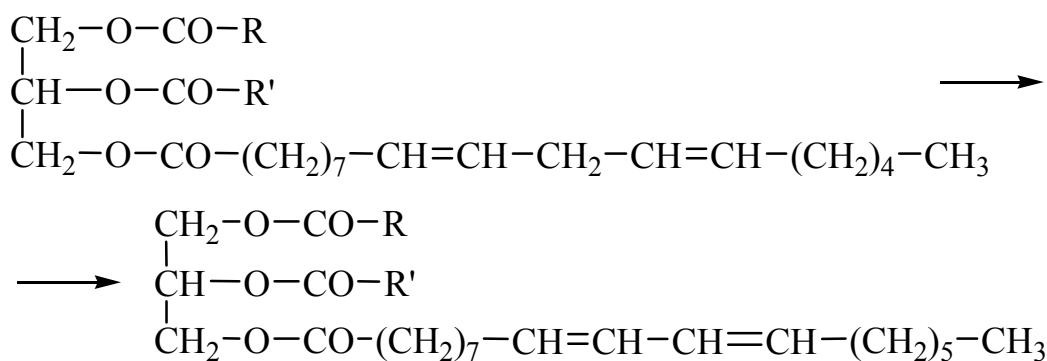
***Цис*- и *транс*-изомеризация.** В ряду жирных кислот простейшим *цис*-олефином является олеиновая, а соответствующим *транс*-изомером – элаидиновая кислота. Превращение олеиновой кислоты в элаидиновую называется элаидинизацией. Это название применяют и в более широком смысле – для указания на превращение *цис*-изомера в *транс*-изомер.

Транс-изомеры жирных кислот с изолированными двойными связями более стабильны, чем *цис*-изомеры, поэтому изомеризация природных *цис*-изомеров протекает довольно легко. В качестве катализаторов изомеризации служит кислород, йод, сера и селен. Их действие, вероятно, связано с образованием нестабильного комплекса с олефином, при распаде которого образуется *транс*-изомер.

Разработан также способ фотосенсибилизированной изомеризации. Он особенно эффективен для олефинов с изолированными двойными связями. Так, применяя в качестве фотосенсибилизатора бензофенон, метилолеат превращают в метилэлаидат.

К растительным маслам, обычно подвергающимся изомеризации с образованием сопряженных двойных связей, относятся соевое, сафлоровое, льняное и другие масла, которые содержат значительное количество линолевой и линоленовой кислот. Эти масла изомеризуются с помощью щелочных катализаторов, включая гидроксид калия, третичный бутилат калия и раствор амида натрия в жидком аммиаке.

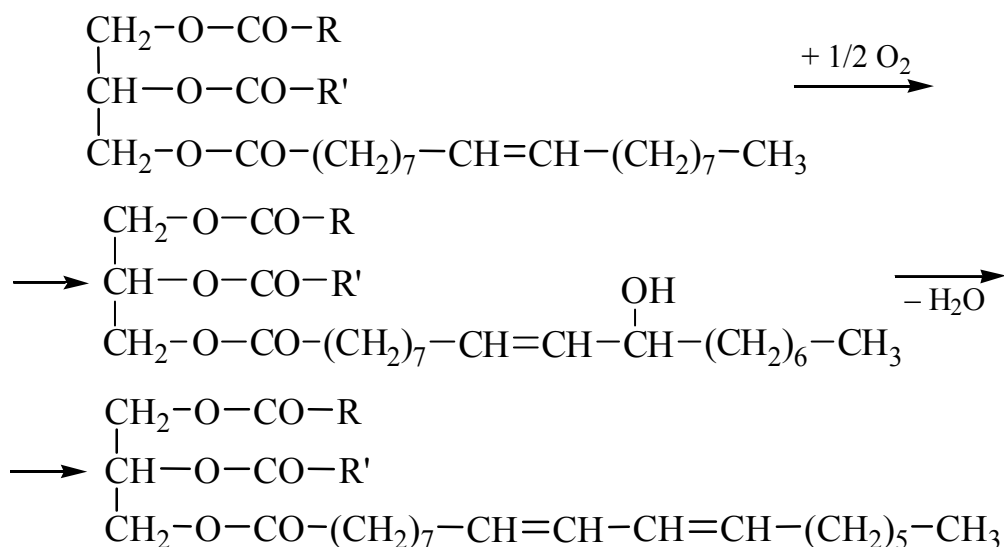
При нагревании масла до 250–280°C происходит его изомеризация. При этом изолированные двойные связи в ацильных остатках частично переходят в более активное сопряженное состояние:



Иногда необходимо превратить изомер, содержащий *цис-транс*-сопряженные двойные связи, в *транс-транс*-изомер, особенно в тех случаях, когда в дальнейшем желательно провести реакцию типа Дильса – Альдера. Катализаторами такого превращения служат йод и некоторые его производные.

2.3.2. Дегидратация масел

Полувывсыхающие и особенно невысыхающие масла непосредственно не могут применяться для изготовления пленкообразователей. Но существуют приемы превращения их в высыхающие масла. Превращение невысыхающих и полувывсыхающих масел в более ненасыщенные соединения можно осуществить, удаляя из цепи кислоты молекулу воды. Наиболее часто этот прием используется для обработки касторового масла, содержащего в своем составе подходящую для дегидратации рицинолеву (12-оксиолеиновую) кислоту, а также для предварительного легкого окисления полувывсыхающих масел с последующей их дегидратацией. В совокупности эти реакции приводят к появлению у исходных масел дополнительных ненасыщенных связей:



Если дегидратацию проводить слишком долго, то получается продукт с повышенной вязкостью за счет частичной полимеризации дегидратированного масла. Степень дегидратации обычно не превышает 85–90%.

Установлено, что значительные количества вновь возникших двойных связей масла имеют *цис*-структуру. По свойствам дегид-

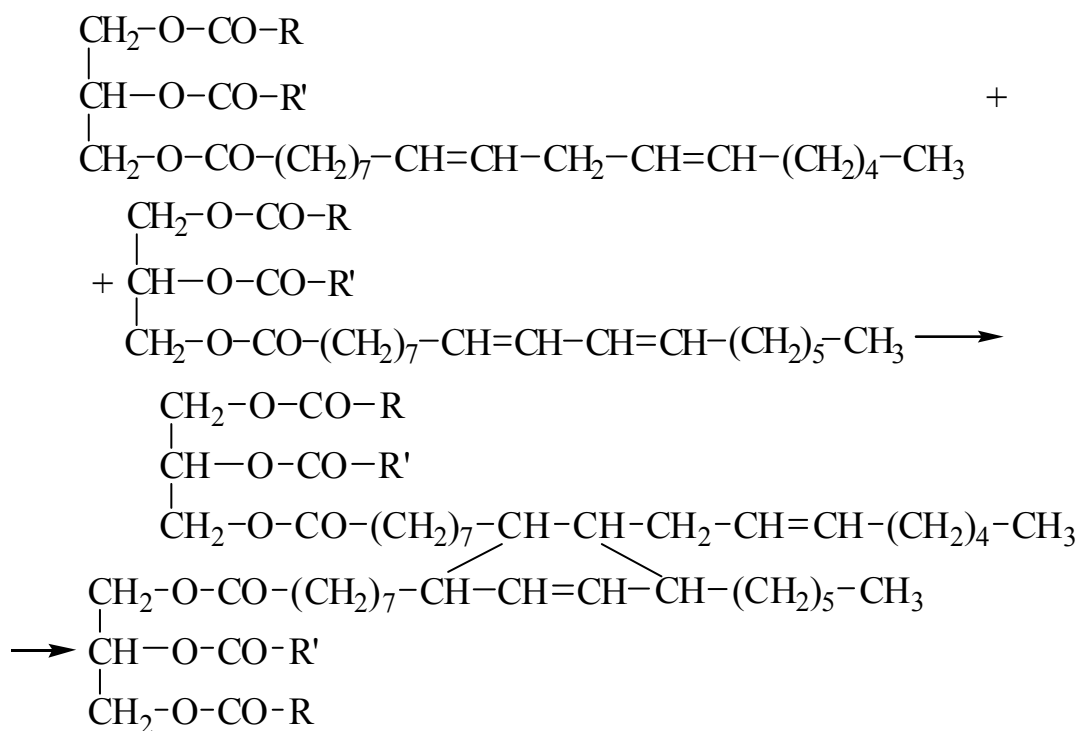
ратированное касторовое масло занимает промежуточное положение между маслами с несопряженными двойными связями (производными линолевой кислоты), например соевым, сафлоровым и т. д., и высоконенасыщенными маслами, содержащими сопряженные двойные связи, например тунговым.

Рассматривая свойства дегидратированного касторового масла, необходимо принимать во внимание не только относительные количества образующихся диенов с сопряженными и изолированными связями, но и геометрическую конфигурацию двойных связей этих изомеров.

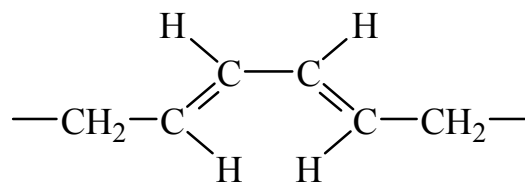
2.3.3. Полимеризация масел

Для сокращения продолжительности высыхания покрытий, формируемых в присутствии масел, используют их предварительное частичное окисление или полимеризацию. Следует отметить, что при применении полимеризационных масел предотвращается образование на высыхающих покрытиях ледяного узора (результат быстрого высыхания поверхности).

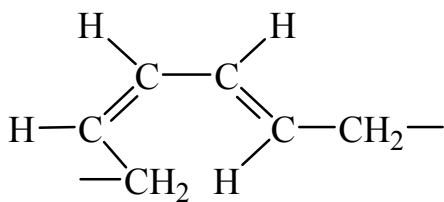
Например, термическая полимеризация тунгового масла проводится для снижения склонности пленок к быстрому поверхностному высыханию (образование ледяного узора). Особенно часто это наблюдается при горячей сушке таких покрытий в плохо вентилируемых печах. При этом газообразные продукты реакции обуславливают быструю поверхностную полимеризацию. Указанный недостаток можно свести к минимуму, используя предварительную термическую обработку. Однако полностью его устранить затруднительно, поскольку в процессе термической обработки часто происходит гелеобразование еще до наступления такой стадии полимеризации, когда ледяной узор не образуется. Для удобства управления процессом термообработки ее часто проводят в присутствии другого смолообразного материала (например, фенольной смолы). К тому же масла после полимеризации являются источником получения димеризованных и модифицированных кислот. При обработке масла в тех же условиях, что и при изомеризации, после термического разрушения природных ингибиторов происходит первый этап уплотнения масла, т. е. образование димеров и тримеров в результате реакции Дильса – Альдера – при взаимодействии изомеризованных ацильных остатков масел с неизомеризованными остатками другой молекулы:



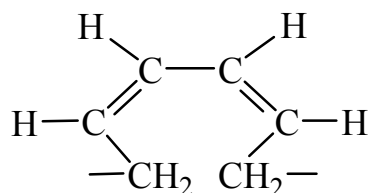
В результате реакции Дильса – Альдера образуются стабильные с пониженной непредельностью олигомерные масла, содержащие шестичленные циклы. При этом преимущественно получают при изомеризации ацилов *транс-транс*-диеновые формы. Они более активны, чем *транс-цис*- и особенно *цис-цис*-диеновые формы. Это объясняется тем, что *транс-транс*-формы имеют меньше пространственных препятствий при химических взаимодействиях (в том числе и при реакции Дильса – Альдера), чем другие формы:



транс-транс-диен



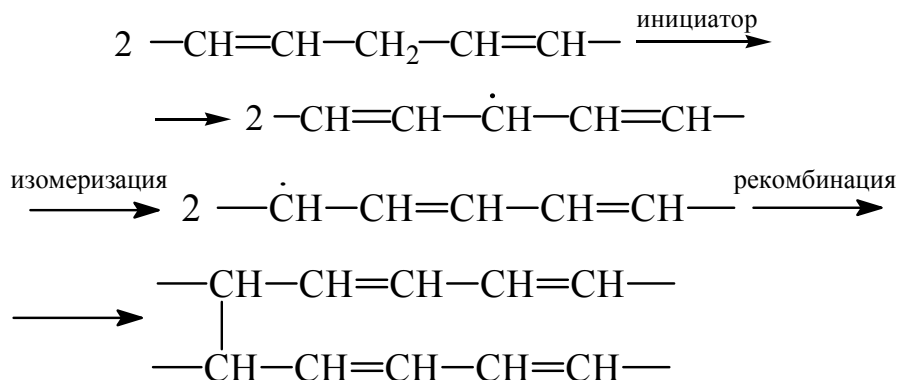
цис-транс-диен



цис-цис-диен

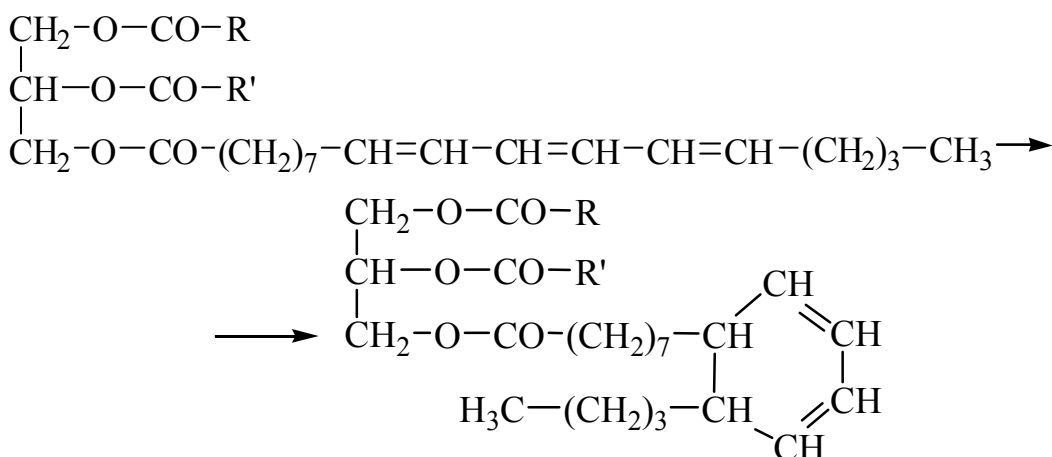
Следовательно, β-элеостеариновая кислота (полностью *транс*-изомер) должна реагировать быстрее, чем α-элеостеариновая кислота (одна из двойных связей в ней находится в *цис*-положении).

Возможна также димеризация масел при их термообработке по свободнорадикальному механизму. При этом за счет водорода α-метиленовой группы ацильного остатка масла, отщепляемого с помощью радикалов типа R· или ROO·, образуются дегидродимеры масел:



Такие дегидродимеры, в отличие от димеров, образующихся по реакции Дильса – Альдера, нециклически и обладают большей активностью вследствие сопряжения двойных связей в ацильных остатках.

Параллельно с реакциями уплотнения масел возможно развитие и реакций внутримолекулярного взаимодействия ацильных остатков, что экспериментально подтверждено на примере тунгового масла:



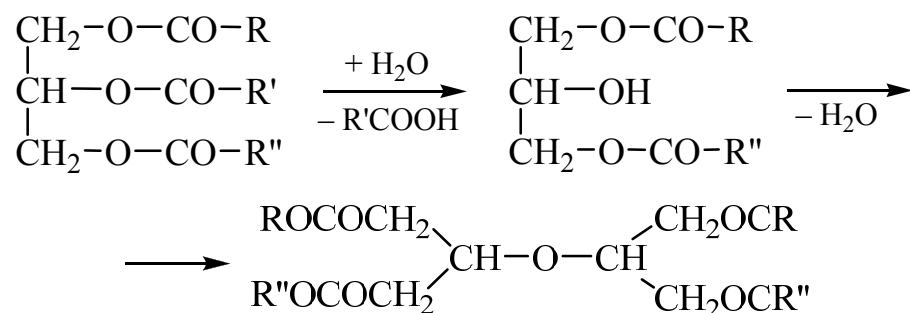
Молекулярная масса масла при этом не увеличивается, а не-предельность снижается. Это сказывается на его реакционной способности. Благодаря полимеризации (вернее, олигомеризации) масел их молекулярная масса увеличивается с 800–900 до 1800–2000

с одновременным повышением химической активности. При этом преимущественно образуются димеры масел и небольшое количество тримеров. Продукты олигомеризации масел можно также рассматривать как сложные эфиры двух- и одноосновных непредельных кислот.

Таким образом, полимеризацию масел можно проводить также путем длительной выдержки при 280–300°C или под влиянием пероксидных соединений. Эти методы позволяют получить продукты, содержащие в основном углерод-углеродные поперечные связи (в отличие от частичного связывания через кислород в оксидированных маслах).

2.3.4. Поликонденсация масел

Наряду с реакциями полимеризации могут также развиваться и реакции поликонденсации, дающие продукты уплотнения масел, которые обладают более высокой молекулярной массой. Это происходит, например, в результате взаимодействия между собой образующихся при термообработке диглицеридов:



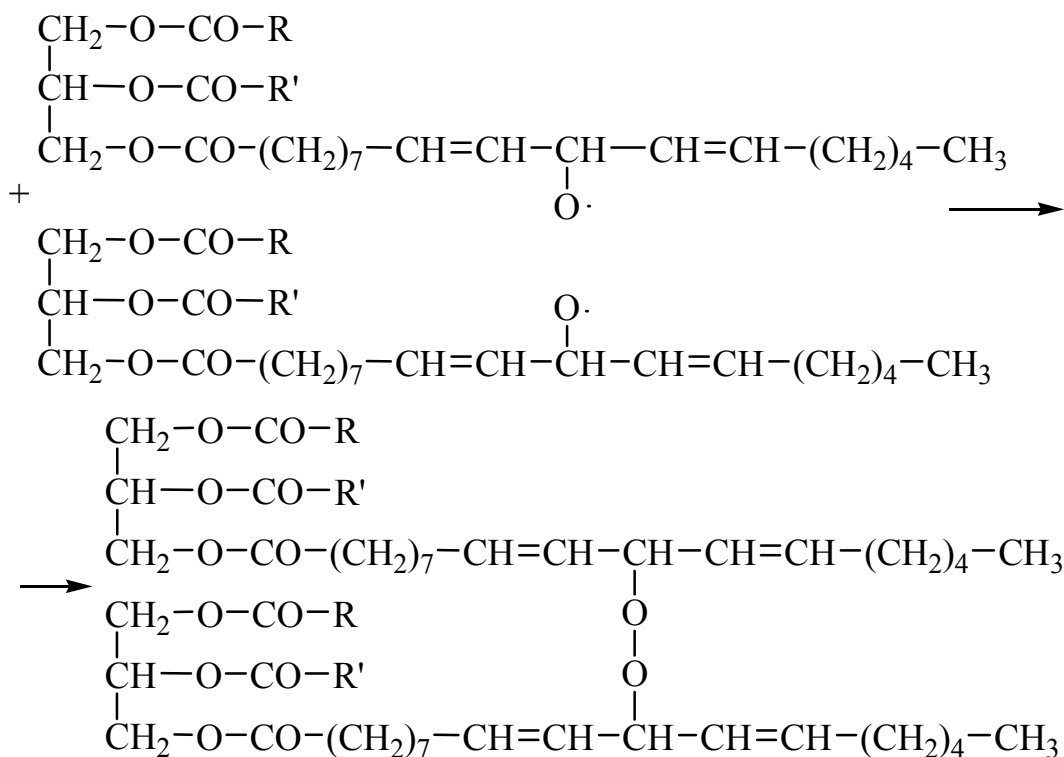
а также за счет межмолекулярной реакции гидроксильных групп рицинолевой кислоты в случае касторового масла.

Происходят также побочные реакции, связанные с деструкцией триглицеридов. При этом повышаются кислотные числа масел (увеличивается содержание свободных кислот) и образуется акролеин, что нежелательно. Изменение вязкости и плотности масел, йодных и кислотных чисел используется для контроля и регулирования процессов обработки масел.

2.3.5. Оксидирование масел

При получении оксидированных масел процесс присоединения кислорода ведут сравнительно неглубоко, с тем чтобы получить не пространственные продукты, а лишь разветвленные оли-

кислорода воздуха; при этом образуется кислородсодержащий димер, т. е. целевой продукт переработки масла:



Остальные радикалы также могут рекомбинировать или развивать реакцию роста цепи, давая при этом продукты более высокомолекулярные, чем исходные масла, т. е. обеспечивать их уплотнение.

Окисполимеризованные масла более реакционноспособны по сравнению с термополимеризованными. Это связано с наличием в продуктах уплотнения кислорода и сопряженных двойных связей.

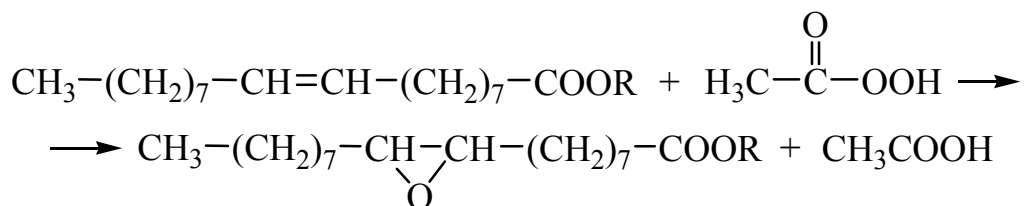
Поскольку масла содержат ацильные остатки, имеющие двойные связи, то при контакте с кислородом воздуха возможно одновременное развитие окислительной полимеризации и деструкции.

2.3.6. Эпоксидирование масел

Наличие двойных связей в жирных кислотах растительных масел позволяет получать эпоксидированные масла (аналоги диановых эпоксиолигомеров). Эпоксидированию подвергаются не все двойные связи кислотных остатков и не все масла (соевое, льняное, дегидратированное касторовое масло).

Эпоксидирование проводят смесью пероксида водорода с концентрированной органической кислотой. Эпоксидирующим агентом слу-

жит надкислота, образующаяся при взаимодействии органической кислоты с пероксидом водорода (надуксусная кислота $\text{CH}_3\text{-CO-OOH}$):



Эпоксицированные масла не применяются как самостоятельные пленкообразователи, а используются в пленкообразующих композициях как отвердители и пластификаторы (с карбоксилсодержащими сополимерами, аминоформальдегидами, сополимерами винилхлорида, нитратом целлюлозы).

2.3.7. Малеинизация масел

Взаимодействие масел и жирных кислот с малеиновым ангидридом и другими диенофилами имеет большое значение для получения водорастворимых смол. Взаимодействие малеинового ангидрида с сопряженными диенами легко протекает уже при температурах порядка 80°C при условии *транс-транс*-конфигурации двойных связей. В случае *цис-транс*-конфигурации реакция идет труднее, а *цис-цис*-изомеры совсем не реагируют. При взаимодействии масел с малеиновым ангидридом образуются малеинизированные масла (аддукты). Малеинизация масла несколько снижает общую непредельность, поэтому способность к высыханию их на воздухе ухудшается. Но при содержании 2–10% малеинового ангидрида масло значительно быстрее полимеризуется при термообработке (горячее отверждение).

Реакция между диенами-1,4 с изолированными двойными связями и малеиновым ангидридом, а также подобными ему соединениями протекает труднее, чем в случае сопряженных диенов. В зависимости от условий процесса могут получаться продукты двух различных типов. При изомеризации диенов-1,4 в 1,3-*цис-транс*-диены с последующей элаидинизацией и получением *транс-транс*-сопряженных диенов происходит присоединение малеинового ангидрида по реакции Дильса – Альдера. С другой стороны, при нагревании реагентов до 200°C наблюдается присоединение малеинового ангидрида по метиленовым группам с образованием продуктов замещения янтарных кислот. Таким путем можно присоединить малеиновый ангидрид даже к моноолефинам.

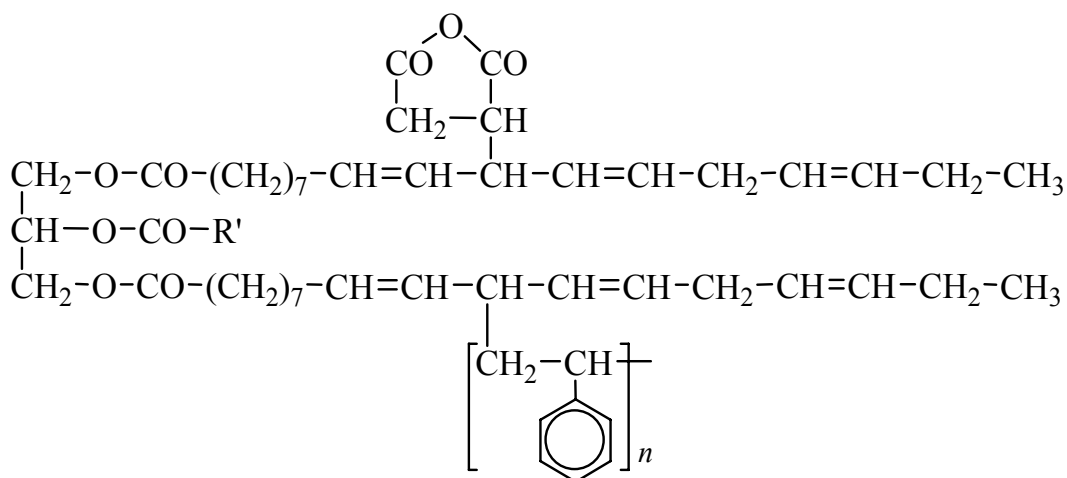
При использовании масел на основе линолевой или линоленовой кислот продукты малеинизации представляют собой сложные смеси вследствие возрастающего числа изомеров и возможности присоединения к каждой молекуле жирной кислоты нескольких остатков малеинового ангидрида.

Водоразбавляемые масла – это малеинизированные высыхающие масла с содержанием малеинового ангидрида более 10% (к. ч. не менее 80 мг КОН/г). После нейтрализации аммиаком или другим азотистым основанием они приобретают способность разбавляться водой.

Малеинизированное льняное масло получают при нагревании льняного масла с малеиновым ангидридом до 180°C в течение 1 ч с последующей выдержкой до полной гомогенизации и удаления влаги. После этого медленно (на протяжении 30 мин) повышают температуру до 250°C и выдерживают смесь при этой температуре до исчерпания свободного ангидрида (проба – окрашивание с диметиланилином).

Водоразбавляемые малеинизированные масла применяются как самостоятельные пленкообразователи, но чаще в комбинации с другими водоразбавляемыми пленкообразователями (например, фенолоформальдегидными) для получения грунтовочных покрытий по черным металлам.

Малеинизированные стирольно-масляные сополимеры (содержание стирола 25–30%) получают сополимеризацией в ксилоле предварительно малеинизированного льняного масла со стиролом в присутствии инициатора (гидропероксид изопропилбензола) лаковым методом при температуре, близкой к температуре кипения ксилола. Строение молекулы пленкообразователя ориентировочно такое:



Сополимеризуют со стиролом изомеризованное льняное масло. Модифицированные виниловыми мономерами масла и алкиды обладают повышенной молекулярной массой, содержание в них двойных связей и α -метиленовых групп понижено, вследствие чего они отверждаются медленнее. Отверждение стиролизованного малеинизированного масла проводят при 150°C.

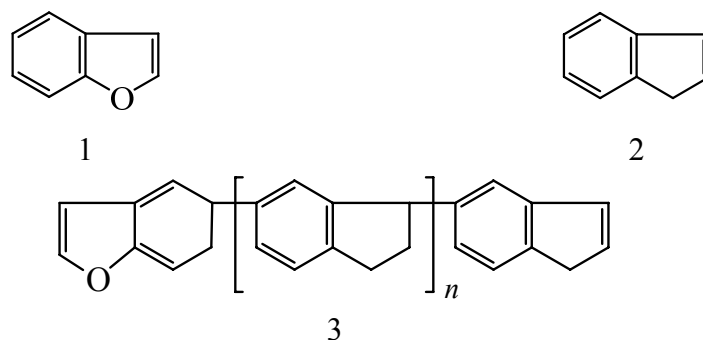
В качестве модифицирующих реагентов масел других диенофильных соединений применяют сложные эфиры малеиновой и фумаровой кислот. Можно также использовать акриловую кислоту, метилвинилкетон, акролеин и акрилонитрил.

2.4 Модифицированные олигомерами масляные лаки

Большинство масляных лаков – это растворы природных или синтетических смол в маслах. Для их получения смесь масла и смолы нагревают. В процессе нагревания происходит не только растворение смол, но и химическое взаимодействие между маслом и смолой.

Для улучшения технологических свойств лаков иногда используют для их получения частично полимеризованные масла.

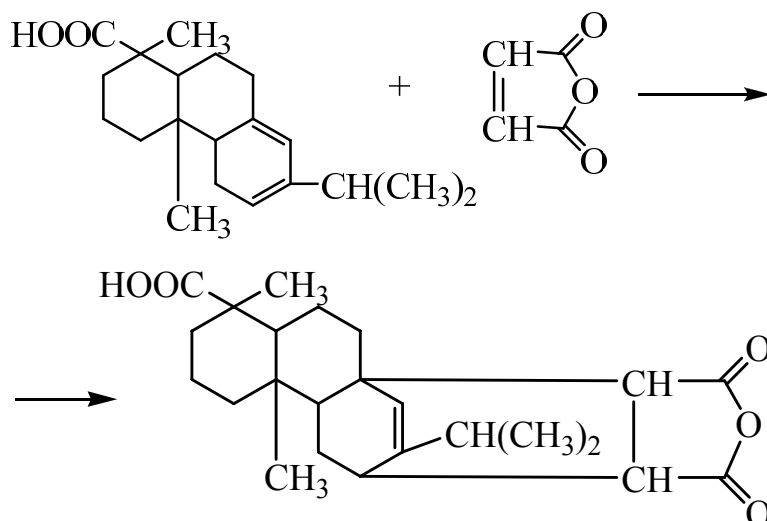
К числу смол, применяемых для получения масляных лаков, относятся низкомолекулярные кумароно-инденовые полимеры (с молекулярной массой примерно 1200), получаемые в результате катионной полимеризации кумарона (1) и индена (2) и состоящие главным образом из полииндена (3):



Кроме того, для модификации масел часто используют канифоль и ее сложные эфиры с глицерином. В этом случае при нагревании смолы с маслом возможно частичное протекание реакции переэтерификации. Применяя продукты взаимодействия канифоли

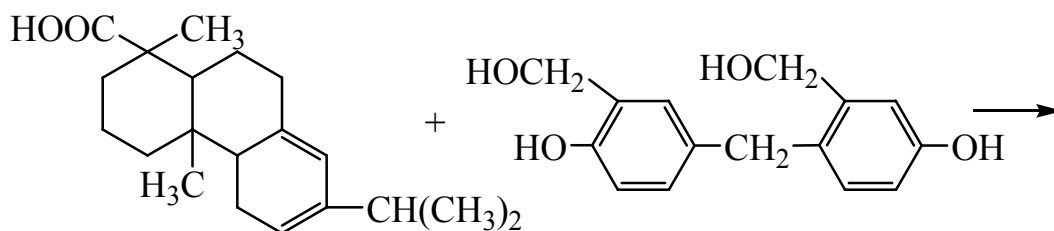
или ее эфиров с пентаэритритом, можно улучшить свойства покрытий. Причем этерификация пентаэритрита канифолью протекает легче, чем глицерина, поскольку пентаэритрит содержит только первичные гидроксильные группы, обладающие одинаковой реакционной способностью в отличие от гидроксильных групп глицерина, у которого две первичные гидроксильные группы более реакционные по сравнению со вторичными.

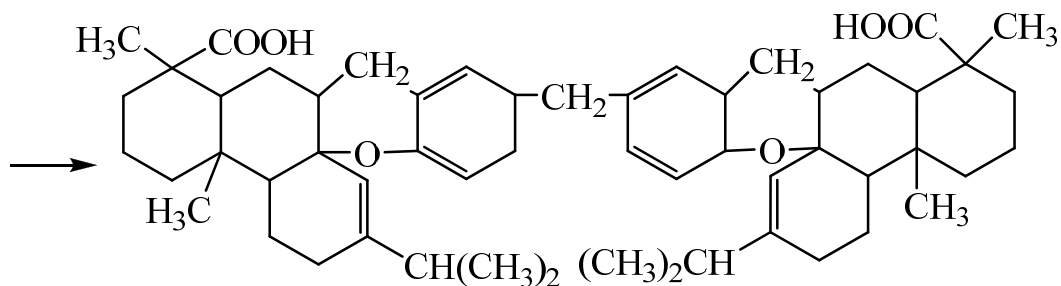
Свойства канифоли или ее эфиров можно улучшить также малеинизацией, в результате которой функциональность молекул по карбоксильным группам возрастает. Присоединение малеинового ангидрида к абиетиновой кислоте (основной компонент канифоли) сопровождается ее изомеризацией с образованием сопряженного диена таким образом, что обе двойные связи оказываются в одном цикле:



и образуется соединение типа аддукта Дильса – Альдера. В результате последующей этерификации этого соединения получают продукт, использование которого в качестве модификатора масла обеспечивает получение масляного лака с более высокой вязкостью.

При модификации канифолью фенольных олигомеров образуются маслорастворимые смолы. Реакция протекает по следующей схеме с образованием хроманового цикла:





При этом возможна частичная этерификация гидроксильных групп фенола карбоксильными группами абиетиновой кислоты, а также переэтерификация глицеридов масла.

Модифицированные маслорастворимые фенольные смолы получают также на основе *n*-замещенных фенолов с объемными олеофильными заместителями, например бутильными и октильными. При введении заместителя в паразоложение функциональность фенольных производных уменьшается до двух. Такие смолы называют «100%-ными фенольными смолами», чтобы отличить их от фенольных смол, модифицированных канифолью. Они бывают двух типов: резольные, т. е. содержащие *o*-метилольные группы и способные реагировать с маслами и отверждаться при нагревании, и новолачные, т. е. не содержащие *o*-метилольных групп и не вступающие в реакцию с маслами.

Необходимо отметить, что по сравнению с немодифицированными маслами модифицированные масляные лаки характеризуются повышенной скоростью сушки. Они образуют покрытия с улучшенным блеском, твердостью, с повышенными защитными свойствами. Это обусловлено более высокой молекулярной массой пленкообразующего, более сшитой структурой формируемого покрытия, при старении которого выделяется меньшее количество газообразных продуктов разложения.

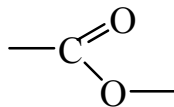
Глава 3

СЛОЖНЫЕ ОЛИГОЭФИРЫ

3.1 Поли- и олигоэфирные пленкообразователи

Сложные олигоэфиры – типичные представители олигомеров, получаемых по реакции поликонденсации. В основу процесса синтеза олигоэфиров положена реакция полиэтерификации и полиперэтерификации.

Сложные полиэфиры – это гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи регулярно повторяющиеся сложноэфирные группы:



Их получают по реакции поликонденсации полиатомных спиртов с поликарбоновыми кислотами или их производными, а также по реакции полимеризации гетероциклов, например лактонов.

Двухатомные спирты:

этиленгликоль (ж., $T_{\text{кип}} = 198^{\circ}\text{C}$) $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$

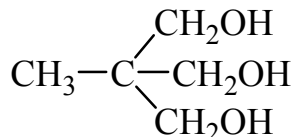
диэтиленгликоль (ж., $T_{\text{кип}} = 244,8^{\circ}\text{C}$) $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$

1,4-бутиленгликоль (ж., $T_{\text{кип}} = 230^{\circ}\text{C}$) $\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$

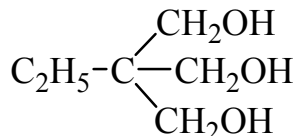
Трехатомные спирты:

глицерин (ж., $T_{\text{кип}} = 290^{\circ}\text{C}$) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$

триметилолэтан (метриол)
($T_{\text{пл}} = 199^{\circ}\text{C}$)

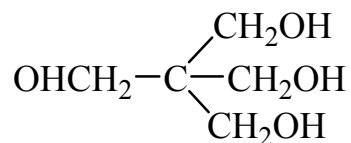


триметилолпропан
($T_{\text{пл}} = 57,6^{\circ}\text{C}$)



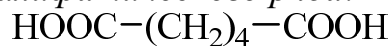
Четырехатомные спирты:

пентаэритрит ($T_{пл} = 260^{\circ}\text{C}$)



Карбоновые кислоты и ангидриды алифатического ряда:

адипиновая кислота



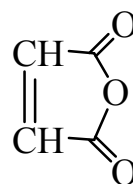
($T_{пл} = 151^{\circ}\text{C}$)

себациновая кислота



($T_{пл} = 133^{\circ}\text{C}$)

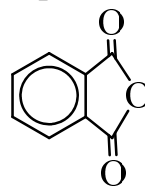
малеиновый ангидрид



($T_{пл} = 52,8^{\circ}\text{C}$)

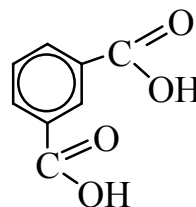
Карбоновые кислоты ароматического ряда и их производные:

ангидрид ортофталевой
кислоты (фталевый ангидрид)



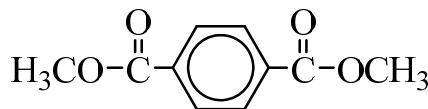
($T_{пл} = 130,8^{\circ}\text{C}$)

изофталеваая кислота



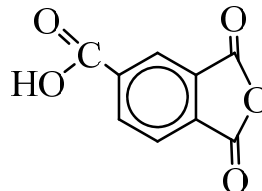
($T_{пл} = 345^{\circ}\text{C}$)

диметилтерефталат



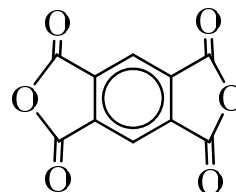
($T_{пл} = 140^{\circ}\text{C}$)

тримеллитовый ангидрид



($T_{пл} = 168^{\circ}\text{C}$)

пиромеллитовый ангидрид



($T_{пл} = 286^{\circ}\text{C}$)

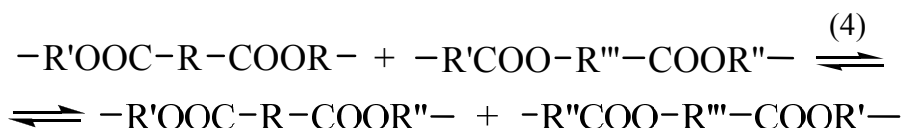
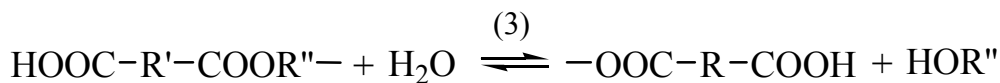
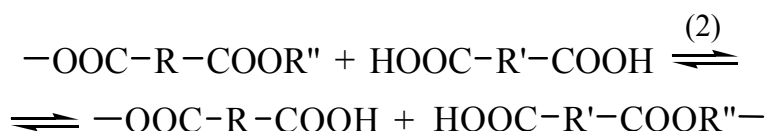
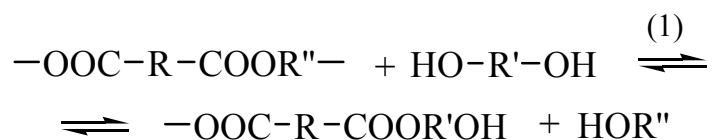
В качестве пленкообразующих в лакокрасочном производстве применяют олигоэфирсы – продукты невысокой степени поликонденсации.

При выборе условий проведения технологического процесса синтеза сложных олигоэфирсов следует иметь в виду равновесный характер реакции полиэтерификации и полипереетерификации. Так, константа равновесия K_p полиэтерификации близка к единице и не зависит от температуры. Это объясняется близостью величин энергии активации прямой и обратной реакций (энергия активации реакции адипиновой кислоты с этиленгликолем равна 597 кДж/моль, а обратной реакции гидролиза – 585 кДж/моль). Поэтому изменением температуры нельзя добиться увеличения относительной доли прямой реакции. Введение катализаторов может оказать некоторое влияние на величину K_p . Основные катализаторы не влияют на скорость прямой реакции, но приводят к увеличению скорости гидролиза. При применении кислых катализаторов повышается скорость обеих реакций, и хотя скорость прямой реакции возрастает быстрее, доля обратной реакции остается высокой. Поэтому смещение равновесия реакции в сторону образования олигомера может быть достигнуто только при удалении побочного продукта (воды) из реакционной массы. При изменении температуры или при использовании специфического катализатора этого достичь нельзя.

Рассмотрим технологические параметры ведения процесса полиэтерификации. Относительно низкая активность исходных реагентов и их плохая растворимость в обычно применяемых органических растворителях обуславливает необходимость ведения процесса в расплаве. Из-за высоких температур плавления образующихся олигомеров, а в ряде случаев и мономеров, температуры ведения процессов достигают 200–300°C, причем верхний температурный предел лимитируется протеканием побочных процессов (деструкция полимерной цепи, декарбоксилирование). Такие высокие температуры обеспечивают принципиальную возможность удаления воды из зоны реакции отгонкой по мере ее образования. Процесс удаления воды интенсифицируют применением вакуума или продувкой реакционной массы инертным газом. Особое значение при удалении воды имеет перемешивание. Удалению воды из сферы реакции также способствует проведение процесса в тонком слое. Влияние толщины реакционного слоя при поликонденсации в

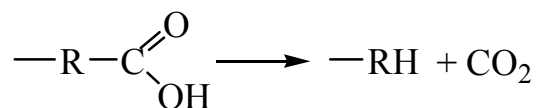
расплаве сильнее всего сказывается на глубоких стадиях проведения процесса, когда отвод воды затруднен из-за большой вязкости системы. Часто при синтезе олигоэфиров воду удаляют в виде азеотропной смеси с растворителем (ксилол), который добавляют в расплав реакционной массы в небольшом количестве (3–5%) от общей массы. Этот способ ведения процесса называют азеотропным.

Процесс синтеза олигоэфиров в силу своего равновесного характера обычно осложняется вторичными реакциями, протекающими с участием образующихся макромолекул. К реакциям по этому типу относятся реакции алкоголиза (1), ацидолиза (2), гидролиза (3) и эфириза (4):

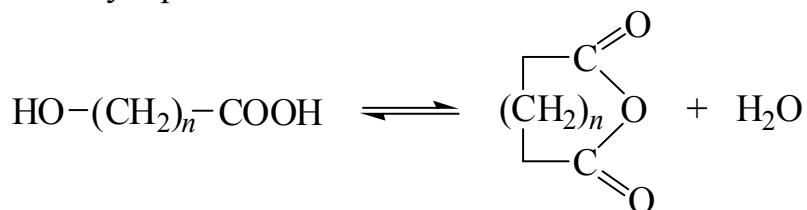


Реакцию (3) обычно называют реакцией межцепного обмена. При синтезе олигоэфиров роль реакций ацидолиза и алкоголиза с ростом степени превращения будет уменьшаться из-за расходования функциональных групп, тогда как роль реакции эфириза будет возрастать из-за накопления олигоэфирных продуктов. Протекание этих реакций накладывает существенный отпечаток на кинетические особенности синтеза и на молекулярно-массовую характеристику образующегося олигоэфира. Количественно учесть влияние этих реакций на процесс поликонденсации в настоящее время не представляется возможным из-за отсутствия данных по величинам K_p отдельных реакций.

Кроме того, синтез олигоэфиров осложняется такими побочными реакциями, как декарбоксилирование, которое протекает при высоких температурах:



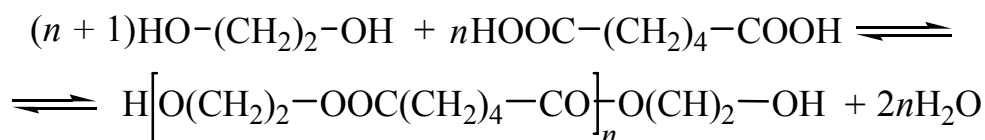
и внутримолекулярной циклизации:



где $n = 3-4$.

Последнюю реакцию следует принимать во внимание, если в реакционной системе возможно образование наименее напряженных пяти- и шестичленных циклов.

При применении бифункциональных мономеров образуются продукты линейного строения, как, например, при поликонденсации этиленгликоля и адипиновой кислоты:



Повышение функциональности спирта или карбоновой кислоты приводит к получению олигоэфира разветвленного строения.

Олигоэфиры, получаемые поликонденсацией двух- и полифункциональных спиртов и карбоновых кислот или их производных, принято называть **немодифицированными**. Среди них в отдельную группу обычно выделяют полиэфиры, полученные с использованием виниловых исходных компонентов, например малеинового ангидрида или акриловых кислот. Их называют **ненасыщенными**. Немодифицированные олигоэфиры – классический пример олигомеров, получаемых по реакции поликонденсации, не сопровождающейся процессами, протекающими по иным механизмам.

Помимо перечисленных основных исходных компонентов в состав пленкообразующих олигоэфиров могут вводиться монофункциональные кислотные компоненты, играющие роль модификаторов. Это – предельные и непредельные монокарбоновые жирные кислоты или их триглицериды (растительные масла), кислоты канифоли, ароматические монокарбоновые кислоты и др. Олигоэфиры, полученные с применением различных модификаторов, называют **модифицированными**.

Алкидные смолы благодаря разнообразию исходных соединений составляют самую большую группу пленкообразователей, используемых для изготовления лакокрасочных материалов. Термин «алкид» происходит из названий основных его составляющих мономеров – alcohol (спирт) и acid (кислота) и в широком смысле означает полиэфир. Однако в лакокрасочной промышленности полиэфиры с ненасыщенностью в основной цепи называют «ненасыщенными полиэфирами», а термин «алкид» обычно относят лишь к полиэфирам, содержащим двойные связи только в боковой цепи и модифицированным маслами и жирными кислотами. Такое разделение уместно и с химической точки зрения, поскольку механизмы пленкообразования алкидов и ненасыщенных полиэфиров различны.

3.2 Немодифицированные насыщенные олигоэфиры

Немодифицированные насыщенные олигоэфиры получают взаимодействием двух- или многоатомных спиртов с двух- или многоосновными кислотами (или их ангидридами). Насыщенные олигоэфиры можно также получать поликонденсацией оксикислот и полимеризацией лактонов. Но в производстве пленкообразователей эти синтезы пока не используются.

В качестве спиртовых компонентов применяют чаще всего этиленгликоль, ди- и триэтиленгликоль, пропиленгликоль, а также глицерин, в качестве кислотных – янтарную, адипиновую, себациновую кислоты и фталевый ангидрид.

Синтез полиэфиров основывается на реакции полиэтерификации, относящейся к реакциям нуклеофильного замещения. Взаимодействие двух- или многоатомных спиртов с ди- или полиосновными кислотами проводят в присутствии катализаторов при температуре выше 180°C. Завершающую стадию процесса осуществляют при 280°C и предпочтительно в вакууме. Вместо двух- и многоосновных кислот могут быть использованы их эфиры. Этиленгликоль вводят с небольшим избытком, регулируя тем самым молекулярную массу олигоэфира.

Олигоэфиры характеризуются бесцветностью и повышенной светостойкостью, однако в немодифицированном виде они недостаточно водо- и особенно щелочестойки. В связи с этим как

самостоятельные пленкообразователи они применяются ограниченно – лишь в порошковых красках. В этом случае олигомерные молекулы должны содержать достаточное число (помимо концевых) гидроксильных групп в результате частичной замены двухатомного спирта на глицерин:



где R и R' – фрагменты двухатомного спирта и двухосновной кислоты соответственно. Такие полиэфиры отверждаются при 180–200°C многоосновными кислотами, например пиромеллитовым ангидридом.

3.3 Модифицированные насыщенные олигоэфиры

Модифицированные олигоэфиры являются наиболее распространенным типом пленкообразующих веществ, применяемых в лакокрасочной промышленности. Это обусловлено как комплексом ценных свойств покрытий на их основе, так и разнообразной сырьевой базой. На основе модифицированных олигоэфиров получают эластичные, атмосферостойкие покрытия с высокой механической прочностью, которые в большинстве случаев способны отверждаться на воздухе. Благодаря хорошим технологическим свойствам и высокому качеству покрытий эти материалы составляют до 70% всей синтетической лакокрасочной продукции.

Варьирование свойств покрытий на основе модифицированных олигоэфиров достигается во многом за счет большого разнообразия модификаторов. В качестве модификаторов обычно используют свободные монокарбоновые кислоты или их производные. Наиболее часто в качестве модификаторов применяют растительные масла (или их жирные кислоты), синтетические жирные кислоты с линейной или разветвленной цепью, кислоты канифоли, ароматические монокарбоновые кислоты, талловое масло и др.

Доля модификатора оценивается критерием *жирность*. Это массовая доля одноосновных кислот-модификаторов в составе олигоэфира. В зависимости от содержания кислот-модификаторов

различают: жирные, средние и тощие алкиды с содержанием кислот-модификаторов соответственно более 45, от 35 до 45 и менее 35 мас. %. Олигоэфиры, синтезированные с использованием перечисленных модификаторов, обычно называют алкидами. Среди алкидов наиболее распространены модифицированные продукты поликонденсации полиатомных спиртов – глицерина и пентаэритрита с фталевым ангидридом – соответственно глифталы и пентафталы. Из перечисленных модификаторов чаще всего применяют растительные масла. Из остальных модификаторов наибольшее значение имеют синтетические жирные кислоты с линейной и разветвленной цепью.

3.3.1. Модифицированные органорастворимые алкидные олигомеры

Органорастворимые алкиды, модифицированные маслами или жирными кислотами, используются для изготовления лаков, эмалей, шпатлевок и грунтовок. В качестве растворителей применяют смесь уайт-спирита и ксилола, сухой остаток (содержание основного вещества) таких пленкообразующих систем составляет обычно 50–60%. В последнее время разработаны алкидные пленкообразующие системы с содержанием основного вещества до 75–85%. Это обеспечивает снижение расхода органических растворителей.

В зависимости от природы алкидов лакокрасочные материалы на их основе отверждаются как при комнатной температуре, так и при температуре 80–120°C. Материалы холодного отверждения получают на основе жирных алкидов. Они имеют невысокую вязкость, высыхают за 5–8 ч (в присутствии сиккативов) и используются для окраски помещений или наружных покрытий в условиях умеренного климата.

Материалы на основе алкидов средней жирности отверждаются при 50–80°C, имеют более высокую вязкость, обеспечивают возможность формирования покрытий с высокой твердостью и предназначены для получения судовых, строительных и декоративных красок, которые применяются в различных областях.

Материалы на основе тощих алкидов имеют наиболее высокую вязкость и используются для получения лаков горячего отверждения.

Алкиды хорошо совмещаются со многими пленкообразователями, например карбамидо- и меламиноформальдегидными, эпоксидными, нитроцеллюлозными и др., что позволяет в широких

пределах варьировать свойства получаемых покрытий. В табл. 3.1 приведены рецептуры наиболее распространенных алкидов, выпускаемых промышленностью.

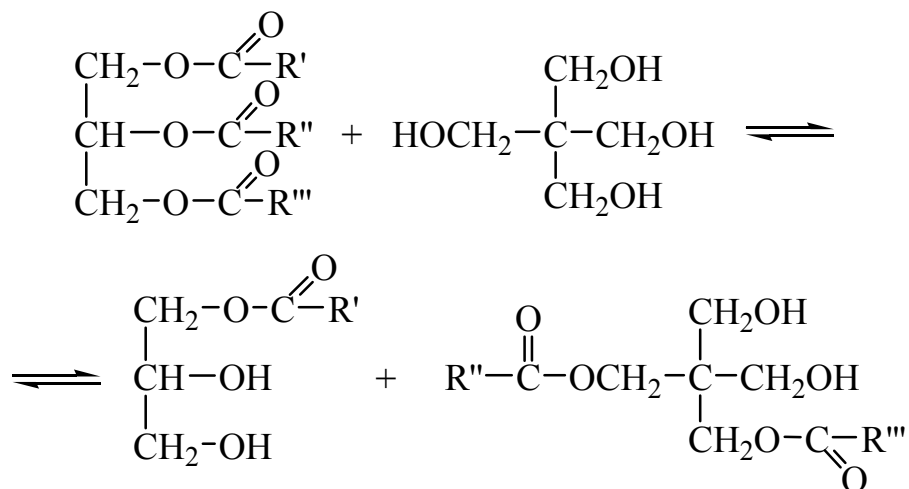
Таблица 3.1
Рецептуры некоторых алкидов, выпускаемых промышленностью

Компоненты	ГФ-01, жирность 40%	ПФ-060Н, жирность 51%	ПФ-053Н, жирность 53%
Масло льняное*	41,97	–	–
Масло подсолнечное	–	60,00	53,00
Масло тунговое	7,4	–	–
Глицерин	17,73	–	–
Пентаэритрит	–	14,62	13,7
Фталевый ангидрид	32,90	25,38	22,2
Канифоль	–	–	11,1

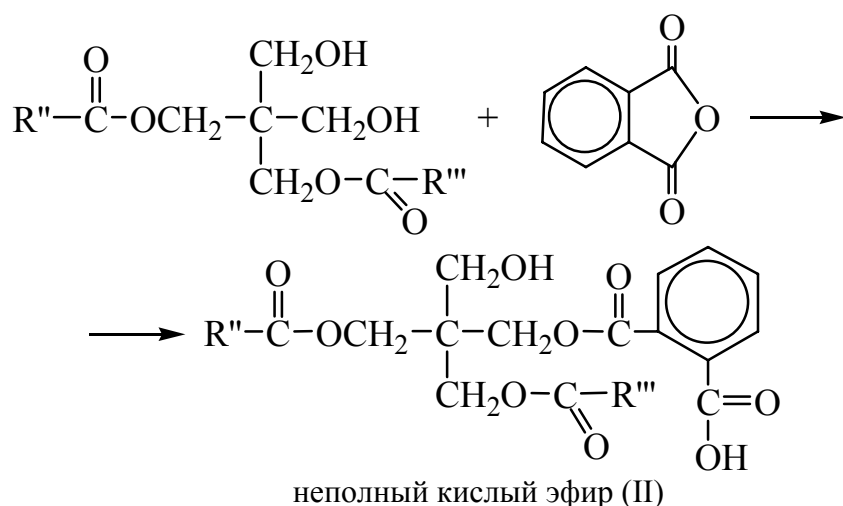
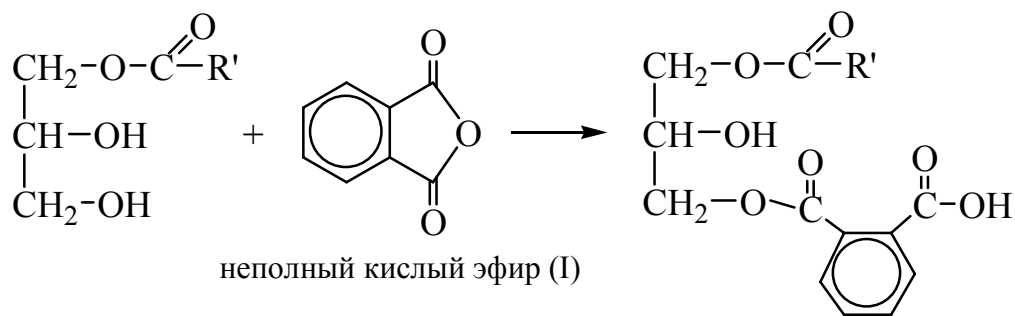
* Кальцинированная сода вводится в количестве 0,05–0,07% от массы масла. Ксилол для азеотропного синтеза загружается в количестве 1–3% от реакционной массы.

3.3.1.1. Сложные насыщенные олигоэфиры, модифицированные растительными маслами и их жирными кислотами. Синтез алкидов с использованием в качестве модификаторов растительных масел выполняют глицеридным методом, а алкидов, модифицированных их жирными кислотами, – жирнокислотным методом.

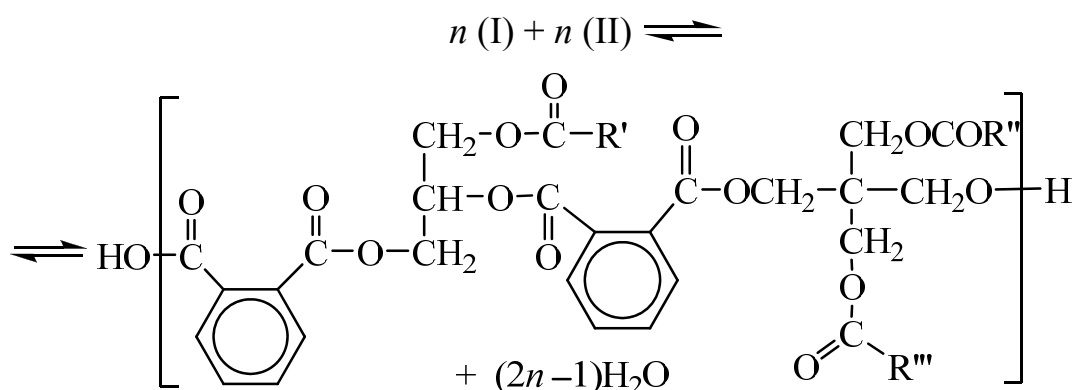
По *глицеридному методу* синтез проводят в две стадии. Первая стадия – алкоголиз растительных масел (переэтерификация); в результате образуются неполные эфиры полиатомных спиртов:



Реакцию переэтерификации проводят при 210–240°C в присутствии таких катализаторов, как PbO, CaO, Na₂CO₃. На второй стадии неполные эфиры взаимодействуют со фталевым ангидридом с образованием неполных кислых эфиров:

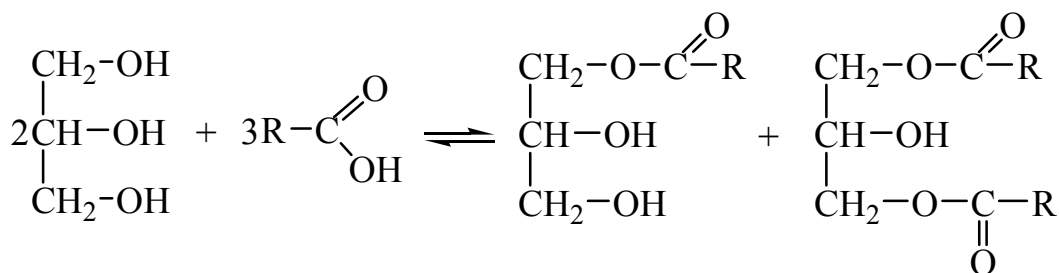


Последние подвергаются поликонденсации:



Иногда оказывается целесообразным стадии получения неполного кислого эфира и полиэтерификации разделять во времени и выполнять как отдельные операции, например, в полунепрерывном и непрерывном способах получения алкидов.

Жирнокислотный метод используется для получения алкидов, модифицированных свободными жирными кислотами растительных масел, которые получают их предварительным расщеплением. Процесс ведут в одну или две стадии. При двухстадийном способе на первой стадии при 150–200°C проводят реакцию между полиатомным спиртом и монокарбоновыми кислотами, в результате которой получают неполные эфиры полиатомных спиртов:



А на второй стадии при 180–210°C осуществляют реакцию неполных эфиров со фталевым ангидридом, в результате которой образуются алкидные олигомеры разветвленного строения. Процесс на этой стадии идет по той же схеме, что и в случае глицеридного метода. При одностадийном способе все компоненты загружают одновременно и процесс ведут при постепенном подъеме температуры от 150 до 210°C.

Для контролирования процесса синтеза алкидов применяются различные методы. Так, процессы этерификации и полиэтерификации контролируются по изменению концентрации свободных карбоксильных групп в реакционной массе, которая оценивается кислотным числом. Для контроля реакции алкоголиза растительных масел, при которой концентрация функциональных групп не изменяется, используют растворимость неполных эфиров полиатомных спиртов в этаноле. Иногда эту реакцию контролируют по электропроводности.

При получении алкидов, содержащих непредельные жирные кислоты, процесс может осложняться полимеризацией по двойным связям жирнокислотных остатков, приводящей к дополнительному увеличению молекулярной массы и вязкости продукта. Поэтому процесс контролируют и по вязкости реакционной массы.

Органорастворимые алкиды представляют собой разветвленные олигоэфиры с функциональными гидроксильными и карбоксильными группами, которые при модификации маслами или их свободными жирными кислотами содержат также и двойные связи.

Их кислотные числа имеют величину от 15 до 30 мг КОН/г, а гидроксильные числа – от 100 до 120 мг КОН/г.

Отверждение алкидов в покрытиях может происходить как за счет дальнейшей поликонденсации разветвленных олигоэфиров, так и вследствие окислительной полимеризации фрагментов ненасыщенных жирных кислот-модификаторов. Вклад того или иного механизма определяется химическим составом исходных продуктов, а также условиями отверждения олигоэфиров.

Окислительная полимеризация относительно легко протекает уже при комнатной температуре и может быть в еще большей степени ускорена при добавлении сиккативов. Для отверждения за счет поликонденсации необходимы высокие температуры ($>150^{\circ}\text{C}$). Способность олигоэфира к высыханию в условиях комнатной температуры определяется содержанием двойных связей в их молекулах, что необходимо иметь в виду при составлении рецептур алкидов. Хорошо отверждаются олигомеры, молекулы которых содержат не менее 6–7 двойных связей. Это означает, что если для модификации олигоэфира использовать высыхающее масло (например, льняное), то в молекулу достаточно ввести 2–3 жирнокислотных остатка. При модификации полувысыхающими маслами (подсолнечным, хлопковым) необходимо ввести не менее 6 жирнокислотных остатков.

Способность к «высыханию» в условиях комнатной температуры является преимуществом алкидов, модифицированных растительными маслами. Вместе с тем при введении непредельных жирных кислот в макромолекулу алкидов ухудшается светостойкость за счет процессов окислительной деструкции.

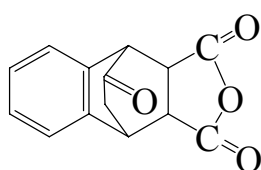
Получают также невысыхающие алкиды, модифицированные касторовым маслом. Их обычно называют резилами. Резилы не применяются в качестве пленкообразующих, а служат обычно пластификаторами хлорсодержащих полиолефинов, карбамидоформальдегидных олигоэфиров, эфиров целлюлозы.

Модифицированные маслами (или их кислотами) алкидные олигомеры могут быть органорастворимыми и водоразбавляемыми. Органорастворимые алкидные олигомеры используют обычно в виде растворов в органических растворителях (ксилол, уайт-спирит); водоразбавляемые – в водно-органических растворах (обычно в смесях целлозольвов или изопропанола с водой). Наиболее широкое применение в настоящее время находят органорастворимые алкидные олигомеры.

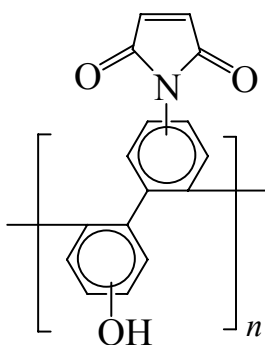
Алкидные полимеры, синтезированные из терефталевой и изофталевой кислот, характеризуются большей теплостойкостью, чем соответствующие полимеры ортофталевой кислоты.

Покрyтия из алкидных полимеров, содержащих пиромеллитовую кислоту, обладают большей твердостью и быстрее высыхают, чем покрyтия фталевой или изофталевой кислот. Алкидные полимеры на основе хлорэндикового ангидрида имеют пониженную горючесть.

На основе ангидрида 5,6-бензбицикло-[2,2,2]октанон-8-дикарбоновой-2,3 кислоты (АБК)



в качестве кислотной компоненты, а также глицерина и пентаэритрита в качестве спиртовых компонентов, подсолнечного и льняного масла в качестве модификаторов получены алкидные полимеры с повышенной твердостью, адгезией к подложкам различной природы, водо- и солестойкостью, устойчивостью к воздействию УФ-облучения. Улучшение эксплуатационных свойств покрытий объясняется наличием в молекуле АБК конденсированных ядер и карбонильной группы в цикле. Модификация алкидных смол на основе АБК олигомалеимидагидроксифениленом (ОМИГФ)



в количестве 0,5 мас. % обеспечивает получение покрытий не только с высокой твердостью и адгезией, но и с особенно высокой стойкостью к статическому воздействию воды. Нанесение модифицированного покрытия на металлическую поверхность повышает его защитное действие приблизительно в 1,5 раза (с 65 до 95 сут до появления подпленочной коррозии) по сравнению с

немодифицированным. Этот эффект возрастает почти в 3 раза после предварительного нанесения грунтовочного подслоя из ОМИГФ. Такой эффект можно объяснить ингибирующим действием данного модификатора.

На основе хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот, бисфенолов и многоатомных спиртов, содержащих в молекуле более двух гидроксильных групп (глицерин, триметилпропан, триметилэтан, фтороглюцин), получены полиэфиры повышенной теплостойкости. Технологические процессы и аппаратное оформление различных алкидных полимеров, получаемых равновесной поликонденсацией, практически аналогичны, но различаются природой исходных мономеров, наличием или отсутствием растворителя, а следовательно, и режимами.

В табл. 3.2 приведены физико-механические показатели алкидных полимеров общего назначения.

Таблица 3.2

Физико-механические показатели алкидных полимеров

Показатель	Значение
Разрушающее напряжение, МПа:	
– при сжатии	112–140
– растяжении	21–28
– изгибе	490–700
Ударная вязкость, кДж/м ²	1,6–1,9
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · м	10 ¹²
Тангенс угла диэлектрических потерь при 60 Гц	0,050–0,060
Диэлектрическая проницаемость при 60 Гц	6,0–6,5
Водопоглощение за 24 ч, %	0,08–0,10
Максимальная температура эксплуатации, °С	176

3.3.1.2. Олигоэфиры, модифицированные синтетическими жирными кислотами с линейной и α -разветвленной цепью. Синтетические жирные кислоты, относящиеся к этой группе, – предельные одноосновные карбоновые кислоты.

Насыщенные кислоты в последние годы все шире применяются для модификации алкидов. Это объясняется более высокой

светостойкостью покрытий на их основе. Для модификации алкидов используют синтетические жирные кислоты с линейной и разветвленной цепью. **Синтетические жирные кислоты с линейной цепью** – продукты окисления парафинов, представляющие собой смесь кислот с различным числом атомов углерода. В промышленности их выпускают в виде фракций, например C₁₀–C₁₃, C₁₀–C₁₆. Данные о составе этих фракций представлены в табл. 3.3

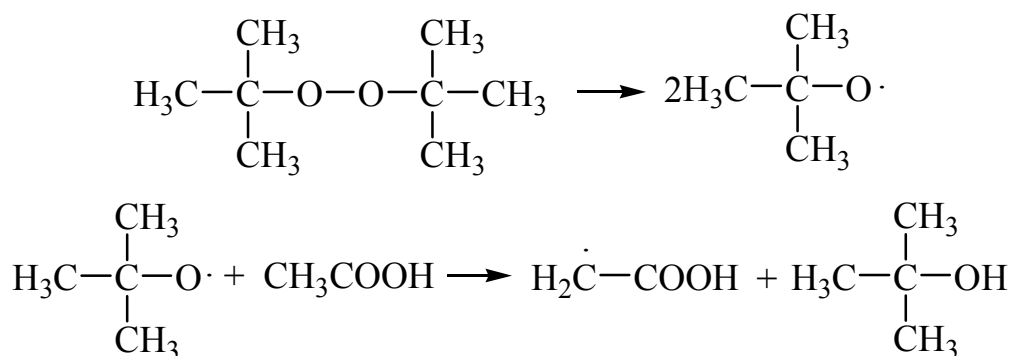
Таблица 3.3

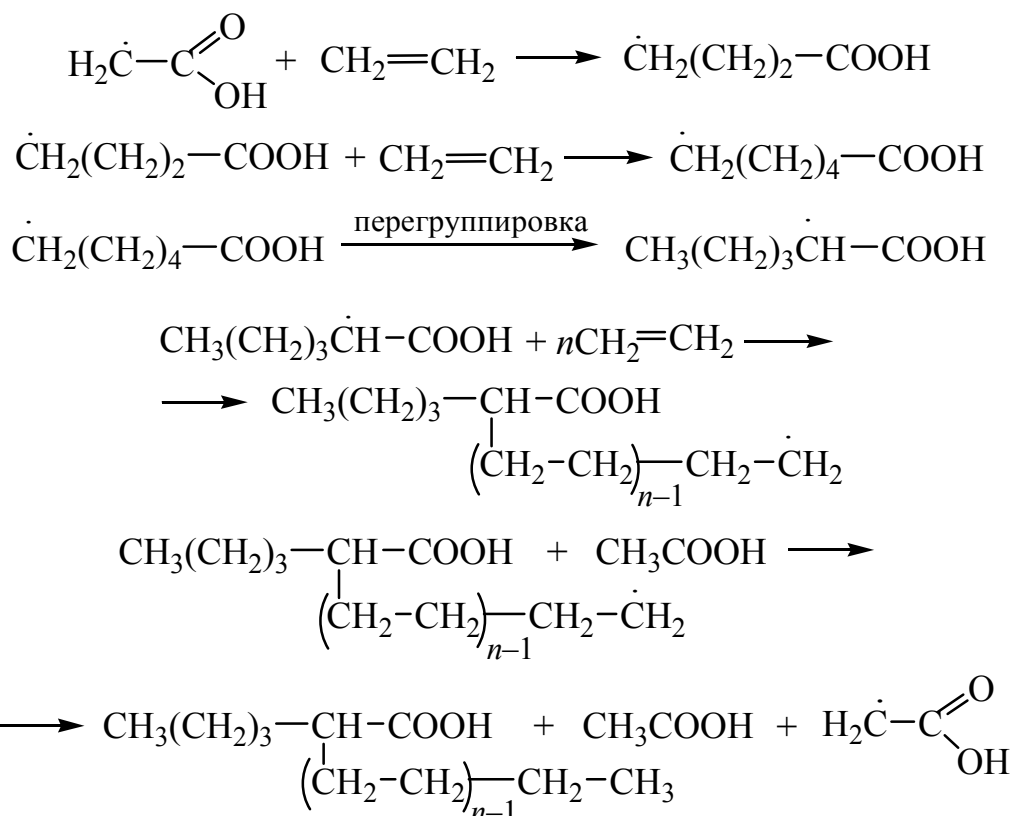
Состав промышленно выпускаемых фракций синтетических жирных кислот

Кислота	Содержание фракции C ₁₀ –C ₁₃ , %	Содержание фракции C ₁₀ –C ₁₆ , %
Каприловая (C ₈)	0,2	3,4
Пеларгоновая (C ₉)	7,0	10,3
Каприновая (C ₁₀)	14,0	11,1
Ундекановая (C ₁₁)	25,5	14,8
Лауриновая (C ₁₂)	27,1	14,2
Тридекановая (C ₁₃)	18,7	14,3
Миристиновая (C ₁₄)	7,5	11,3
Пентадекановая (C ₁₅)	–	8,9
Пальмитиновая (C ₁₅)	–	8,1
Маргариновая (C ₁₇)	–	3,4

Жирные кислоты такого типа в промышленности называют **синтетическими жирными кислотами (СЖК)**.

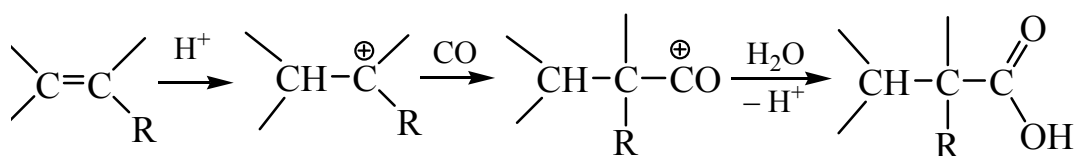
СЖК с α-разветвленной цепью можно получать теломеризацией этилена или других α-олефинов при участии кислот, инициируемой пероксидами. Образование α-разветвленных кислот по этому методу обусловлено перегруппировкой радикалов с 1,5-миграцией водорода по следующей схеме:





Кислоты, полученные по этой схеме, обычно содержат от девяти до пятнадцати атомов углерода. Их называют **высшими изомерными карбоновыми кислотами (ВИКК)**.

Другой метод получения α -разветвленных кислот – оксосинтез: карбоксилирование олефинов оксидом углерода и водой в присутствии кислых катализаторов:



Этим методом получают α -разветвленную кислоту C_{10} .

СЖК используют для модификации алкидов как в сочетании с растительными маслами, так и без них. На основе α -разветвленных кислот преимущественно синтезируют безмасляные алкиды. Использование жирных кислот вместо масел имеет свои преимущества и недостатки.

Преимущества:

1) более широкий выбор возможных рецептов, так как могут использоваться смеси любых жирных кислот, даже не содержащихся в

природных триглицеридах (маслах), а также любые многоатомные спирты. Применяемые жирные кислоты могут быть подвергнуты предварительной очистке, а природные антиоксиданты – удалены;

2) не требуется катализатор, благодаря чему уменьшаются сложности, связанные с окислением и окрашиванием получаемых смол;

3) процесс получения смолы является более воспроизводимым (по сравнению с моноглицеридным), и распределение по молекулярным массам образующегося полимера поддается регулированию;

4) замена пищевых растительных масел.

Недостатки:

– способность вызывать коррозию тары и изменять цвет при хранении;

– более высокая температура плавления (по сравнению с маслами), ввиду чего в холодное время года их предварительно необходимо нагревать для перевода в жидкое состояние;

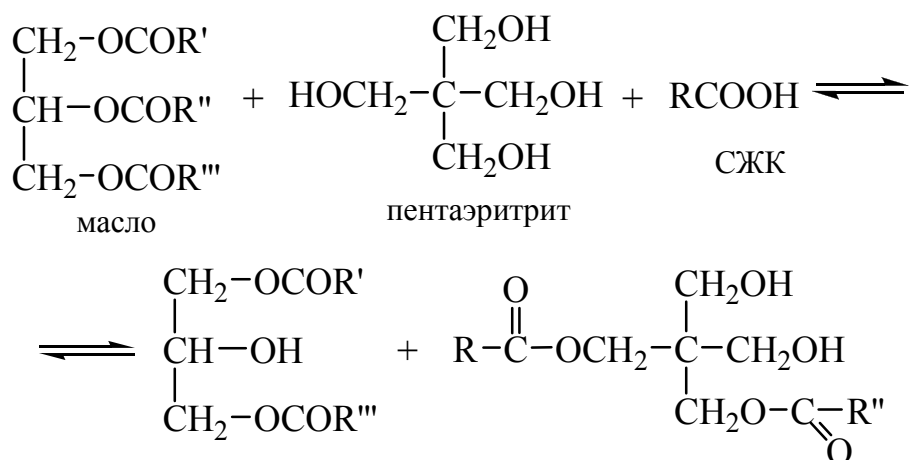
– более высокая стоимость (по сравнению с маслами).

Синтез алкидов, одновременно модифицированных СЖК и растительными маслами, проводят комбинированным методом. Он включает элементы жирнокислотного и глицеридного методов. Процесс ведут в две стадии:

1) одновременно проводят реакции алкоголиза растительного масла многоатомным спиртом и частичную этерификацию свободных гидроксильных групп СЖК;

2) осуществляют взаимодействие полученных продуктов с фталевым ангидридом и поликонденсацию.

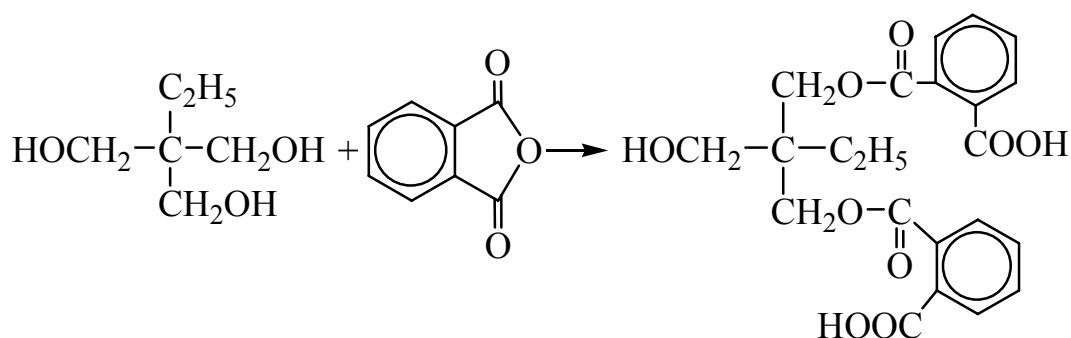
Первая стадия:



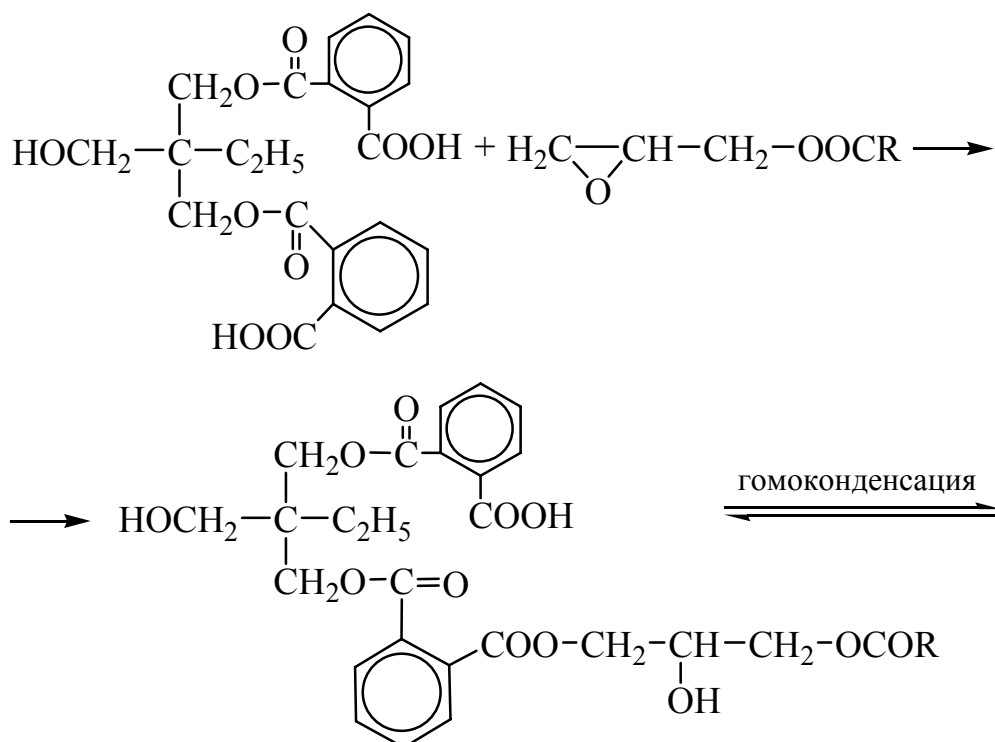
Иногда используют и обычный жирнокислотный метод получения этих алкидов, однако процесс в этом случае ведут при более высокой температуре (240°C вместо 210°C), что отражается на качестве получаемых продуктов.

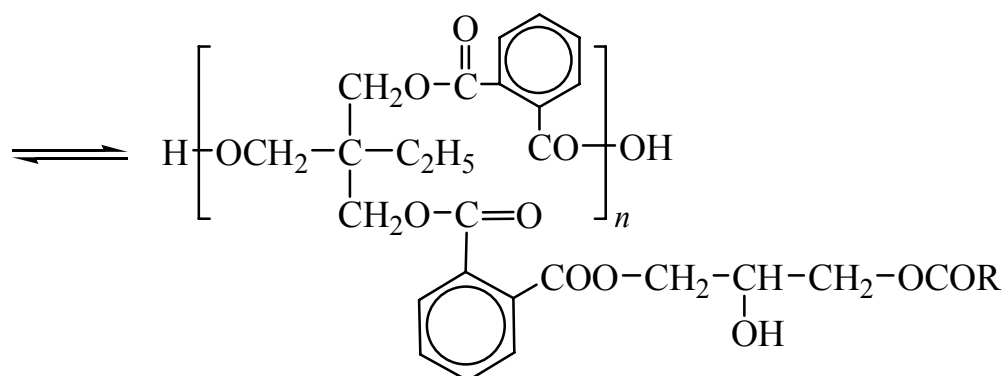
Синтез алкидов через глицидиловые эфиры проводят азеотропным способом с поэтапной загрузкой фталевого ангидрида и глицидилового эфира. На первой стадии протекают следующие реакции:

– взаимодействие полиатомного спирта с фталевым ангидридом, приводящее к образованию неполных кислых эфиров:



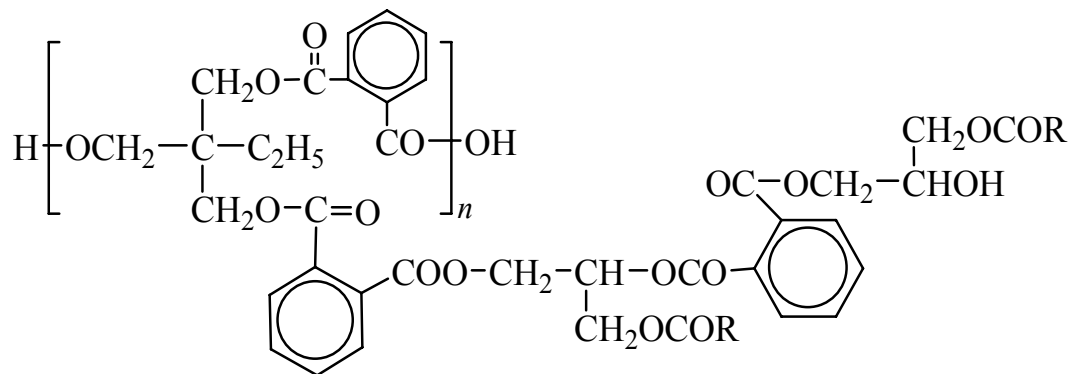
– этерификация свободных карбоксильных групп глицидиловым эфиром и гомополиконденсация образующегося продукта:





Процесс на этой стадии ведут при постепенном повышении температуры от 150 до 210°C.

На второй стадии полученный олигомер обрабатывают фталевым ангидридом и глицидиловым эфиром при 150°C; при этом образуется продукт следующей структуры:



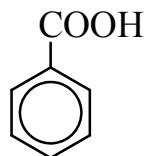
Такой метод синтеза позволяет получать алкидные олигомеры регулярной структуры с упорядоченным расположением гидроксильных групп и модифицирующих остатков в макромолекуле, что способствует в дальнейшем более полному отверждению этих алкидов в полиуретановых и алкидно-меламиновых композициях.

Для получения алкидно-уретановых материалов используются олигомеры с очень низким кислотным (2–3 мг КОН/г) и высоким гидроксильным (180–240 мг КОН/г) числами. Выпускаются они в виде 50%-ных растворов в циклогексаноне или этилацетате.

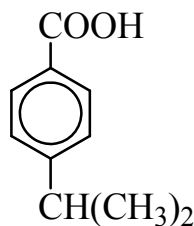
Для применения в алкидно-меламиновых материалах синтезируют алкиды с кислотным числом от 6 до 17 мг КОН/г, а гидроксильным – от 60 до 100 мг КОН/г. Выпускают их в виде лаков с высоким содержанием основного вещества (60–70%-ные растворы в смеси растворителя и ксилола).

Модификация олигоэфиров бензойными кислотами осуществляется для повышения блеска, твердости алкидных олигомеров, а также экономии растительных масел. Для этого используются:

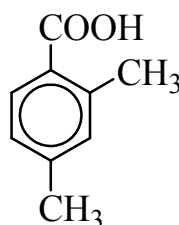
бензойная кислота
($T_{пл} = 122^{\circ}\text{C}$)



n-трет-бутилбензойная кислота
($T_{пл} = 161^{\circ}\text{C}$)



2,4-диметилбензойная кислота
($T_{пл} = 126^{\circ}\text{C}$)



Обычно бензойными кислотами заменяют до 10% масла в рецептуре алкида. При этом получают продукты, хорошо растворимые в уайт-спирите и способные к отверждению при комнатной температуре за счет окислительной полимеризации по жирнокислотным остаткам растительных масел.

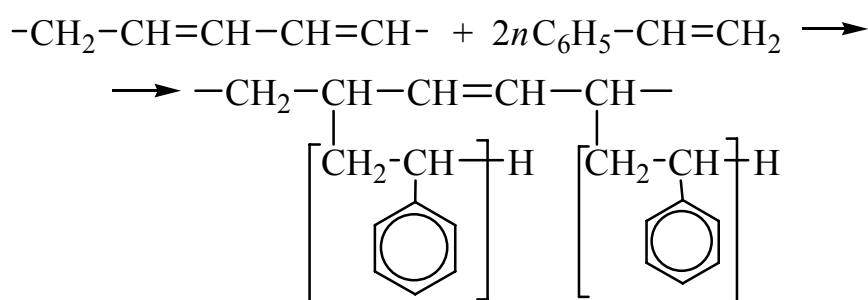
Синтез олигоэфиров, модифицированных бензойными кислотами и маслами, осуществляется комбинированным методом в две стадии. Выпускаются они в виде растворов в смеси уайт-спирита и ксилола.

Олигоэфиры, модифицированные канифолью. Для замены части растительных масел в алкидных олигомерах часто используют канифоль. Она по химическому составу представляет собой смесь изомеров циклической одноосновной кислоты общей формулы $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOH}$. При введении канифоли в состав алкидов улучшается растворимость в алифатических углеводородах и совместимость с другими пленкообразующими, усиливается глянец и возрастает твердость покрытий. Однако канифоль несколько снижает атмосферостойкость и повышает хрупкость покрытий.

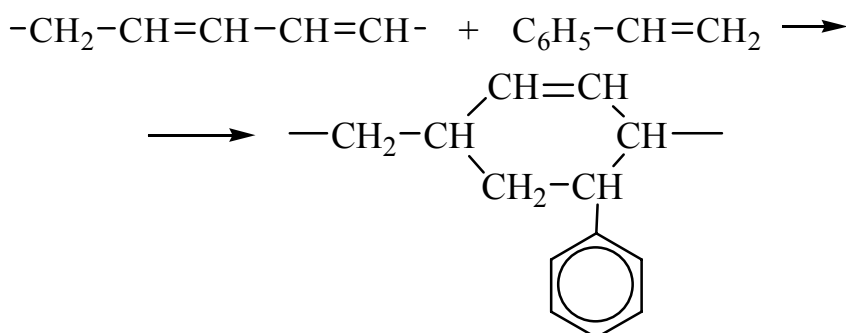
Химические основы процесса модификации олигоэфиров канифолью аналогичны соответствующим процессам модификации

такими одноосновными кислотами, как СЖК и бензойные кислоты. Получают их комбинированным методом в две стадии. Как и все алкидные олигомеры, они выпускаются в виде растворов в органических растворителях.

Алкидно-стирольные олигоэфиры. В основе процесса получения алкидно-стирольных сополимеров лежит реакция сополимеризации стирола с двойными связями жирнокислотных остатков растительных масел. Стирол хорошо сополимеризуется с жирными кислотами, имеющими сопряженные двойные связи (жирные кислоты тунгового и дегидратированного касторового масел). Реакция идет по схеме:



Возможно также образование аддуктов Дильса – Альдера:



При повышении температуры возрастает относительная доля реакции сополимеризации.

С жирными кислотами, не имеющими сопряженных связей, сополимеризация идет медленно, при этом образуется некоторое количество гомополимера стирола. Поскольку полистирол не совмещается с алкидами, то может произойти расслаивание реакционной массы, что приводит к получению сополимера низкого качества. Поэтому для получения алкидно-стирольных сополимеров обычно используют алкиды, в состав которых входят жирные кислоты тунгового и дегидратированного касторового масел.

Принципиально возможны различные методы получения алкидно-стирольных сополимеров:

1) сополимеризация жирных кислот растительных масел со стиролом и последующее взаимодействие полученного сополимера с остальными компонентами алкидных олигомеров (фталевый ангидрид, глицерин);

2) сополимеризация масел со стиролом и последующий синтез алкида по глицеридному способу с использованием масляного сополимера;

3) сополимеризация предварительно полученного алкида со стиролом.

Наиболее распространенным в промышленности является последний способ.

Для сополимеризации со стиролом используют алкид с невысокой вязкостью. Сополимеризацию проводят при 140°C в присутствии инициатора (пероксид третичного бутила). Предельное содержание стирола составляет ≈40%. При введении большего количества стирола ухудшается совместимость с другими пленкообразователями и понижается растворимость в растворителях. Кроме того, покрытия получаются хрупкими. Остаток непрореагировавшего стирола отгоняют в конце процесса под вакуумом.

В зависимости от содержания стирола алкидно-стирольные олигомеры можно разделить на три группы:

– олигомеры с содержанием стирола 30–40%. На их основе получают лаки и эмали холодного отверждения, которые образуют твердые водостойкие покрытия, применяются для окраски шасси автомобилей, станков и т. п.;

– олигомеры с содержанием стирола 15–25%. Они предназначены для получения грунтовок и эмалей как холодного, так и горячего (в сочетании с меламиноформальдегидными олигомерами) отверждения. Покрытия обладают повышенной твердостью, блеском, стойкостью к действию воды, щелочей, моющих средств и используются для окраски металлических барабанов, стиральных машин и т. д.;

– олигомеры с содержанием стирола 10%. Применяются для получения лакокрасочных материалов, используемых преимущественно внутри помещения. Повышенная гидрофобность таких алкидно-стирольных олигомеров позволяет проводить окрасочные работы при низкой температуре воздуха.

Алкидно-стирольные сополимеры выпускаются в виде растворов в уайт-спирите или ксилоле и предназначены для получения быстроотверждающихся покрытий. Формирование пленки происходит в первую очередь за счет физического высыхания (испарения растворителя), а также вследствие окислительной полимеризации по оставшимся двойным связям жирнокислотных остатков растительных масел. Воздушное отверждение проводят в присутствии свинцовых или кобальтовых сиккативов. При горячем отверждении (при $T > 120^{\circ}\text{C}$) вводить сиккативы не требуется. Покрытия на основе алкидно-стирольных сополимеров обладают высокой прочностью и твердостью в сочетании с хорошей водо- и щелочестойкостью. Однако атмосферостойкость их ниже, чем алкидов.

Алкидные смолы на основе дегидратированного касторового масла. Алкидные смолы, модифицированные дегидратированным касторовым маслом, можно синтезировать, применяя предварительно дегидратированное касторовое масло в моноглицеридном процессе, или дегидратацию масла проводят в начальной стадии самого процесса. Для этого реакционную смесь выдерживают при температуре около 310°C до прекращения снижения вязкости, затем процесс продолжают при обычных условиях полиэтерификации ($220\text{--}250^{\circ}\text{C}$). Первоначальное уменьшение вязкости связано с удалением гидроксильных групп из молекул масла в процессе поликонденсации. В результате этого разрушаются водородные связи, обуславливающие высокую вязкость исходного касторового масла.

Синтез алкидных смол проводят или в массе (способ сплавления), или в среде растворителя (азеотропный способ). *Сплавление* – более старый способ, и для его проведения используется оборудование, аналогичное применяемому при производстве масляных лаков. При этом летучие продукты реакции и некоторые компоненты смолы выбрасываются в атмосферу или собираются в дымовых камерах.

При проведении процесса в *среде растворителя* используется оборудование, обеспечивающее конденсацию паров, разделение азеотропной смеси и возвращение органического дистиллята в реактор. При проведении синтеза как методом сплавления, так и в среде растворителя предусматривается перемешивание реакционной смеси, (инертная атмосфера для возможно более полного предотвращения окисления ненасыщенных органических соединений в реакторе).

Способ сплавления более приемлем для получения жирных алкидных смол. В этих случаях реакционная смесь содержит

относительно меньшее количество (по сравнению с тощими алкидными смолами) фталевого ангидрида и многоатомного спирта. Потери этих компонентов в результате улетучивания уменьшаются.

Проведение синтеза алкидных смол в среде растворителя позволяет обеспечить лучшее регулирование температуры процесса и состава образующегося полимера, поскольку компоненты смолы не улетучиваются в процессе реакции. Растворитель (обычно ксилол) в процессе синтеза непрерывно смывает смолу со стенок реактора, в результате смола получается более однородная и не содержит желатинизированных включений. Кроме того, при использовании растворителя реакционная смесь имеет меньшую вязкость. Это облегчает перемешивание, ускоряет реакцию и способствует удалению воды. Присутствие растворителя замедляет желатинизацию, позволяя получить полимер с большей молекулярной массой и повышенной скоростью воздушной сушки. Несмотря на то, что при этом процесс получения алкидной смолы дороже по сравнению со сплавлением, смола получается более однородная по химическому составу.

3.3.2. Водоразбавляемые олигоэфирсы

По сравнению с органорастворимыми, водоразбавляемые алкиды по структуре принципиально не отличаются. Но они имеют более низкую молекулярную массу и повышенное содержание гидрофильных (гидроксильных и карбоксильных) групп (кислотное число 50–80 мг КОН/г, гидроксильное число 150–200 мг КОН/г).

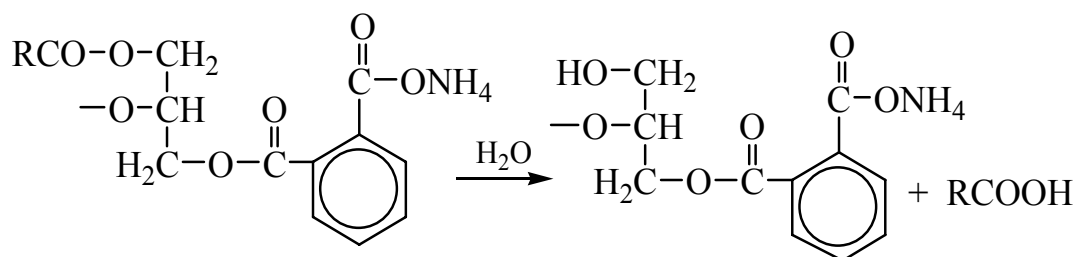
Возможность разбавлять их водой обеспечивается переводом карбоксильных групп в солевую форму основаниями (аммиаком или аминами). При синтезе водоразбавляемых алкидных олигомеров может использоваться то же исходное сырье, что и при синтезе органорастворимых алкидов (масла или их жирные кислоты, синтетические жирные кислоты, глицерин, пентаэритрит, фталевый ангидрид и т. п.). Кроме того, для их получения применяется тримеллитовый ангидрид и двухатомные спирты. Химические основы процесса синтеза водоразбавляемых алкидов такие же, как и при производстве органорастворимых алкидов. Однако специфические показатели готового продукта обуславливают особые требования, предъявляемые к подбору рецептур водоразбавляемых алкидов.

Состав рецептуры определяется в первую очередь функциональностью основного исходного кислотного компонента (фталевый или тримеллитовый ангидрид). В сочетании с фталевым

ангидридом необходимо использовать полиатомные спирты (глицерин, пентаэритрит). При получении олигомеров с тримеллитовым ангидридом в качестве спиртов применяют глицерин, гликоли или их смеси. Спиртовые компоненты всегда берутся в значительном избытке. При введении большого количества жирнокислотных остатков в состав водоразбавляемых олигомеров ухудшается их гидрофильность. Поэтому с использованием растительных масел выпускают только тощие и средние водоразбавляемые алкиды.

Применение тримеллитового ангидрида обеспечивает более равномерное распределение карбоксильных групп в молекуле олигомера, что способствует улучшению водоразбавляемости. Поэтому при использовании тримеллитового ангидрида удастся получить более высококачественные водоразбавляемые материалы, чем при применении фталевого ангидрида. Улучшению водоразбавляемости способствует также и введение полиэтиленгликолей, содержащих эфирные кислородные атомы.

Водоразбавляемые алкидные олигомеры выпускаются в виде 60%-ных растворов в органических растворителях, обычно в спиртах (этанол, пропанол, реже бутанол, гликоли, этил- и бутилцеллозольвы). Растворы нейтрализуют аммиаком или третичными аминами. Разбавление водой растворов алкидных олигомеров осуществляется потребителем. Следует иметь в виду, что разбавленные водой растворы недостаточно стабильны и могут расслаиваться при хранении. Низкая стабильность растворов обусловлена гидролизом сложноэфирных связей под действием введенных в раствор оснований. Процесс сопровождается образованием продуктов, неспособных растворяться в воде, например жирных кислот:



Природа основания, использованного для перевода карбоксильных групп в солевую форму, может оказывать влияние на скорость реакции гидролиза. По способности вызывать гидролиз азотистые основания располагаются в ряд:



Увеличение рН среды приводит к значительному повышению степени гидролиза. Поэтому целесообразно поддерживать рН на уровне не выше 7,5.

Отверждение водоразбавляемых алкидных олигомеров в покрытиях возможно за счет реакции окислительной полимеризации (в том случае, если олигомер получен с применением масел) и за счет дальнейшей поликонденсации по ОН- и СООН-группам при температурах 150–180°C. При этом вначале происходит термическое разложение аммонийных солей и затем уже поликонденсация. Следует отметить, что при отверждении водоразбавляемых олигоэфиров за счет одной окислительной полимеризации покрытия не обладают достаточной водостойкостью, так как в них остается большое количество гидрофильных и карбоксильных групп. Поэтому водоразбавляемые алкиды отверждаются обычно в жестком режиме (до 180°C), обеспечивающем протекание процесса поликонденсации.

Водоразбавляемые алкидные олигомеры могут использоваться и в сочетании с водоразбавляемыми олигомерами других типов, например феноло-, карбамидо- и меламиноформальдегидными и др. Материалы на основе таких композиций могут отверждаться и при более низких температурах ($\approx 120^\circ\text{C}$).

В основном водоразбавляемые олигоэфиры и композиции на их основе применяются при создании грунтов горячего отверждения. Синтез водоразбавляемых алкидов, независимо от их состава, ведут в расплаве, поскольку присутствие в реакционной массе даже небольших количеств растворителей, не смешивающихся с водой, ухудшает характеристики водоразбавляемых систем на их основе.

3.4 Влияние химического состава компонентов на процесс получения алкидных смол

Рецептуры промышленных алкидных смол составляют так, чтобы при заданных кислотном и гидроксильном числах получался полимер с определенной молекулярной массой или достигалась определенная степень этерификации. Поэтому для характеристики алкидной смолы необходимо указывать мольное соотношение много-

атомного спирта, двухосновной и жирной кислот и модификаторов, молекулярную массу или кислотное число, а также метод получения. Метод получения оказывает влияние на молекулярно-массовое распределение полимера. В табл. 3.4 приведены свойства и области применения алкидных смол в зависимости от жирности и типа масла.

Таблица 3.4

**Свойства и области применения алкидных смол
в зависимости от жирности и типа масла**

Жирность	Тип масла	Растворители	Свойства
≥60	Высыхающие	Алифатические углеводороды	Совместимы с маслами и алкидными смолами средней жирности; хорошо высыхают; образуют эластичные покрытия с достаточно хорошим блеском и отличающиеся долговечностью
45–55		Алифатические углеводороды и их смеси с ароматическими углеводородами	Хорошо высыхают; образуют покрытия с хорошим блеском и отличающиеся долговечностью
<45		Ароматические углеводороды; частично растворимы в алифатических углеводородах	Обычно высыхают при повышенных температурах с добавлением марганцевого сиккатива или аминопластов
40–60	Невысыхающие	Смеси алифатических и ароматических углеводородов	Используются в качестве пластификаторов для термопластов, например нитроцеллюлозы
<40		Ароматические углеводороды	Применяются в качестве реакционных пластификаторов, например в смеси с аминопластами

Вопросу влияния исходного компонентного состава реакционной системы на свойства образующейся алкидной смолы уделяется большое внимание в научно-технической литературе.

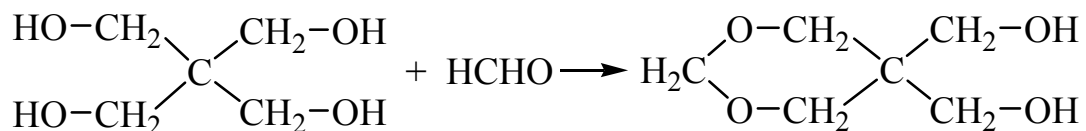
Например, установлено, что при эквимолярном содержании жирной кислоты, глицерина и фталевого ангидрида реакционная система является бифункциональной, а ее жирность равна примерно 61%. Повышение жирности при постоянстве других переменных приводит к уменьшению размера полимерных молекул, а снижение жирности – к возрастанию функциональности системы и возможности ее желатинизации. Для предотвращения этого

предусматривают модификацию композиции. Простейший способ модификации заключается в увеличении содержания многоатомного спирта (уменьшение фактической функциональности компонента, содержащего гидроксильные группы). Величина избытка спирта зависит от жирности смолы, и при использовании глицерина (или других трехатомных спиртов) она обычно составляет:

Жирность смолы, %	30–40	40–55	55–60	60
Избыток глицерина, %	30–35	17–30	10–17	0–10

В случае применения тетрафункционального пентаэритрита (или других многоатомных спиртов) для синтеза смол с жирностью меньше 50% необходимы другие методы модификации композиции. Так, для уменьшения функциональности пентаэритрита в реакционную смесь можно вводить низкомолекулярную одноосновную кислоту, например бензойную. Смесь эквимольных количеств пентаэритрита и бензойной кислоты по функциональности можно считать эквивалентной трехатомному спирту. Предлагается также применять смеси пентаэритрита с другими многоатомными спиртами, функциональность которых не превышает трех. Чаще всего для этой цели используют этиленгликоль. Применение смесей пентаэритрита с этиленгликолем более экономически оправдано по сравнению с глицерином. В смеси будут содержаться только первичные гидроксильные группы, в результате скорость этерификации увеличится, производительность возрастет, получаемый полимер будет дешевле. Но следует предусматривать определенные параметры проведения процесса, поскольку этиленгликоль летуч.

Одним из примеров уменьшения функциональности многоатомных спиртов является применение в качестве модификатора формальдегида (параформа). Он легко образует со спиртами циклические формали:



В результате этого взаимодействия компонентов функциональность пентаэритрита уменьшается до двух. При этом образование линейного формала маловероятно, судя по тому, что вязкость модифицированной алкидной смолы не выше, чем у

немодифицированной пентаэритритной алкидной смолы. Введение параформа в качестве модификатора, кроме того, снижает потери фталевого ангидрида из-за сублимации.

Алкидные смолы, модифицированные формальдегидом, отличаются повышенной скоростью сушки, что, по-видимому, связано с появлением дополнительного количества способных к окислению метиленовых групп (в составе формаль), а также с облегчением распада гидропероксидов, который более вероятен в отсутствие гидроксильных групп.

Повышение в техническом пентаэритрите содержания до 15% полипентаэритрита приводит к быстрому нарастанию вязкости при получении алкидной смолы из-за повышенной функциональности спирта. Иногда в техническом пентаэритрите содержатся муравьинокислые натрий или кальций, которые, действуя как катализаторы этерификации, также ускоряют нарастание вязкости.

В процессе получения алкидных смол многоатомные спирты, как указывалось ранее, помимо этерификации подвергаются различным превращениям. Вероятность побочных реакций зависит от структуры многоатомного спирта, условий проведения процесса и наличия в системе катализаторов. При нагревании многоатомные спирты, особенно 1,2-гликоли, могут подвергаться дегидратации с образованием разнообразных продуктов.

В процессе получения алкидных смол образуются простые эфиры, особенно если в композиции присутствуют такие сильные кислоты, как изофталевая и малеиновая.

Многоатомные спирты могут присоединяться по двойным связям, образуя или оксикислоту, или вследствие циклизации – лактон; подобное взаимодействие является еще одной побочной реакцией, протекающей наряду с этерификацией.

Жирные и двухосновные кислоты в процессе получения алкидных смол помимо этерификации так же как, и спиртовые компоненты, могут вступать в различные побочные реакции. Ненасыщенные жирные кислоты могут полимеризоваться с образованием бифункциональных димеров.

На протекание полимеризации существенное влияние оказывает температура процесса; например, при нагревании алкидной смолы, содержащей 60% льняного масла, на протяжении 30 ч при 240°C образуется 6% полимеризованных кислот, а при нагревании в течение всего 7 ч при 280°C – 25% (табл. 3.5).

Таблица 3.5

**Влияние условий реакции на степень полимеризации
глицерина в процессе алкоголиза льняного масла
(при мольном соотношении компонентов 2 : 1)**

Условия реакции		Степень превращения*, %
Катализатор (0,1% из расчета на масло)	температура, °С	
Na ₃ PO ₄	240	3,5
	280	27,3
NaOH	240	8,0
	280	25,6
CaO	240	1,3
	280	7,7

* Степень превращения определялась по количеству прореагировавшего глицерина.

Возможно также присоединение по двойным связям жирных кислот ненасыщенных соединений. Например, при взаимодействии малеинового ангидрида с жирной кислотой по двойным связям образуется трифункциональная кислота (или ее сложный эфир). Эта реакция, а также возможное присоединение многоатомного спирта по двойной связи малеинового ангидрида и алкилирование многоатомного спирта позволяют объяснить тот факт, что небольшие добавки малеинового ангидрида вызывают значительное увеличение вязкости алкидной смолы.

Механизм высыхания алкидных смол зависит от структуры смолы и условий сушки. Если алкидная смола играет роль пластификатора, например, в нитроцеллюлозных лаках, пленкообразование при формировании покрытий не сопровождается химическими реакциями. По этой причине в пластифицирующих алкидных смолах обычно применяют насыщенные или моноолефиновые жирные кислоты.

В тех случаях, когда жирные кислоты, входящие в состав алкидных смол, получены из полувсыхающих или высыхающих масел, то такие смолы могут аутоокисляться даже при комнатной температуре; кислород при этом «атакует» молекулы жирной кислоты по двойным связям. В общем механизм пленкообразования аналогичен описанному ранее для высыхающих масел. Но имеется ряд существенных отличий:

1) молекулярная масса алкидной смолы выше молекулярной массы масла; следовательно, необходимое для высыхания пленки

число поперечных связей уменьшается, а продолжительность сушки сокращается. В результате получения алкидных смол с хорошими показателями сушки могут быть использованы полувысыхающие масла;

2) наличие гидроксильных и карбоксильных групп может влиять на разложение гидропероксидов. Гидроксильные группы ингибируют разложение гидропероксидов, образуя с ними комплексы, а карбоксильные группы ускоряют разложение гидропероксидов. Карбоксильные и гидроксильные группы, кроме того, повышают восприимчивость смолы к кальциевым сиккативам, образуя соли или координационные соединения, обеспечивающие быстрое начальное высыхание, ускорение последующего сшивания системы. Этот эффект является причиной желатинизации некоторых алкидов с высоким сухим остатком ($\geq 95\%$) при добавлении к ним нафтената кальция. При необходимости количество свободных гидроксильных групп в алкидной смоле можно уменьшить введением изоцианата или дикетена.

При подборе составов алкидных композиций для покрытий холодной сушки следует учитывать два противоположных требования: с одной стороны, способность к максимальному сшиванию (т. е. высокое содержание жирной кислоты в смоле), а с другой – высокое содержание полиэфира в смоле для обеспечения максимальной долговечности покрытий, поскольку процесс старения определяется главным образом продолжающимся в процессе эксплуатации покрытия окислением остатков жирной кислоты. Обычно для приготовления эмалей воздушной сушки используют алкидные смолы с жирностью около 50%.

Алкидные смолы на основе ненасыщенных жирных кислот могут быстрее отверждаться при повышенных температурах (120°C). Ряд промышленных эмалей горячей сушки в качестве пленкообразующего содержит алкидную смолу с добавлением марганцевого сиккатива. Каталитическая способность этого сиккатива в значительной степени зависит от температуры, и при повышенных температурах содержащие его составы имеют незначительный индукционный период окисления. Образующиеся в этих условиях поперечные связи, считают, являются углерод-углеродными; поэтому покрытия горячей сушки более долговечны, чем воздушной.

Возрастание скорости сушки при повышении температуры свидетельствует о том, что можно снизить содержание жирной

кислоты, необходимой для отверждения алкидной смолы. Следовательно, для эмалей горячей сушки применяются алкидные смолы с жирностью 40–50%; повышенное процентное содержание полиэфирного компонента, кроме того, способствует увеличению долговечности покрытия.

В процессе горячей сушки в системе пленкообразователя протекает дальнейшая полиэтерификация, но она не является определяющей реакцией пленкообразования. Это подтверждается тем, что алкидные смолы на основе невысыхающих масел не образуют трехмерной структуры даже при повышенных температурах (полностью не высыхают).

Создание растворимых в органических растворителях мочевино-, меламино- и фенолоформальдегидных смол положено в основу разработки современных типов модифицированных этими пленкообразователями алкидных эмалей горячей сушки. С этой же целью используются термореактивные акриловые смолы. Первоначально небольшие количества (~5%) перечисленных формальдегидных смол добавляли к алкидным смолам горячей сушки только с целью предотвращения сморщивания получаемых покрытий. Но затем было замечено, что наряду с этим повышаются скорость высыхания покрытия, его твердость, атмосферостойкость и щелочестойкость. Это привело к разработке лакокрасочных композиций, модифицированных до 30% формальдегидными смолами.

Хорошие результаты дает использование в смесях со средними и жирными алкидными смолами полиэфиракрилатов, добавление которых значительно ускоряет процесс пленкообразования и улучшает свойства покрытия. Автомобильные эмали такого типа превосходят алкидно-меламиновые эмали по блеску, твердости покрытия и способности полироваться. Кроме того, появляется возможность снижения температуры сушки и расхода растительных масел.

Ценным комплексом свойств обладают и алкидно-олигоэфир-акрилатные покрытия по дереву. Во всех этих системах алкидная смола служит пластификатором для остальных полимеров.

Следует отметить, что составы с мочевино- и меламиноформальдегидными смолами применяют главным образом для получения покровных слоев отделочных покрытий, тогда как составы с фенольными смолами вследствие их высоких антикоррозионных свойств используют в основном в качестве грунтовочных покрытий.

В результате на основе высыхающих алкидов и формальдегидных смол получают более твердые покрытия, чем при использовании алкидной смолы на основе невысыхающего масла. Поэтому для достижения заданной твердости необходимо введение меньшего количества меламинаформальдегидной смолы в смеси с алкидными смолами на основе высыхающих масел. Таким образом поступают при создании рецептур эмалей для отделки автомобилей, поскольку уменьшение необходимого количества меламиновой смолы позволяет получить более дешевые материалы. Следует иметь в виду, что наличие остаточных двойных связей в системе приводит к изменению цвета покрытия при повторной горячей сушке (необходимость в которой обычно возникает при нанесении двухцветных покрытий) и к уменьшению долговечности покрытий в результате увеличения скорости окислительной деструкции. В этой связи для покрытий темных тонов обычно применяют смеси высыхающих алкидных и меламиновых смол, а для покрытий пастельных тонов, высококачественных покрытий темных цветов рекомендуют аналогичные композиции с невысыхающими алкидами.

В системах, содержащих меламиновые смолы, не исключена конденсация молекул меламиновой смолы друг с другом. Степень протекания этой реакции зависит от типа смолы, катализаторов и температуры. Причем быстроотверждающиеся смолы более склонны к межмолекулярной конденсации из-за затруднений образования простых эфиров при взаимодействии метилольных групп (количество которых в системе довольно велико) с такими высокомолекулярными многоатомными спиртами, как алкидная смола. Поэтому быстрое отверждение в данном случае обусловлено межмолекулярной конденсацией макромолекул меламиновой смолы, а не их соконденсацией с алкидной смолой.

На основании представлений о механизме реакций поперечного сшивания можно утверждать, что алкидные смолы, предназначенные для алкидно-формальдегидных композиций, должны иметь вполне определенное содержание гидроксильных и карбоксильных групп, обеспечивающих взаимодействия их в процессе реакции с формальдегидными смолами. В связи с тем, что при использовании подобных систем одной из проблем является сравнительно высокое содержание сухого остатка (~50%) при рабочей вязкости, молекулярная масса применяемых в этом случае алкид-

ных смол должна быть ниже, чем у смол для покрытий воздушной сушки. Меньшая молекулярная масса может быть скомпенсирована увеличением количества гидроксильных и карбоксильных групп в полимере. Поэтому с большой степенью вероятности можно полагать, что пленкообразующие свойства низкомолекулярных (но высокофункциональных) и высокомолекулярных (но содержащих меньшее количество функциональных групп) алкидных смол окажутся совершенно различными. Если к данной системе применить понятие о блоксополимерах, то можно ожидать возникновения следующих структур А и Б, наличие которых объясняет различие в свойствах получаемых покрытий:



где МФС – меламиноформальдегидная смола.

Для того чтобы функциональная группа, например гидроксильная или карбоксильная, могла вступить в реакцию с другой функциональной группой, она должна:

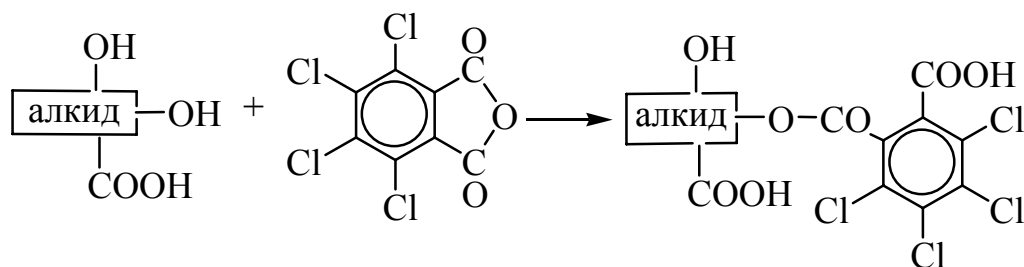
- обладать необходимой реакционной способностью;
- не встречать стерических препятствий.

При образовании трехмерной структуры некоторые функциональные группы становятся недоступными для реакции в результате стерических препятствий и ограничений в подвижности молекулы, которые заметно возрастают даже в том случае, если данная полимерная цепь соединяется с другой молекулой полимера одной химической связью. Кроме того, многие гидроксильные группы алкидных смол мало реакционноспособны даже для взаимодействия с мономерными молекулами, т. е. в случае, когда стерическими препятствиями при реакции можно пренебречь.

Существенное значение имеет также тип функциональной группы; например, первичные гидроксильные группы более реакционноспособны, чем вторичные.

Известно, что сильные кислоты являются более эффективными катализаторами, чем слабые кислоты. В соответствии с этим представляют интерес алкидные смолы, в которых свободные карбоксильные группы обладают большей реакционной способностью, чем моноэфиры фталевой кислоты. Такие смолы можно синтезировать, получив моноэфир модифицирующего ангидрида,

например тетрахлорфталевого, взаимодействием его при температуре 150°C с уже готовой алкидной смолой:



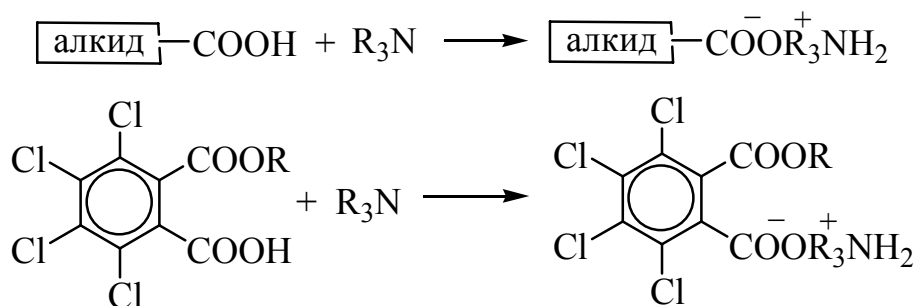
Этот прием предпочтительнее по сравнению с модификацией путем введения тетрахлорфталевого ангидрида в состав мономерной смеси при получении алкидной смолы, поскольку исключает возможность образования полного эфира более сильной кислоты, который уже не способен каталитически ускорять процесс отверждения.

Кислотный катализатор можно добавлять и непосредственно в отверждаемую систему. К числу таких наиболее употребляемых катализаторов относятся кислый бутиловый эфир тетрахлорфталевого кислоты, кислый бутиловый эфир малеиновой кислоты и сульфокислоты. Их обычно используют, когда отдельные слои покрытия на основе комбинации алкидной и формальдегидной смол высушивают только до отлипа, причем температура сушки каждого наносимого слоя должна быть ниже, чем всей многослойной лакокрасочной системы. Однако покрытия, которые формируются в присутствии катализаторов при более низкой температуре сушки, часто имеют худшие свойства по сравнению с покрытиями, высушенными по обычному режиму горячей сушки. Это объясняется ускорением самоконденсации формальдегидного полимера, из-за чего он не взаимодействует с алкидной смолой.

Алкидные и формальдегидные смолы в процессе модификации реагируют друг с другом с невысокой, но вполне измеримой скоростью уже при комнатной температуре. Следовательно, для получения составов с заданной жизнеспособностью их необходимо стабилизировать. Частично стабилизация может быть достигнута использованием полимеров с минимальным числом функциональных групп. Однако это еще окончательно не стабилизирует систему. Существенное влияние на стабильность составов композиций оказывает и количество присутствующего в системе растворителя. Например, увеличение содержания бутилового спирта в растворителе (ксилольно-бутанольной смеси) с 20 до 25% и уменьшение

сухого остатка состава с 50 до 40% значительно повышает стабильность алкидно-формальдегидной композиции. Стабилизирующее действие бутилового спирта, возможно, обусловлено его взаимодействием с метилольными и гидроксильными группами.

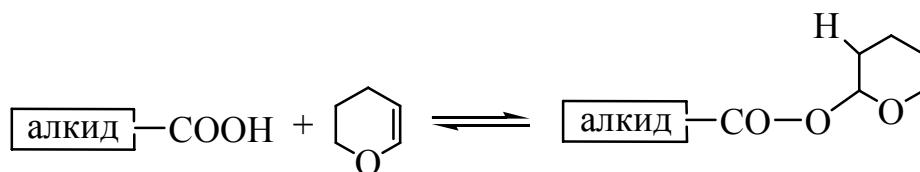
Конечно, могут быть использованы и химические стабилизаторы. Но вводить их имеет смысл только в тех случаях, когда они легко удаляются из системы покрытия в процессе горячего отверждения. Их действие заключается во временной блокировке карбоксильных групп, являющихся катализаторами отверждения. Для этой цели применяют низкомолекулярные третичные амины, образующие соли с кислотными группами алкидной смолы или вводимого кислотного катализатора:



Такие соли называются «скрытыми катализаторами».

Первичные и вторичные амины могут вызвать аминолит алкидной и «деполимеризацию» формальдегидной смолы, поэтому их не используют.

Временную блокировку карбоксильных групп осуществляют образованием термически неустойчивых сложных эфиров, например при взаимодействии алкидной смолы с дигидропираном:



Алкидно-формальдегидные композиции иногда применяют для получения покрытий холодной сушки. Для ускорения процесса отверждения в этом случае необходимо использовать более сильные кислоты, например минеральные кислоты (соляная, фосфорная), трехфтористый бор, кислые фосфаты.

Покрытия воздушной сушки иногда содержат довольно значительные количества самоконденсирующегося формальдегидсодержащего

Таблица 3.6

Продолжительность высыхания покрытия из алкидной смолы

Жирность смолы, %	70	60	60	60	40
Количество экстрагированного материала, %	37*	10**	36*	59***	47**
Продолжительность высыхания, мин:					
– до экстракции	120	120	120	120	120
– после экстракции	105	90	30	20	45

* Экстрагировали изопропиловым спиртом.

** Экстрагировали метиловым спиртом.

*** Экстрагировали бутиловым спиртом.

Удаление низкомолекулярных фракций значительно снижает склонность покрытия к короблению. Но высокомолекулярные фракции алкидных смол нестабильны в отсутствие более низкомолекулярных фракций, являющихся весьма эффективными пластификаторами. Для повышения стабильности в смолу с удаленной низкомолекулярной фракцией можно добавлять различные пластифицирующие компоненты, которые не вызывают коробления покрытия (табл. 3.7).

Таблица 3.7

Влияние пластификатора на продолжительность высыхания и внешний вид покрытий, полученных из высокомолекулярных фракций алкидной смолы (жирность 70%) на основе льняного масла, глицерина и фталевого ангидрида

Пластификатор	Продолжительность высыхания покрытия до отлипа (при толщине 25 мкм), мин	Внешний вид покрытия после сушки при 18–24°C в течение 24 ч (при толщине 75 мкм)
Отсутствие	105	Очень слабое коробление
Льняное масло щелочной очистки	120	Сильное коробление
Жирные кислоты оливкового масла	135	
Касторовое масло	150	
Низшие парафины (жидкие)	150	Коробление отсутствует
Оливковое масло	150	
Дибутилфталат	135	

Примечание. Экстракция проводилась изопропиловым спиртом; количество экстрагированного материала составило 37%.

Следовательно, экстракция может служить способом ускорения высыхания алкидных смол и снижения коробления образующихся покрытий. Экстрагируемый низкомолекулярный продукт можно использовать в качестве пластификатора.

Установлено, что молекулярно-массовое распределение алкидных смол зависит от условий их получения (порядка загрузки компонентов, метода получения (сплавлением или в среде растворителя) и способа проведения процесса (жирнокислотный или моноглицеридный)).

Для линейных полиэфиров, получаемых из двухосновных кислот и гликолей, в случае использования смесей кислот, структура образующегося полимера зависит от порядка и времени (момента) добавления компонентов. Например, при использовании смеси малеиновой и изофталевой кислот возможно получение полимерных молекул с расположением остатков малеиновой кислоты в центре (если вводить в реакционную смесь сначала только одну малеиновую кислоту, а затем изофталевую) или на концах цепи (при обратном порядке введения кислот в реакцию).

Глава 4

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ МАСЕЛ И АЛКИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ВИНИЛОВЫМИ И АКРИЛОВЫМИ СМОЛАМИ

Доля лакокрасочных материалов на основе полимеризационных смол в общем выпуске лакокрасочной продукции значительна и составляет около 50%. По большей части это материалы, содержащие полимеры и сополимеры винилхлорида, поливинилацетатей, акриловых полимеров и сополимеров, хлоркаучука, фторпластов, хлорсульфированного полиэтилена.

По мере создания промышленных способов синтеза виниловых и акриловых мономеров, разработки методов их полимеризации и изучения свойств получаемых на их основе высокомолекулярных соединений появлялось все больше исследований, направленных на их применение и в составе лакокрасочных материалов. Сегодня незаменимыми стали пленкообразующие на основе обычных полимерных связующих (масел и алкидных смол), модифицированных виниловыми или акриловыми смолами. Такая химическая модификация позволяет получать лакокрасочные материалы, сочетающие хорошие технологические и смачивающие свойства маслосодержащих высокомолекулярных соединений с высокой прочностью, химической и атмосферной стойкостью виниловых и акриловых полимеров.

В некоторых случаях химическая модификация масел и алкидных олигомеров виниловыми и акриловыми полимерами может снизить общую стоимость материала. Модификация может быть осуществлена двумя путями: простым смешением двух готовых

полимеров (смола) или в результате химических превращений, например привитой сополимеризацией по двойным связям жирных кислот либо взаимодействием по функциональным группам реагентов, обычно приводящих к образованию сложноэфирных или простых эфирных связей между фрагментами цепи макромолекул полимера.

4.1 Модифицированные композиции, полученные смешением смол

При кажущейся простоте смешения предварительно синтезированного винилового или акрилового полимера с растительным маслом или алкидной смолой иногда встречаются технические трудности. Во многих проводимых в таком направлении работах отмечалось образование несовместимых продуктов при смешении, особенно при введении в состав лакокрасочного материала акриловых и виниловых полимеров с очень высокой молекулярной массой, предназначенных для применения в качестве пластических масс.

К настоящему времени установлено, что уменьшение молекулярной массы способствует смешению и лучшей эксплуатационной совместимости полимерных компонентов. С точки зрения гомогенного смешения наиболее подходящими являются полимерные соединения с молекулярной массой 7000–10 000, однако и при этом условии необходимы масла и алкидные смолы вполне определенного химического строения и состава.

Согласно заключению Флори о том, что «несовместимость химически различающихся полимеров является правилом, а совместимость – исключением», считают, что процесс смешения тройной системы, состоящей из двух полимеров и одного и того же растворителя, определяется общим термодинамическим уравнением, которое устанавливает связь между свободной энергией системы, энтальпией и энтропией:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Доказано, что смешение большинства полимеров сопровождается поглощением тепла (т. е. $\Delta H > 0$), и этот член уравнения неизменно оказывается большим по величине, чем энтропийный

член $T\Delta S$ (поскольку при растворении макромолекул значение ΔS обычно мало и является положительной величиной). В результате ΔG оказывается положительной величиной, чем и обуславливается несовместимость макромолекул смешиваемых полимеров. Исключением из рассматриваемого уравнения являются случаи смешения полимеров, обладающих полярными группами. Их взаимодействие характеризуется отрицательными значениями ΔH и, следовательно, приводит к уменьшению свободной энергии системы при смешении таких пленкообразователей.

Совместимости модифицирующих акриловых и виниловых полимеров и олигомеров с маслосодержащими смолами можно достичь, применяя общеизвестный принцип «полярное взаимодействует с полярным». Например, гомогенные смеси с алкидными олигомерами образуют сополимеры, содержащие аминные, амидные или другие азотсодержащие группы основного характера, такие как мономерные звенья винилпиридина, акриламида и др. В подобных системах совместимость компонентов достигается за счет химического взаимодействия основных и кислотных функциональных групп обоих полимеров. Кроме того, возможно также модифицирование смесей карбоксилсодержащих виниловых или акриловых сополимеров (карбоксильные группы в такие макромолекулы вводят сополимеризацией с ненасыщенными кислотами, с аминоксодержащими алкидными смолами). Получают такие алкидные смолы при использовании для синтеза олигомера вместо глицерина соответствующего многоатомного спирта, например триметилоламинометана.

Однако, как уже отмечалось, простое смешение готовых полимеров имеет и ряд недостатков. В тех случаях, когда совместимость достигается только за счет использования низкомолекулярных и полярных виниловых или акриловых смол, свойства пленкообразующих композиций заметно не улучшаются. Это обусловлено тем обстоятельством, что механические свойства, атмосферная и химическая стойкость покрытий на основе виниловых и акриловых смол во многом определяются величиной молекулярной массы пленкообразователей. Эксплуатационные же характеристики покрытий, формируемых на основе получаемых смесей, в ряде случаев оказываются даже хуже свойств покрытий, образуемых каждым из компонентов в отдельности, если макромолекулы смешиваемых полимеров не содержат

реакционноспособных функциональных групп, обеспечивающих поперечное сшивание макромолекул в полимерном слое в процессе пленкообразования.

4.2 Модифицированные композиции, полученные в результате химического взаимодействия смол

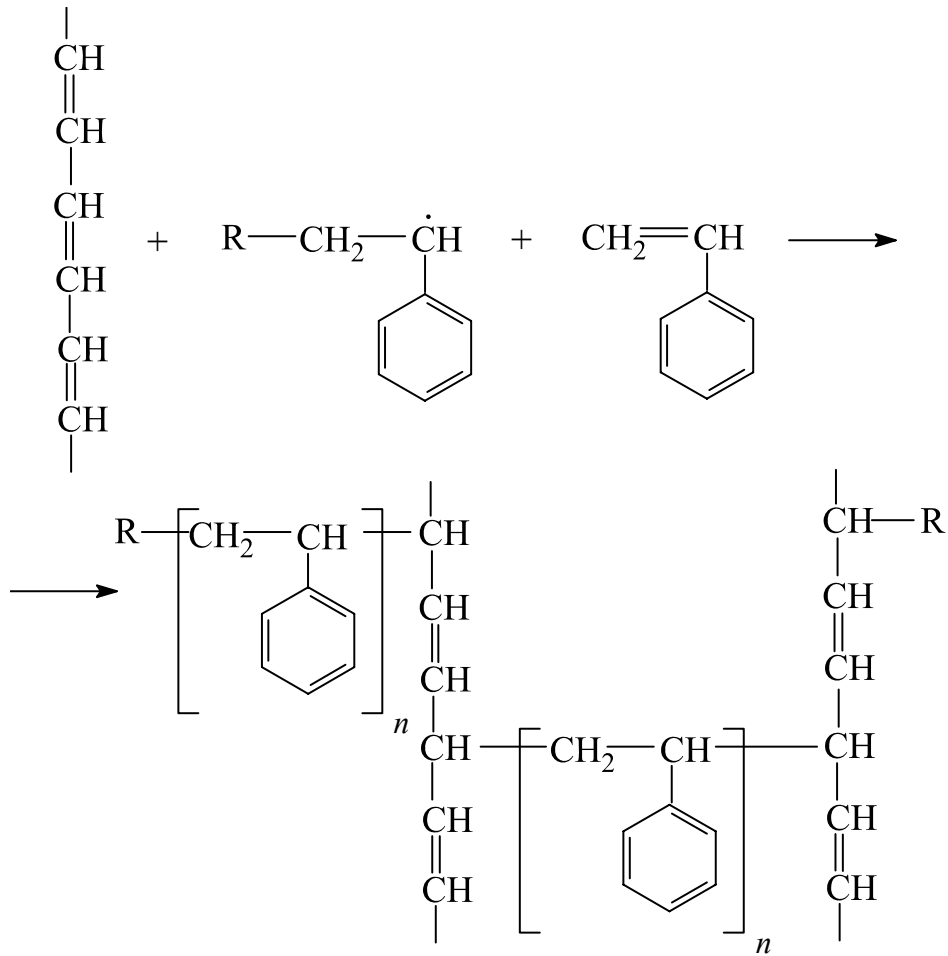
4.2.1. Модификация сополимеризацией по двойным связям жирных кислот

При получении смешанных композиций желательно, чтобы в системе смешиваемых высокомолекулярных соединений произошло химическое взаимодействие совмещаемых смол. При использовании ненасыщенных жирных кислот в смесях возможна также сополимеризация виниловых или акриловых мономеров по двойным связям или активным метиленовым группам молекул соответствующих кислот. В настоящее время многие типы модифицированных масел и алкидных смол получают в результате радикально-цепной сополимеризации с ненасыщенными мономерами.

Модифицированные продукты, полученные таким способом, гораздо более совместимы, чем системы, полученные простым смешением отдельных полимеров. Это свидетельствует о протекании в пленкообразующей композиции процесса сополимеризации. На степень сополимеризации, как известно, оказывает влияние структура мономера и условия проведения процесса.

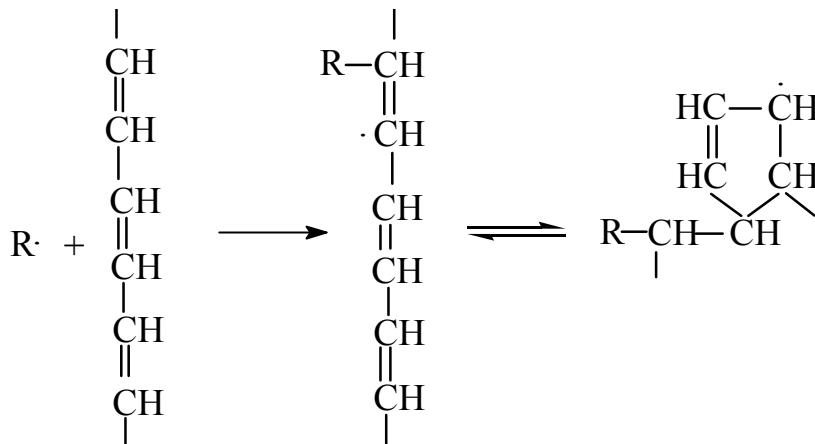
Например, жирные кислоты с сопряженными двойными связями, как показано выше, образуют со стиролом не только сополимеры, но и продукты присоединения по реакции Дильса – Альдера.

При сополимеризации α -элеостеарата со стиролом получается продукт, содержащий на 1 моль эфира жирной кислоты в среднем 4,75 моль стирола, и на одну полимерную молекулу такого продукта приходится примерно 50 звеньев стирола. Расход одной двойной связи в каждой молекуле жирной кислоты и отсутствие в составе сополимера сопряженных двойных связей позволяет предположить присоединение стирола по типу 1,4 по следующей схеме:



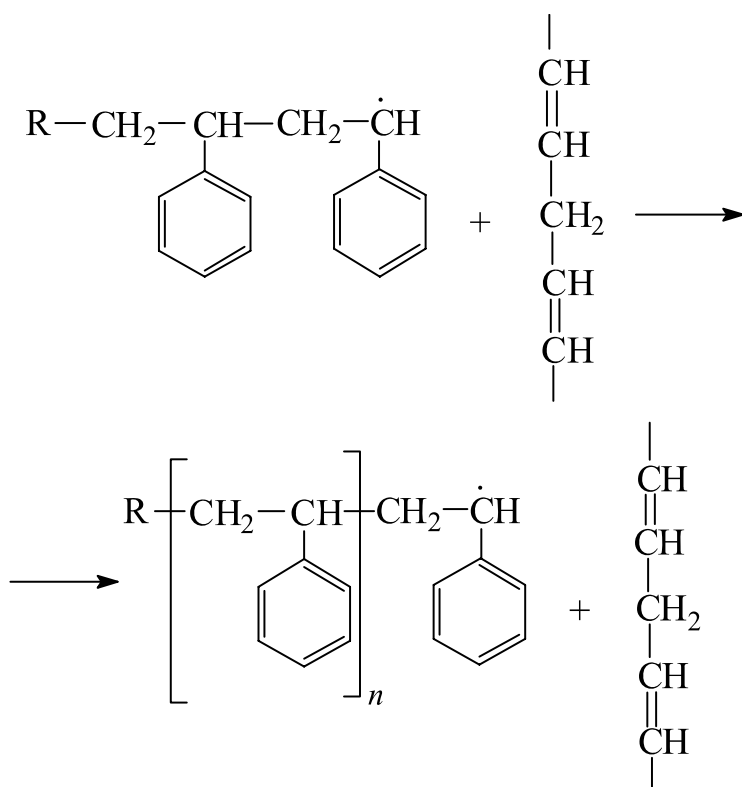
где $n = 4-5$; R – радикал инициатора.

При низких температурах и в присутствии инициаторов полимеризации сопряженный триен (метилэлеостеарат) действует как замедлитель полимеризации стирола или акрилонитрила. Вероятно, причиной этого является образование резонансно-стабилизированной аллильной структуры следующего типа:

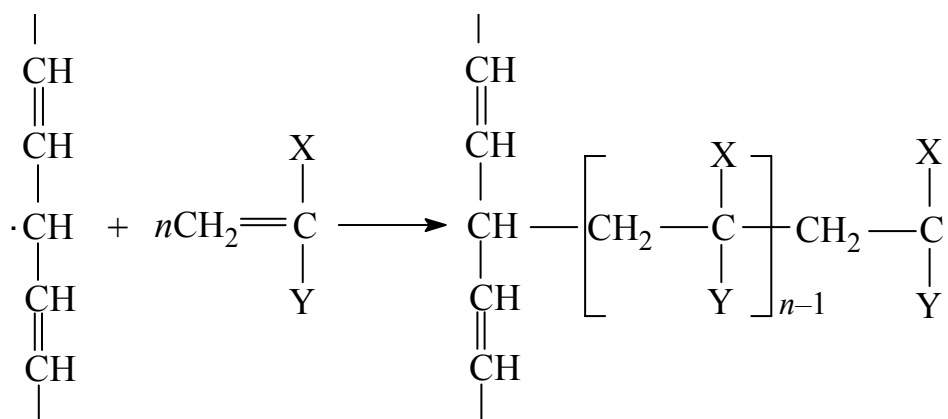


Модификация масел или алкидных смол, содержащих сопряженные двойные связи, метилметакрилатом протекает аналогично взаимодействию масел со стиролом.

Взаимодействие масел и алкидных смол, содержащих изолированные двойные связи, с виниловыми или акриловыми мономерами также определяется условиями реакции и характером выбранного мономера-модификатора. Большая часть сведений о сополимеризации с жирными кислотами, имеющими изолированные двойные связи, касается использования стирола в качестве модификатора. При его применении необходимо нагревание реакционной смеси до 100°C с целью активирования молекул жирной кислоты. Но даже при этом эфиры жирных кислот с изолированными двойными связями ведут себя как замедлители полимеризации. Преобладающим процессом при модифицировании является образование полистирола, а регулирование молекулярной массы происходит в результате передачи цепи через активные метиленовые группы жирных кислот масла:



Резонансно-стабилизированный радикал, возникающий в молекуле масла, может либо инициировать образование привитого сополимера по схеме:



либо вступать в реакции димеризации.

Следовательно, в процессе модификации стиролом таких пленкообразующих происходит полимеризация стирола в присутствии масла или алкидной смолы, которую получили на основе масел с изолированными двойными связями. При этом получают модифицированные композиции, состоящие в основном из полистирола, неизмененного масла или алкидной смолы, некоторого количества привитого сополимера и димеризованных маслосодержащих веществ. Для совместимости таких продуктов молекулярная масса образующегося полистирола должна быть невысокой. Кроме того, обязательно присутствие в композиции привитого сополимера, который, по-видимому, выполняет роль стабилизатора полимерной системы.

На количество образующегося привитого сополимера помимо прочих факторов оказывает влияние и тип инициатора. Наиболее эффективным оказался пероксид *трет*-бутила. Установлено, что при его распаде образуются более реакционноспособные радикалы, чем при распаде такого широко применяемого инициатора радикально-цепной полимеризации, как динитрил азо-*бис*-изомасляной кислоты. Они легче и быстрее взаимодействуют с молекулами масла и способствуют образованию привитого сополимера.

Поведение других мономеров-модификаторов зависит от их структуры и склонности к участию в реакциях сополимеризации с молекулами масел и маслосодержащих веществ. Например, метилметакрилат подобен стиролу, и продуктами его превращения в присутствии масла являются в основном полиметилметакрилат и лишь в небольшой степени привитой сополимер. С другой стороны, акрилонитрил благодаря полярному характеру заместителя образует сополимеры с маслами.

В последние годы разработаны различные способы регулирования содержания относительных количеств гомополимера и привитого сополимера в процессе модификации масел и алкидных смол. Указывается, что реакциям сополимеризации благоприятствует присутствие в системе йода, который ингибирует процесс гомополимеризации; модификация виниловыми и акриловыми мономерами облегчается при превращении глицеридов из *цис*- в *транс*-изомеры. Другим приемом, способствующим привитой сополимеризации, является применение смесей мономеров, подобранных таким образом, чтобы хотя бы один из возможных радикалов растущей цепи был реакционноспособным по отношению к линолеату или линоленату; в состав таких мономерных смесей почти всегда входит акрилонитрил. В случае диеновых масел часто практикуется предварительное превращение олефинов с изолированными двойными связями в системы с сопряженными двойными связями под действием обычных катализаторов; в случае триеновых масел сопряжение двойных связей может привести к замедлению модификации вследствие возможной циклизации.

К числу наиболее перспективных акриловых производных для модификации алкидных смол относятся полиэфиракрилаты. Их преимуществом является возможность отверждения композиций без введения пероксидов или гидропероксидов в присутствии лишь сиккативов, обычно применяемых при сушке алкидных покрытий.

Зачастую вместо изомеризованных масел при получении алкидных смол используют смесь масел с сопряженными и изолированными двойными связями, например тунгового и льняного.

Известны различные технологические приемы для получения модифицированных алкидных смол виниловыми и акриловыми олигомерами. Так, можно сначала осуществить реакцию взаимодействия мономера с маслом, а затем полученный продукт применить для получения алкидной смолы. Другой путь – сначала получить модифицированный моноглицерид, а затем проводить его конденсацию с двухосновной кислотой, и наконец, можно непосредственно модифицировать мономером заранее синтезированную алкидную смолу.

Молекулярная масса модифицированных связующих, как правило, выше, чем у исходных масел или алкидных смол, поэтому они обычно занимают промежуточное положение между типичными термопластичными и термореактивными полимерными системами.

Замечено, что в процессе отверждения, протекающего после аутоокисления системы пленкообразующего, количество поглощаемого кислорода меньше, чем следовало бы ожидать исходя из жирности смолы. Это, вероятно, обусловлено тем, что в процессе модификации в масле снижается содержание или сопряженных двойных связей, или активных метиленовых групп.

Эти специфические особенности покрытий, формируемых на основе модифицированных масел или алкидных смол виниловыми и акриловыми олигомерами, могут приводить к проблемам при нанесении второго слоя покрытия, поскольку время удерживания остаточного растворителя достаточно велико.

Нанесение второго слоя покрытия возможно после короткого либо длительного периода сушки в зависимости от того, растворяется или не растворяется полимер первого слоя в растворителе для второго слоя покрытия. Уменьшение же количества поглощаемого при аутоокислении кислорода в полимерной системе имеет свои достоинства, обусловленные сокращением числа группировок, чувствительных к химическому воздействию, и недостатки, поскольку снижение степени поперечного сшивания приводит к повышенной чувствительности образующихся покрытий к действию растворителей и к ухудшению атмосферостойкости. Необходимо отметить, что присутствие в отвержденной пленке низкомолекулярного полимера отрицательно сказывается на долговечности покрытия.

4.2.2. Модификация химическим взаимодействием по функциональным группам

Пленкообразователи, получаемые модификацией масел и алкидных смол виниловыми и акриловыми мономерами, имеют несколько ограниченное применение из-за присутствия в них значительных количеств гомополимера винилового или акрилового мономера. Анализ характера реакций, протекающих в ходе такой модификации, свидетельствует о том, что алкиды с полностью насыщенными кислотами и масла нельзя модифицировать виниловыми и акриловыми мономерами. Использование же насыщенных масел особенно важно в тех случаях, когда требуются лакокрасочные материалы, формирующие долговечные отделочные покрытия с высокой стабильностью цвета (обычно покрытия горячей сушки).

Поэтому были разработаны методы модификации масел и алкидных смол, не связанные с превращением двойных связей в молекулах жирной кислоты. В таких случаях химическая модификация происходит путем образования сложноэфирных или простых эфирных связей в системе полимерного покрытия.

Некоторые типы совместимых модифицированных алкидных смол на основе невысыхающих масел получают в результате проведения полимеризации ненасыщенного мономера в присутствии алкидной смолы желаемого состава. Однако было показано, что причиной частичной сополимеризации и конденсации полимеров опять являются двойные связи, наличие которых обусловлено присутствием производных малеиновой или фумаровой кислот, содержащихся в качестве примеси во фталевом ангидриде или специально добавляемых в реакционную смесь.

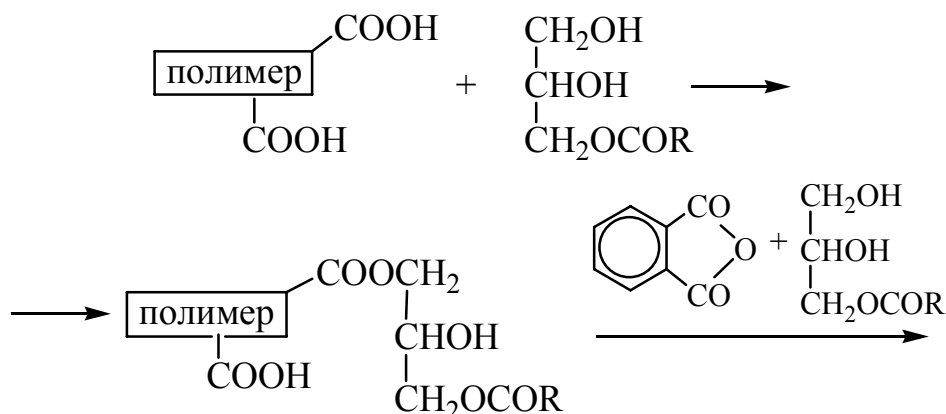
Другие методы химической модификации виниловыми или акриловыми полимерами алкидных смол связаны с использованием виниловых или акриловых сополимеров, содержащих функциональные группы, способные этерифицироваться гидроксильными или карбоксильными группами алкидной смолы. Эти методы подобны использованию α, β -ненасыщенных кислот в алкидных смолах, но их отличие в том, что этерификация осуществляется после проведения радикально-цепной полимеризации.

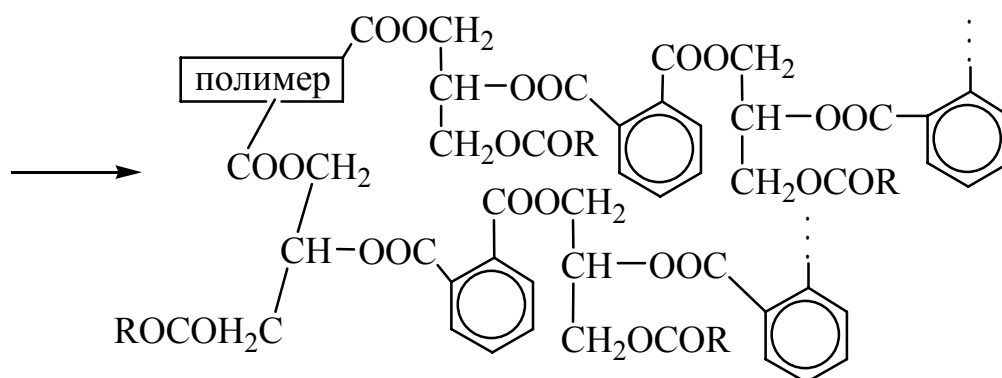
Такое изменение порядка проведения реакций отдельных стадий химического процесса синтеза модифицированных алкидных смол виниловыми или акриловыми сополимерами обеспечивает ряд важных технических преимуществ, в числе которых – возможность применения насыщенных масел, а в случае использования непредельных масел – сохранность имеющихся двойных связей и активных метиленовых групп, пригодных для последующих реакций. Кроме того, радикально-цепная полимеризация мономеров осуществляется в отсутствие масел, содержащих природные ингибиторы свободнорадикальной полимеризации, а функциональность образующегося сополимера, следовательно, и число возможных химических связей его с алкидным компонентом поддается регулированию. При этом различия в константах сополимеризации сомономеров могут быть учтены, а получаемый форполимер может быть тщательно проанализирован до протекания взаимодействия с алкидной смолой. Необходимо подчеркнуть, что в этом случае молекулярная масса модифицированного полимера обычно выше, чем у аналогич-

при получении покрытий из-за возможности желатинизации, в то время как при низкой функциональности возникает проблема плохой совместимости компонентов пленкообразующих композиций. Наиболее приемлемое число функциональных групп в сополимере приближается к 4 мол. %.

Взаимодействие карбоксильных или гидроксильных групп алкидной смолы соответственно с эпоксидными или ангидридными группами модифицирующего винилового или акрилового олигомера протекает с заметными скоростями примерно при 150°C. В этих же условиях минимизируется дальнейшая самоконденсация алкидной смолы и деполимеризация винилового сополимера, а протекание процесса удобно контролировать по изменению кислотного числа реакционной смеси.

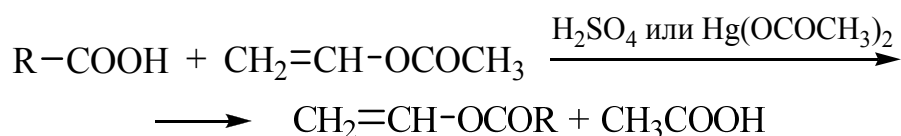
Казалось бы более предпочтительным введение карбоксильных или гидроксильных групп в состав модифицирующего сополимера, особенно если звенья распределены по цепи, или если мономер с требуемой функциональностью сравнительно дешев. Но при использовании сополимеров с гидроксильными или карбоксильными функциональными группами труднее регулировать степень взаимодействия винилового сополимера с алкидной смолой из-за одновременно протекающего процесса самоконденсации алкидной смолы. Но путем последовательных реакций отдельных компонентов алкидной смолы с предварительно синтезированным карбоксилсодержащим сополимером этого затруднения можно избежать. Например, моноглицерид кокосового масла можно сначала этерифицировать сополимером метилметакрилата и метакриловой кислоты (причем ход реакции легко контролируется по изменению кислотного числа), а затем уже добавлять глицерин и фталевый ангидрид согласно схеме:

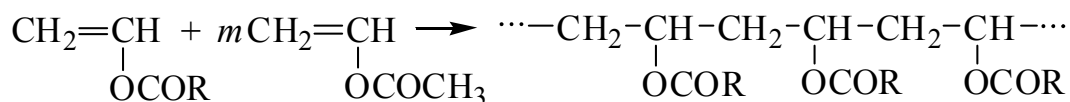




Таким образом, приведенные способы химического модифицирования алкидных смол виниловыми или акриловыми сополимерами не только обеспечивают возможность применения при их синтезе невысыхающих масел, но даже обладают преимуществами по сравнению с системами на основе высыхающих масел. Модифицированные алкидные смолы на основе высыхающих масел, полученные таким методом, окисляются и отверждаются быстрее, а из-за большей степени сшивания в результате химического взаимодействия двух полимерных систем вследствие образования сложноэфирных групп, не затрагивающих склонных к аутоокислению участков молекул жирной кислоты, возникает меньше проблем при формировании многослойных покрытий. Установлено, что растворение алкидных смол, этерифицированных полиметилметакрилатом, может наблюдаться в менее активных растворителях, чем для смол того же состава, но полученных сополимеризацией. Кроме того, смолы первого типа лучше совмещаются с пигментами и формируют покрытия с хорошим блеском. Эти особенности свидетельствуют о большей однородности этерифицированного полимера и незначительном содержании в нем свободного полиметилметакрила.

Что касается других методов химической модификации масло-содержащих полимеров, то они заключаются в получении ненасыщенных простых или сложных эфиров жирной кислоты или жирного спирта. Виниловые эфиры жирных кислот можно получить при взаимодействии жирной кислоты с винилацетатом в присутствии ацетата ртути или серной кислоты в качестве катализатора:



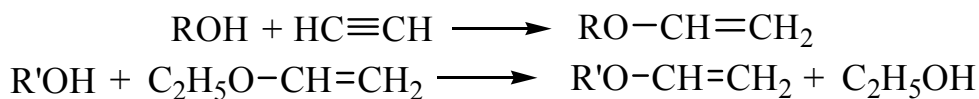


где R – остаток жирной кислоты.

Полученные непредельные эфиры можно подвергнуть сополимеризации, например, с винилацетатом, винилхлоридом или акриловыми эфирами в присутствии инициаторов радикально-цепной полимеризации.

Такие пленкообразующие полимерные композиции представляют собой внутренне пластифицированные виниловые или акриловые сополимеры и обладают ожидаемыми от подобных систем свойствами. Таким образом, возможно получение композиций даже воздушной сушки, если в составе полимера имеется достаточно большое число остатков жирной кислоты. Следует отметить, что эти системы при аутоокислении претерпевают такие же превращения, как и высыхающие масла.

Простые виниловые эфиры получают либо при взаимодействии жирного спирта с ацетиленом, либо в результате обменной реакции жирного спирта с простым виниловым эфиром:



Простые виниловые эфиры могут полимеризоваться по катионному механизму в присутствии катализаторов Фриделя – Крафта (трехфтористого бора, хлоридов железа или олова).

При этом в полученных такими методами простых виниловых эфирах ненасыщенных жирных кислот сохраняются двойные связи исходной жирной кислоты, и, следовательно, получаемые на их основе полимеры легко подвергаются аутоокислению. Покрытия, полученные на их основе в присутствии известных сиккативов, обладают хорошей стойкостью к воздействию щелочей, так как главные полимерные цепи не содержат сложноэфирных связей.

На основе простых виниловых эфиров жирных кислот можно получить широкий набор сополимеров, обладающих интересными свойствами. Главные виниловые цепи в них модифицированы гибкими боковыми цепями жирной кислоты, и, поскольку исходная молекулярная масса и функциональность сополимеров гораздо выше, чем у масла, они быстрее высыхают по сравнению с немодифицированными с образованием эластичных покрытий, стойких к кислотам, щелочам и растворителям.

Глава 5

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

Одна из важнейших задач разработки рецептур лакокрасочных материалов заключается в исключении или сведению к минимуму применения органических растворителей. В настоящее время эту задачу пытаются решить путем:

- использования воды в качестве дисперсионной среды (водные дисперсии лакокрасочных материалов);
- создания порошковых полимерных систем;
- подбора компонентов полимерной системы таким образом, чтобы каждый (или почти каждый) из них обладал пленкообразующими свойствами (лакокрасочные материалы с высоким сухим остатком).

Применение материалов с высоким сухим остатком позволяет уменьшить загрязненность атмосферы; улучшить качество покрытия в результате снижения усадки и меньших внутренних напряжений, развивающихся в процессе пленкообразования, снизить трудоемкость работ (сократить необходимое число слоев) и исключить использование дорогостоящих летучих растворителей.

Создание рецептур лакокрасочных материалов с высоким сухим остатком предусматривает применение в качестве пленкообразующего относительно высокомолекулярных полимеров (молекулярная масса около 3000) и способных к полимеризации низкомолекулярных растворителей-мономеров (молекулярная масса порядка 150). Примерами таких композиций служат материалы на основе ненасыщенных полиэфиров. Такие лакокрасочные материалы содержат в качестве пленкообразующего смеси сравнительно высокомолекулярного и низкомолекулярного пленкообразующих. Кроме того, могут применяться ненасыщенные полиэферы с низкой вязкостью (молекулярной массой около 1000),

которые могут использоваться без растворителей. Эти пленкообразующие обычно образуют покрытия в результате аутоокисления.

Необходимо отметить, что к числу лакокрасочных материалов с высоким содержанием сухого остатка относятся материалы и на основе пленкообразующих иного типа, например эпоксидных смол, изоцианатов, а также композиции на основе жидких полиэфиракрилатов. Свойства их будут подробно рассмотрены в главах 6 и 7.

5.1 Композиции на основе ненасыщенных олигоэфиров с высокой вязкостью

Термин «ненасыщенный полиэфир» обычно относят к полимерным системам, в которых ненасыщенность обусловлена применяемыми двухосновными кислотами или многоатомными спиртами, двойные связи в которых содержатся в основной полимерной цепи, а не в боковых группах. Более четко различие ненасыщенных полиэфиров и алкидных смол проявляется в их отношении к кислороду: отверждение алкидной смолы активируется кислородом, в то время как отверждение обычного ненасыщенного полиэфира кислородом ингибируется.

Композиции ненасыщенных полиэфиров получают из линейного полимера (с двойными связями в основной цепи) диспергированием его в способном к полимеризации низкомолекулярном растворителе (мономере). К смеси добавляют также «промотор» или «активатор». Непосредственно перед употреблением в композицию вводят органический пероксид или гидропероксид.

В результате окислительно-восстановительных реакций пероксида и «промотора» возникают свободные радикалы, инициирующие отверждение (поперечное сшивание) линейных молекул. В итоге после смешения всех компонентов полиэфирная композиция приобретает ограниченную стабильность (жизнеспособность).

Радикально-цепной механизм отверждения ненасыщенной полиэфирной композиции включает следующие стадии: образование свободных радикалов, инициирование полимерных цепей (в результате взаимодействия свободных радикалов с молекулами мономера или по двойным связям ненасыщенного полиэфира), сопо-

В лакокрасочной промышленности обычно используют олигомеры с молекулярной массой 800–1000.

Формирование трехмерной структуры из этих олигоэфиров в процессе пленкообразования происходит с участием малеиновых (фумаратных) двойных связей. Однако 1,2-дизамещенные олефины, к числу которых относятся малеинаты и фумараты, не способны к радикальной гомополимеризации из-за пространственных затруднений. Поэтому олигоэфирмалеинаты обычно используют в сочетании с другими непредельными соединениями, чаще всего низкомолекулярными (одновременно выполняющими роль активных растворителей).

Отверждение происходит при сополимеризации эфирмалеинатов с этими соединениями под действием радикальных инициаторов.

В последнее время отверждение этих композиций проводится также под действием УФ-лучей или потока ускоренных электронов. Синтез олигоэфирмалеинатов подчиняется основным закономерностям равновесной поликонденсации, но имеет и свои специфические особенности.

Полиэфир, полученный конденсацией гликоля (например, этиленгликоля) с малеиновым ангидридом, обладает чрезмерно большой функциональностью в последующих реакциях поперечного сшивания, что приводит к получению пленок с плохими механическими свойствами. Поэтому функциональность полиэфира регулируют модификацией – частичной заменой малеинового ангидрида двухосновными кислотами или их ангидридами, не содержащими двойных связей, которые способны реагировать с радикалами инициатора или полимеризующегося мономера. Используют, например, смеси малеинового и фталевого ангидридов в соотношении от 1 : 3 до 3 : 1, адипиновую, себациновую, изофталевую кислоты, которые являются своеобразными модификаторами полимерной системы.

Химическое строение неактивной двухосновной кислоты также оказывает влияние на свойства формирующегося покрытия. Так, при введении изофталевой (*m*-фталевой) кислоты получают полиэфирные смолы с более высокой температурой плавления, чем при использовании *o*-фталевой кислоты, о чем свидетельствуют показатели, приведенные в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Зависимость температуры плавления полиэфира от содержания в нем нереакционноспособной двухосновной кислоты

Мольное соотношение изофталевой и <i>о</i> -фталевой кислот	0	1,0	3,0	∞
Температура плавления полиэфира (по методу кольца и шара), °С	66–69	80–82	84–88	78–81

Повышенная температура плавления изофталевых полимеров позволяет поставлять их в виде твердых смол. Для получения рабочих композиций заданной вязкости их растворяют в стироле.

Применение в качестве модификаторов-мономеров алифатических двухосновных кислот, например адипиновой или димеризованных жирных кислот, приводит к повышению эластичности отвержденного полимерного покрытия.

Следует отметить особенности процесса совместной полиэтерификации, которые вытекают из различной реакционной способности малеинового ангидрида и кислоты-модификатора. Известно, что состав олигоэфиров зависит от соотношения активностей мономеров с одноименными функциональными группами и степени завершенности реакции. При изучении кинетики процесса синтеза смешанных олигоэфирмалеинатов была установлена большая активность малеиновой и фумаровой кислот по сравнению с большинством модифицирующих кислот (дифеновая, фталевая). Исключение – янтарная кислота, ее реакционная способность близка к малеиновой и фумаровой. Большое различие в активности используемых кислотных компонентов и неполная степень завершенности реакции (небольшие величины молекулярных масс) не позволяют достичь статистического распределения последовательностей предельной и непредельной кислот из-за недостаточно глубокого протекания обменных реакций. Меняя порядок добавления реагентов и температурный режим на отдельных стадиях процесса, можно в той или иной степени регулировать распределение двойных связей в цепи олигоэфира и, соответственно, изменять свойства продукта.

При синтезе олигоэфирмалеинатов существует возможность протекания побочных процессов за счет химических реакций по двойной связи малеиновой или фумаровой кислот (полимеризация и окислительное превращение ненасыщенных связей, реакции нуклеофильного присоединения воды, карбоновых кислот и гликолей к двойным связям). В результате этих реакций в определенных

условиях может происходить разветвление и даже сшивание молекул олигомера.

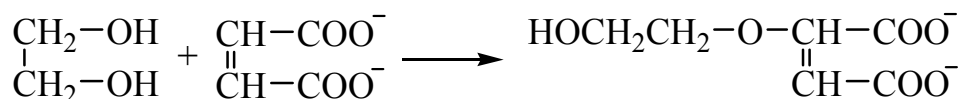
Например, если смесь двухатомного спирта и двухосновной кислоты является бифункциональной и должна поэтому приводить к образованию только линейных полимеров, применение малеинового ангидрида в составе смеси двухосновных кислот может обусловить разветвление цепи, особенно на ранних стадиях этерификации. Так, алкилзамещенные этиленгликоли, 2,3-бутиленгликоль и 1,2-пропиленгликоль присоединяются по двойным связям малеината (или фумарата) даже в относительно мягких реакционных условиях (нагрев в течение 24 ч при 100°C, 3 ч при 130°C и в конце процесса при 180°C). Гликоли, содержащие две первичные гидроксильные группы, например 1,4-бутиленгликоль, 1,3-пропиленгликоль и этиленгликоль, в этих условиях не присоединяются к малеинатным двойным связям. Однако при более высоких начальных температурах полимеризации (~150°C) даже этиленгликоль начинает присоединяться по двойным связям; эта реакция облегчается при еще большем повышении температуры, при увеличении продолжительности процесса и высоком содержании свободных гидроксильных групп, что подтверждается данными, приведенными в табл. 5.2.

Таблица 5.2

**Зависимость количества присоединенного этиленгликоля
от соотношения мономеров**

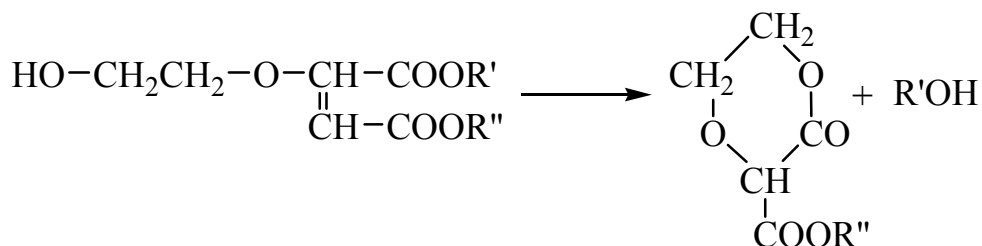
Соотношение этиленгликоль : малеиновый ангидрид, мас. ч.	1,1 : 1,0	1,2 : 1,0	4,0 : 1,0
Количество присоединенного этиленгликоля после реакции в течение 5 ч, %	10,5	12,0	24,0

Возможно, что взаимодействие гликоля и малеиновой кислоты протекает следующим образом:



Об образовании таких структур свидетельствует появление в инфракрасных спектрах двухосновных кислот, выделенных из продуктов омыления полиэфира, полос поглощения, характерных для простых эфирных связей. Аддукты такого типа потенциально трифункциональны, однако отсутствие гелеобразования при синтезе

многих ненасыщенных полиэфирных композиций, в которых было установлено наличие продуктов присоединения гликолей к ненасыщенной кислоте, позволяет предположить, что имеет место внутримолекулярная циклизация с образованием монофункционального лактона:



Склонность к циклообразованию определяется структурой гликоля: аддукт 1,2-циклогександиола обнаруживает большую склонность к циклизации, чем аддукт этиленгликоля.

Присоединение гликоля к главной цепи ненасыщенного полиэфира приводит к тому, что содержание двойных связей в полимере уменьшается, отличаясь от расчетного. Из-за этого сложно точно определить параметры сополимеризации. Кроме того, затрудняется контроль условий получения полимера, в итоге степень протекания этих реакций может варьироваться, а в результате могут изменяться и пленкообразующие свойства композиции. Образование аддукта можно минимизировать введением малеинового ангидрида в реакционную смесь на завершающих стадиях конденсации. Кроме того, используя этот прием, возможно располагать двойные связи, участвующие в реакциях поперечного сшивания, преимущественно по концам макромолекул полимера, что улучшает характеристики конечного материала: повышается температура размягчения, при растворении его в стироле образуются растворы большей вязкости, формируемое на его основе покрытие более термостабильно.

Карбоксильные и гидроксильные концевые группы в молекулах ненасыщенного полиэфира могут ухудшать свойства полиэфирной композиции, поэтому при необходимости их удаляют, используя модификацию полимерной системы путем введения изоцианатов.

При этом карбоксильные и гидроксильные группы реагируют с изоцианатными с образованием соответственно карбамидных и уретановых связей. Взаимодействие с изоцианатом в сочетании с определением кислотного числа титрованием было предложено в

по двойным связям ненасыщенного полиэфира, обеспечивая получение покрытий с заданными свойствами.

К числу наиболее распространенных мономеров, удовлетворяющих этим требованиям, относятся стирол, винилтолуол, метилметакрилат и некоторые аллиловые простые эфиры. Причем, как установлено, целесообразно заменять стирол хотя бы частично акрилатными производными, особенно с несколькими двойными связями, например триэтиленгликольдиметакрилатом МГФ-9, ТМГФ-11 и др., что позволяет упростить процесс формирования покрытий и улучшить их качество.

Полимеризация стирола и других виниловых или акриловых мономеров – процесс экзотермический. При отверждении композиций ненасыщенных полиэфиров выделяется значительное количество тепла, что способствует образованию свободных радикалов, но затрудняет теплоотвод из реагирующей системы. Тепловыделение можно регулировать использованием мономеров с меньшей теплотой полимеризации (например, *α*-метилстирол), или вводом в полимеризующуюся систему меркаптанов как регуляторов полимеризации. Однако это приводит к изменению свойств конечных продуктов и покрытий на их основе. Скорость выделения и количество выделяющегося тепла можно регулировать также путем соответствующего подбора и модифицирования компонентов окислительно-восстановительной иницирующей системы.

5.4 Иницирующие системы

Наиболее распространенным методом иницирования полимеризации до сих пор является применение окислительно-восстановительных систем. Они достаточно активны при температуре окружающей среды, хотя полимеризацию можно иницировать и в результате медленного распада пероксидов при температурах около 60°C. Но температура, до которой можно нагревать систему ненасыщенного полиэфира с мономером для начала процесса отверждения, ограничивается летучестью полимеризующегося растворителя и, хотя в меньшей степени, но чувствительностью некоторых окрашиваемых поверхностей к нагреванию. Поэтому чаще всего отверждение проводят при комнатной или немного повышенной температуре.

Компоненты окислительно-восстановительной системы хранят отдельно вплоть до момента употребления композиции, поэтому композиции на основе ненасыщенных полиэфиров называют системами двухкомпонентными (или двухупаковочными).

Обычно для отверждения ненасыщенных полиэфиров применяются смеси гидропероксида с растворимыми в углеводородах кобальтовыми солями длинноцепных органических кислот (октоаты, нафтенаты). Среди гидропероксидов широко используется пероксид метилэтилкетона.

Перспективным является метод фотохимического инициирования отверждения полиэфирных композиций. Метод состоит в облучении нанесенного покрытия светом с определенной длиной волны. Энергия облучения поглощается фотохимически активным соединением (модификатором), например некоторыми бензофенонами, с последующим образованием свободных радикалов, либо путем разложения самого активного соединения (сенсibilизатора), либо в результате инициированного под его воздействием распада других соединений. Например, установлено, что полимер, содержащий смесь пероксида диацетила и бензофенона, стабилен в течение по меньшей мере 6 сут, но образует гель при ультрафиолетовом облучении на протяжении 25 мин.

5.5 Стабилизация полиэфирных растворов

После введения окислительно-восстановительной инициирующей системы в раствор ненасыщенного полиэфира композиция приобретает ограниченную жизнеспособность (стабильность). Важной практической задачей является увеличение жизнеспособности композиций без снижения скорости отверждения.

Эту задачу можно решить как использованием ряда технологических приемов, так и путем модифицирования композиций, введением в систему пленкообразователя химических добавок. Технологические приемы обычно основаны на разделении компонентов окислительно-восстановительной системы вплоть до нанесения полимерной композиции на поверхность.

Например, можно применять двухсопловые распылители, из одного сопла которого подается раствор полиэфира с пероксидом

или гидропероксидом, а из другого – раствор полиэфира с активатором. Можно также сначала нанести на подложку содержащие инициатор полиэфир или какой-либо термопластичный полимер, а затем уже наносить полиэфир с добавленным активатором; при этом компоненты окислительно-восстановительной системы контактируют друг с другом в результате диффузии, и для ее облегчения композицию наносят в виде ряда тонких чередующихся слоев каждого состава. Этот процесс имеет дополнительные преимущества в тех случаях, когда окрашиваемая поверхность чувствительна к действию пероксидов, так как в качестве первого слоя можно нанести композицию без инициатора полимеризации.

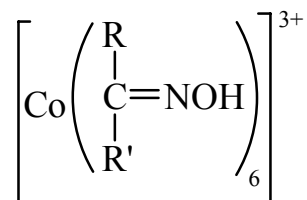
Для увеличения жизнеспособности полиэфирные композиции успешно модифицируют оксимами, количество которых в композиции зависит от природы пероксида. В полиэфирные композиции (содержащие 0,06% Co и имеющие одинаковое йодное число) для обеспечения жизнеспособности в течение 8 ч при 23°C без заметного влияния на продолжительность процесса отверждения необходимо в зависимости от природы пероксида количества ацетоксима (из расчета на 100 мас. ч. смолы), представленные в табл. 5.3.

Таблица 5.3

**Максимально допустимая концентрация ацетоксима
в полиэфирных композициях в зависимости от природы пероксида**

Пероксид	Концентрация ацетоксима, %
Метилэтилкетона	1,0
Циклогексанона	0,7
Кумола	0,3

Установлено, что действие оксимов альдегидов (альдоксимов) и кетонов (кетоксимов) состоит в дезактивации соединений кобальта и предотвращении окислительно-восстановительной реакции путем образования координационных комплексов:



Следует подчеркнуть, что некоторые летучие растворители (метилловый спирт, этилацетат) оказывают стабилизирующее действие

на полиэфирные композиции, содержащие гидропероксиды, при этом практически не замедляя процесса отверждения, так как большая часть растворителя при формировании покрытий испаряется. Стабилизирующее действие таких растворителей обусловлено, вероятно, способностью их образовывать комплексы с гидропероксидами или с их участием в качестве восстановителя в протекающих реакциях. Аналогично можно объяснить улучшение свойств полиэфирных композиций при удалении концевых гидроксильных групп, так как они также могут образовывать комплексное соединение с гидропероксидом и тем самым замедлять ее распад.

5.6 Ингибирование отверждения кислородом воздуха

При отверждении полиэфирной композиции на воздухе формируется покрытие с мягкой или липкой поверхностью и сильно структурированным внутренним слоем. Это связано с действием кислорода. Кислород, присоединяясь к растущим полистирольным цепям, образует довольно устойчивые пероксиды, которые препятствуют дальнейшей полимеризации. Кислород присоединяется к полистирольному радикалу в $1 \cdot 10^6$ – $2 \cdot 10^7$ раз быстрее, чем к мономерному стиролу, в результате чего процесс отверждения существенно замедляется. Ингибирующее влияние кислорода воздуха можно свести к минимуму, если исключить контакт с кислородом или ввести в состав полиэфирной композиции реакционно-способные по отношению к кислороду функциональные группы. Конкурируя с полистирольными радикалами в реакциях с кислородом, такие функциональные группы уменьшают или устраняют препятствия для полимеризации стирола.

Модифицирующие вещества, используемые для создания барьерного (изолирующего) слоя, который препятствует проникновению кислорода в отверждающуюся пленку, должны растворяться в растворе полиэфирной смолы, но легко осаждаться или выпотевать из пленки после того, как началась реакция отверждения. Для этой цели полиэфирные композиции модифицируют 0,001–1,0% таких веществ, как воск, парафин, сложные эфиры длинноцепных жирных кислот, димер антрацена и воск совместно с модифицированным бентонитом. Использование воска или вос-

коподобных веществ позволяет, кроме того, снизить потери стирола при его испарении. Так, если без воска потери стирола могут достигать 60%, то при его введении они не превышают 10%. Регулирование потерь стирола имеет не только существенное экономическое значение, но и оказывает влияние на свойства получаемого покрытия.

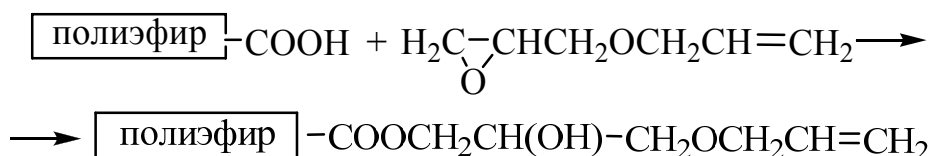
При использовании восков в полиэфирах возникают проблемы, обусловленные необходимостью удаления воска с поверхности отвержденного покрытия (достигается с помощью полировки), а в некоторых случаях наблюдается ухудшение адгезии пленки к подложке из-за миграции воска на поверхности разделов покрытие – подложка и покрытие – воздух.

Другим приемом изолирования поверхности отверждающегося полиэфира от кислорода воздуха является нанесение на слой жидкой неотвержденной полиэфирной композиции, неактивной по отношению к кислороду пленки. Для этого применяют полиуретаны со свободными изоцианатными группами. В результате их химического взаимодействия с гидроксильными группами полиэфира обеспечивается хорошая межслоевая адгезия. Как модификацию этого метода можно рассматривать способ, согласно которому вначале для обеспечения хорошей адгезии на подложку наносят тонкий слой реакционноспособного изоцианатного полимера, затем полиэфирное покрытие и, наконец, слой полиуретана или другой смолы (например, на основе сложных эфиров эпоксициклических жирных кислот) для изоляции отверждающегося полиэфира от кислорода воздуха. Разработана также однокомпонентная композиция, в которой ненасыщенный полиэфир заменен на ненасыщенный полиуретан с концевыми изоцианатными группами.

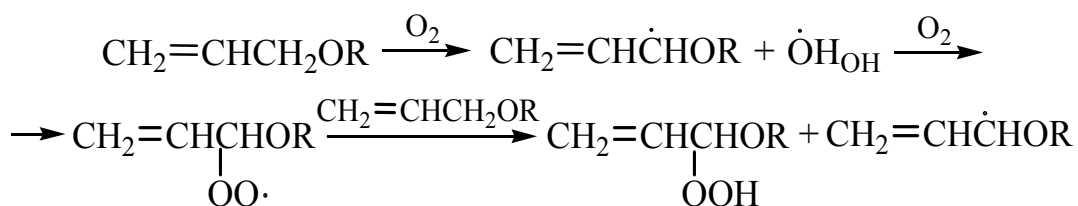
Химические способы исключения ингибирования процесса отверждения кислородом воздуха состоят в использовании модифицирующих низкомолекулярных или полифункциональных соединений с функциональными группами, которые легко реагируют с кислородом. Для этой цели пригодны аллиловые простые эфиры различного строения, ими частично замещают стирол. Метиленовые группы в молекулах аллилового простого эфира активированы сопряжением с двойной связью и с атомом кислорода эфирной связи и могут конкурировать с полистирольными радикалами в реакциях с кислородом. Помимо этого, аллиловые

простые эфиры легко вступают в реакции сополимеризации со стиролом и в реакции присоединения по двойным связям малеинов и фумаратов. Причем многие представляющие интерес аллиловые простые эфиры совместимы с полиэфирными растворами. В настоящее время находят широкое применение в качестве модификаторов аллиловые простые эфиры многоатомных спиртов и метилолмеламины.

Аллилоксигруппы можно ввести непосредственно в состав основного ненасыщенного полиэфира путем частичной замены гликоля на моно- и диаллиловые простые эфиры трехатомного спирта. Типичными представителями их являются моноаллиловый эфир триметилолэтана и диаллиловый эфир триметилолпропана. Аллиловые простые эфиры частично полимеризованных многоатомных спиртов, например тетраглицерина, используют как модифицирующие добавки полиэфира, а также для получения самого полиэфира:



Аллилоксигруппы реагируют с кислородом таким же образом, как и другие соединения, содержащие активные метиленовые группы, т. е. с отщеплением аллильного водорода и образованием резонансно-стабилизированного аллилоксирадикала. В результате последующего присоединения кислорода и отрыва атома водорода от другой метиленовой группы на месте активного радикала образуется гидропероксидная группа:



Образовавшиеся радикалы способны реагировать как с двойными связями стирола, так и ненасыщенного полиэфира. Следовательно, кислород расходуется на образование активных радикалов и нестабильных соединений типа полистирилпероксидных.

Среди других соединений, обладающих высокой реакционной способностью по отношению к кислороду, известны тунговое

масло, сквален и полибутадиен. Ингибирование воздухом устраняется также при использовании в качестве добавок в композиции хлорированных кислот и канифоли.

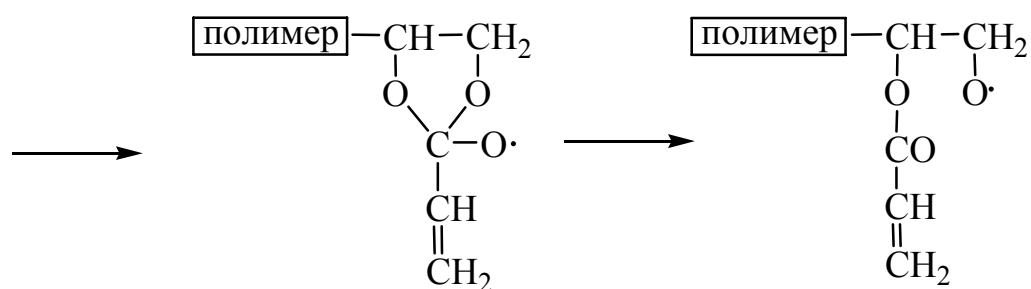
5.7 Композиции на основе ненасыщенных полиэфиров с низкой вязкостью

Полимерные пленкообразователи, полученные на основе акролеина, высыхают в результате окисления и формально похожи на растительные масла (масла являются, возможно, самыми старыми и наиболее широко применяемыми покрытиями с высоким сухим остатком).

Логическим расширением использования аллиловых простых эфиров в полиэфирных композициях явилась разработка полимерных систем, в которых простые эфиры полностью заменили стирол или другой полимеризующийся растворитель. Отверждение и связанное с ним высыхание этих композиций основано на катализируемом металлами окислении и последующей сополимеризации мономера и полиэфира.

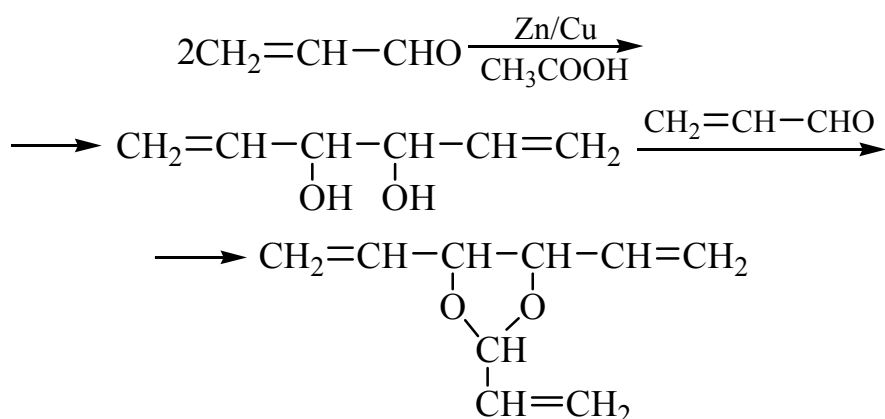
Для этих целей были получены акролеиновые производные с молекулярной массой примерно 1000. Наличие в их составе большого числа функциональных групп обеспечивает гораздо большую скорость высыхания этих полимеров по сравнению с растительными маслами, причем реагирующие с кислородом α -метиленовые группы и двойные связи обычно находятся в коротких боковых цепях. Образующиеся при окислении акролеиновых полимеров летучие продукты имеют гораздо меньшую молекулярную массу (C_1-C_3), чем продукты окисления растительных масел (C_8-C_{12}); поэтому потери в массе пленки при высыхании оказываются значительно меньше, чем для масел.

С технической точки зрения наиболее перспективными полимерами воздушной сушки, полученными на основе акролеина, являются продукты, содержащие винилдиоксоланы. Получение их основано на образовании циклических ацеталей при взаимодействии акролеина с 1,2- или 1,3-гликолями. Взаимодействие может быть наглядно представлено на примере 1,2,6-гексантиола, который

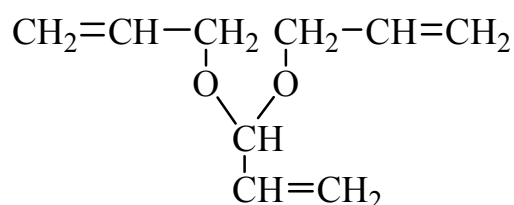


Образующиеся промежуточные продукты полимеризации в процессе формирования покрытий образуют структуры пространственного строения.

Аналогичные диоксоланы получены в результате восстановительного соединения двух молекул акролеина, сопровождаемого образованием ацетала. В результате взаимодействия реагентов получается полифункциональный реакционноспособный мономер – 2,4,5-тривинил-1,3-диоксолан:



Интересно также в качестве модификатора соединение без диоксоланового цикла:



Другие методы введения акролеиновых структур в пленкообразующие полимеры основаны на образовании ацеталей или ди-ацеталей при реакции акролеина с пентаэритритом или подобными ему многоатомными спиртами.

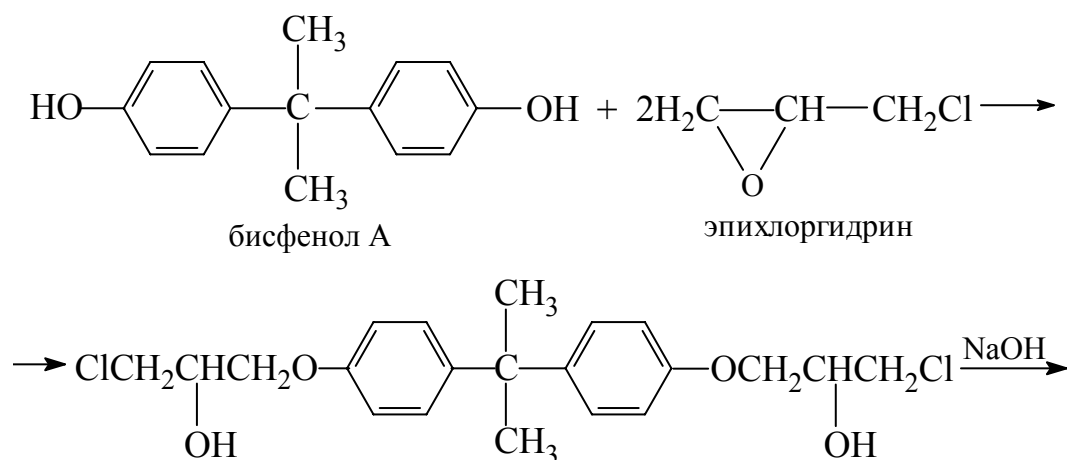
Глава 6

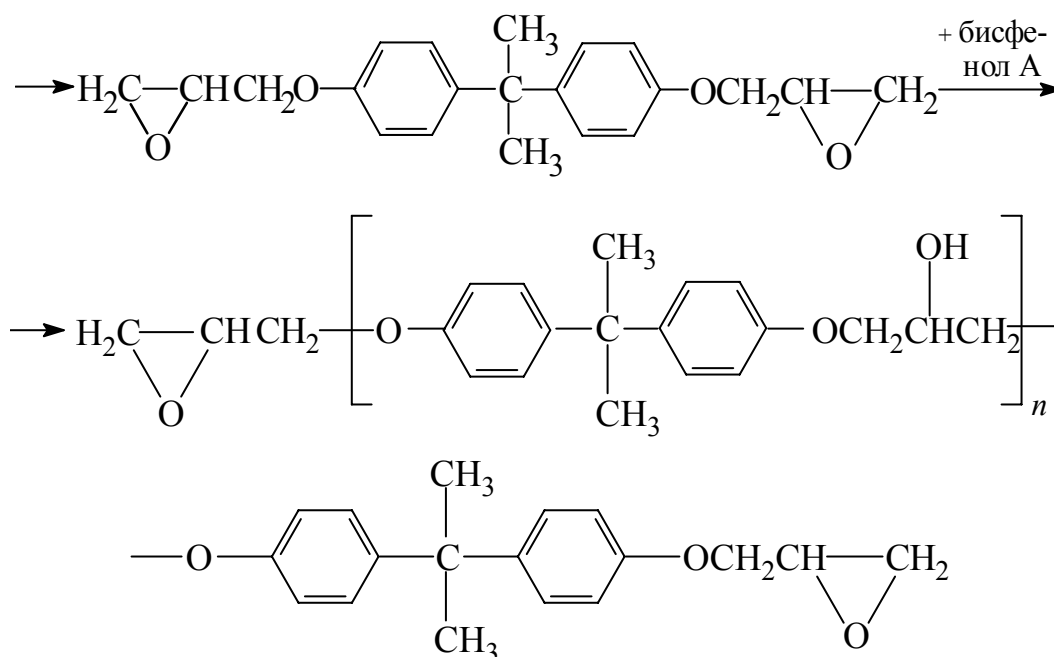
ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ И ИХ ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ

Эпоксидные пленкообразующие – это полимеры, олигомеры или мономеры, содержащие в молекуле не менее двух эпоксидных или глицидных групп, за счет которых происходит образование пространственного (сетчатого) полимера. Они содержат и другие функциональные группы, чаще всего гидроксильные. В данной главе рассматриваются методы получения эпоксидных смол, реакции, протекающие при их отверждении, а также возможности их химической модификации.

6.1 Синтез эпоксидных смол

Наиболее часто эпоксидные смолы получают конденсацией эпихлоргидрина с 4,4'-диоксидифенилметаном (дифенилолпропаном или бисфенолом А) в щелочной среде по следующей схеме:

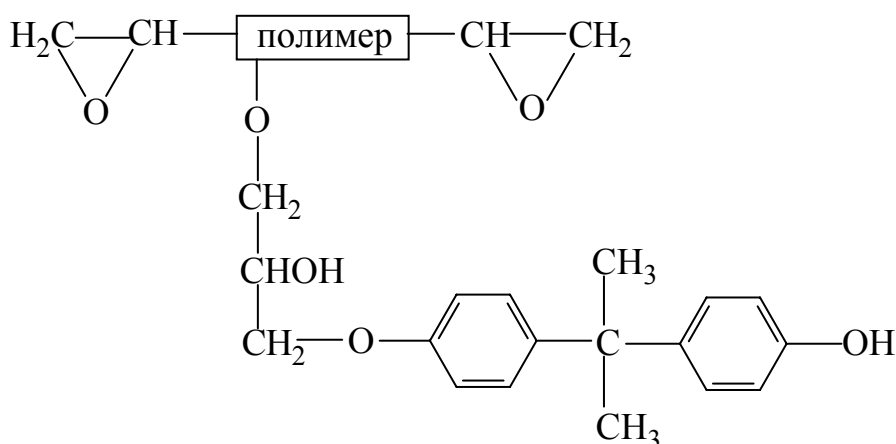




Вначале протекает присоединение атома водорода гидроксильной группы бисфенола А к эпоксидной группе эпихлоргидрина, а затем происходит отщепление хлористого водорода, в результате чего вновь образуются эпоксидные группы. Молекулярная масса полимера возрастает по причине реакции этих концевых эпоксидных групп с другими молекулами дифенилолпропана (бисфенол А).

Простейшей эпоксидной смолой бисфенольного типа является диглицидиловый эфир бисфенола А. Это вещество образуется при взаимодействии одного моля бисфенола А с двумя молями эпихлоргидрина. В технологическом процессе синтеза эпоксидной смолы обычно применяют большой избыток эпихлоргидрина для того, чтобы свести к минимуму вероятность образования высокомолекулярных продуктов.

С возрастанием мольного отношения бисфенола А к эпихлоргидрину увеличивается средняя молекулярная масса эпоксидной смолы. Обычные промышленно производимые эпоксидные смолы имеют молекулярные массы с n , равным от 1 до 20. По мере увеличения величины n возрастает число гидроксильных групп в макромолекуле, а относительное процентное содержание эпоксидных групп соответственно уменьшается. При повышенных значениях n наблюдается значительное разветвление полимерных цепей:



Основные свойства бисфенольных эпоксидных смол, выпускаемых фирмой Shell под маркой epikote (эпикот), приведены в таблице.

Основные свойства эпоксидной смолы

Показатель	Смола марки						
	815	828	834	1001	1004	1007	1009
Степень поликонденсации	0,0	0,0	0,5	2,0	3,7	8,8	12,0
Молекулярная масса	—	380	470	900	1400	2900	3750
Эквивалентная масса*, г	83	85	105	130	175	190	200
Плотность при 20°C, г/см ³	1,139	1,167	1,181	1,206	1,156	1,147	1,190
Вязкость при 25°C, пз	7–11	100–150	3,8–9,0**	0,8–1,7***	4,3–6,3***	17,5–27,5***	36,2–98,5***
Показатель преломления при 20°C	1,556	1,573	1,583	1,595****	1,600	1,598	1,601

* Количество смолы, необходимой для полной этерификации 1 г-моль одноосновной кислоты при 250°C.

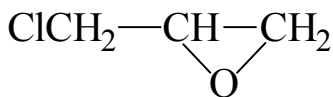
** Вязкость 70%-ного раствора смолы в монобутиловом эфире диэтиленгликоля.

*** Вязкость 40%-ного раствора смолы в монобутиловом эфире диэтиленгликоля.

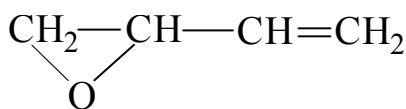
**** Показатель преломления измерен при 25°C.

Эпоксидные смолы в своем составе могут содержать незначительные количества «связанного» хлора как результат протекания

гидрохинон, резорцин, пирокатехин, новолаки, резолаы. В качестве компонентов с эпоксигруппой для получения эпоксидов используют:



эпихлоргидрин

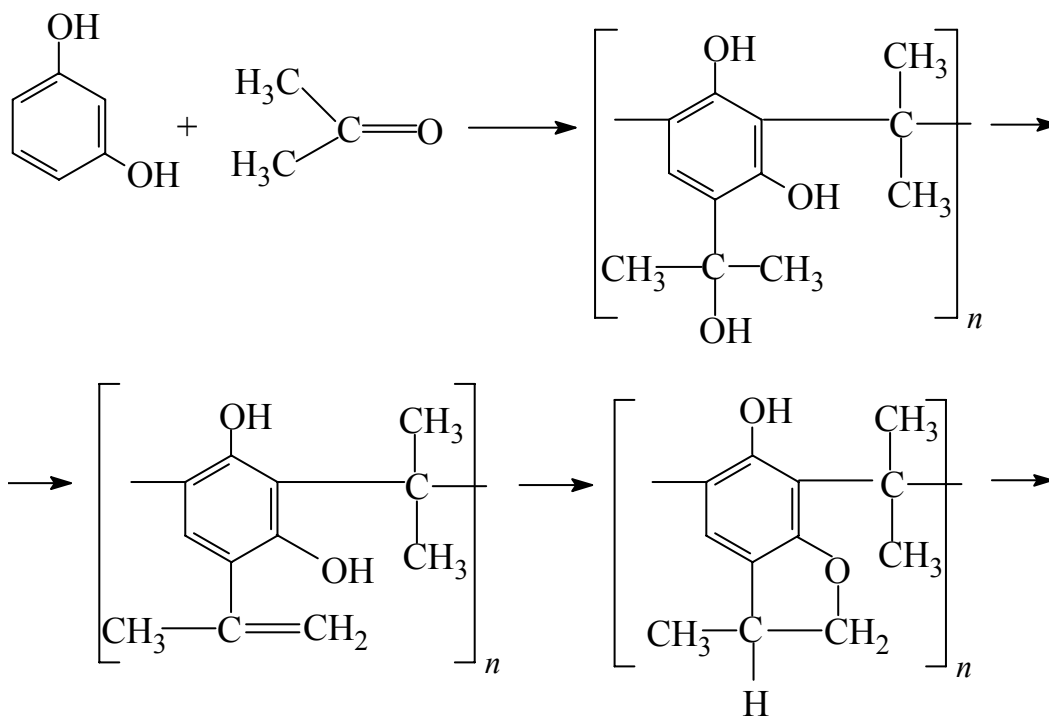


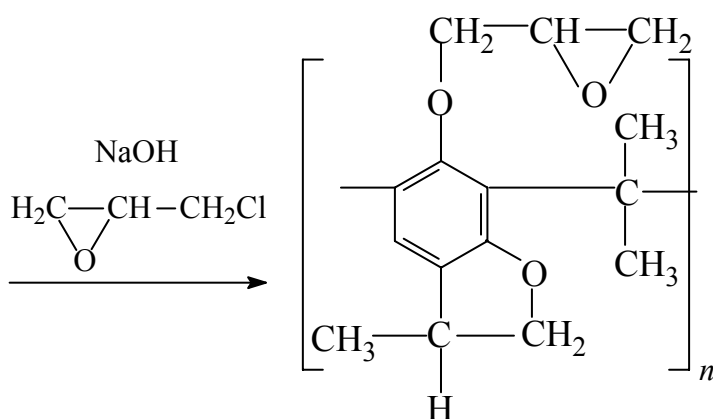
эпоксипутен-3



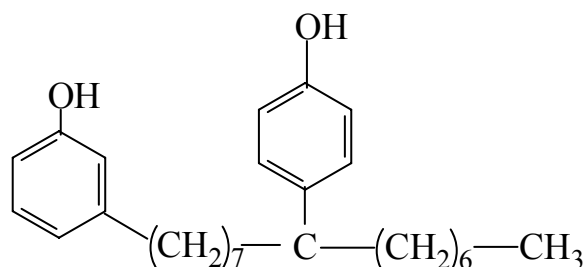
дихлоргидрин глицерина

В таких случаях можно считать, что имеется возможность химической модификации эпоксидных олигомеров использованием реагентов разнообразного химического строения для их синтеза. При взаимодействии фенола с формальдегидом получают дифенилметан или бисфенол Ф, а при реакции резорцина с ацетоном получают полимер, который затем можно превратить в эпоксидную смолу:



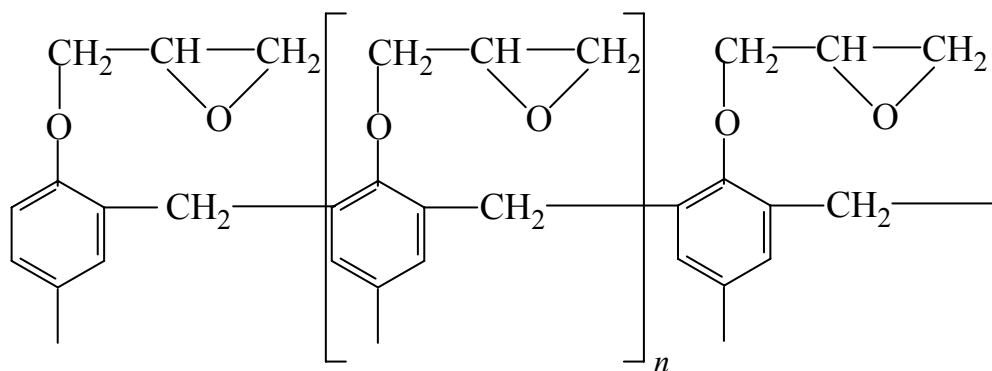


В качестве сырья для получения эпоксидных смол используют также фенольные компоненты масла семян катеху, основным компонентом которых является бисфенол следующего строения:



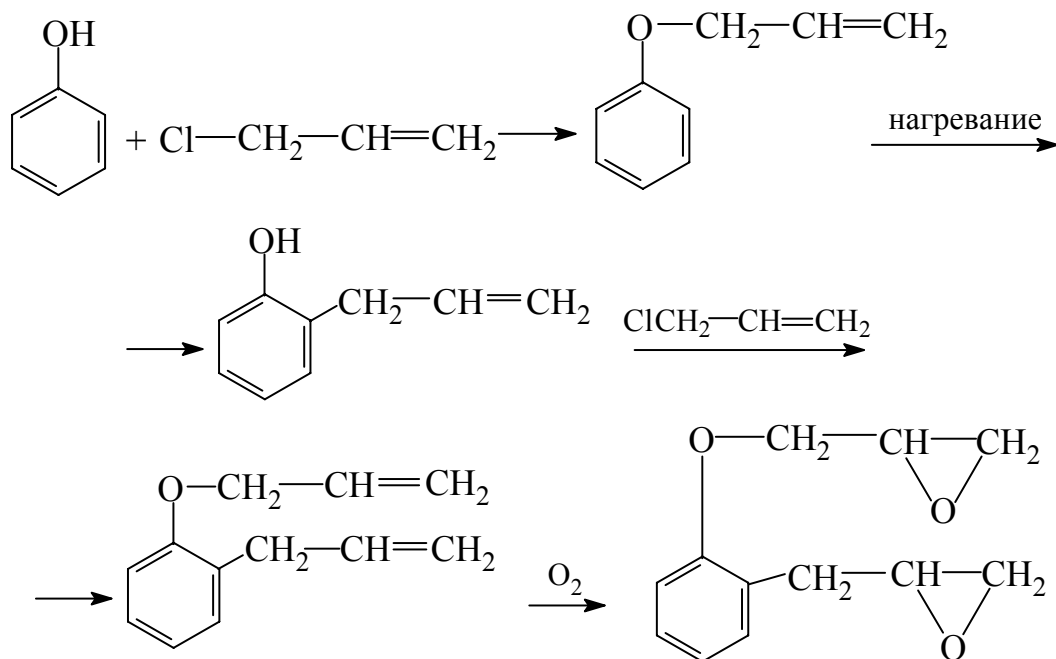
Длинные алифатические углеводородные цепи таких фенолов придают эпоксидным смолам на их основе повышенную эластичность.

Для получения эпоксидных олигомеров находят широкое применение фенольные смолы новолачного типа; эпоксидные олигомеры на основе новولاков имеют следующее строение:

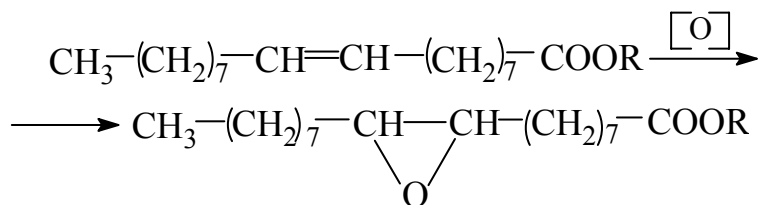


В качестве исходных реагентов для синтеза эпоксидных смол можно использовать и продукты взаимодействия фенола с конденсатами ароматических углеводородов с формальдегидом.

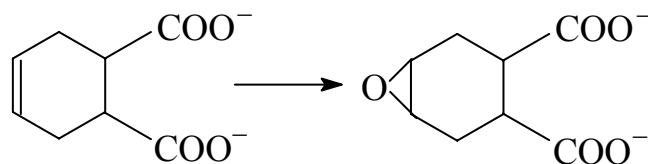
Функциональность фенола в процессе образования эпоксипроизводных можно увеличить в результате реакции с аллилхлоридом и последующим эпоксидированием полученного простого эфира по двойным связям:

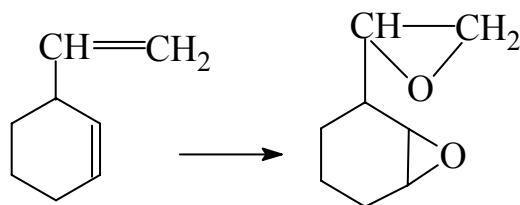


Для эпоксидирования применяют пероксиды, надкислоты и другие реагенты. Эпоксидировать можно также высыхающие растительные масла, жирные кислоты и их производные по месту двойных связей, получая эпоксидные соединения следующего строения:

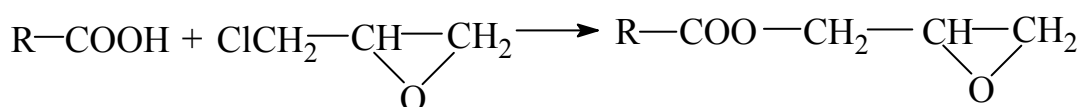


Подобным образом можно ввести эпоксидные группы в полиэфиры, полученные на основе тетрагидрофталевой кислоты или производных циклогексена, модифицируя таким путем полиэфирные пленкообразователи:



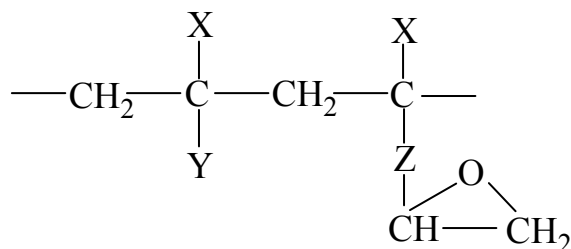


Алкилированием эпихлоргидрина простыми многоатомными спиртами можно также получить низкомолекулярные эпоксидные смолы, не содержащие ароматических колец. Этерификация эпихлоргидрином одноосновных кислот позволяет получить соединения с одной эпоксидной группой:



Данный классический прием предоставляет возможность синтезировать производные третичных карбоновых кислот, которые могут вступать в реакции этерификации. Эти соединения применяются в качестве модификаторов виниловых смол.

Сополимеры виниловых или акриловых мономеров с соединениями, содержащими реакционноспособные двойные связи и эпоксидные группы, могут быть описаны общей формулой:



Такие полимеры ведут себя как полифункциональные эпоксидные смолы в реакциях с участием эпоксидных групп, например с аминами, кислотами и др., и могут использоваться как эффективные модификаторы во многих полимерных системах пленкообразователей.

6.2 Реакции пленкообразования эпоксидных лакокрасочных систем

Большинство эпоксидных смол имеет слишком малую молекулярную массу, чтобы обладать необходимыми пленкообразующими свойствами, и поэтому для получения покрытий заданных

характеристик полимерная система пленкообразующего должна подвергаться химическому сшиванию (отверждению). Таким образом, основная масса известных эпоксидных смол в процессе пленкообразования вступает в разнообразные химические реакции, в результате которых образуется полимер трехмерной структуры. Наиболее распространено применение эпоксидов в следующих комбинациях:

– с отвердителями. Отвердители при формировании покрытия переводят олигомер в пространственный полимер и придают ему ряд ценных свойств (нерастворимость, твердость, химическую стойкость и др.);

– с модификаторами (полиамидами, фенолоальдегидами, алкидами и другими олигомерами), которые одновременно выполняют и функцию отвердителя.

В настоящее время разработаны различные отверждающие системы для эпоксидных олигомеров, эффективные в широком интервале температур (от 0 до 200°C). По механизму действия все отвердители эпоксидных олигомеров можно разделить на две группы:

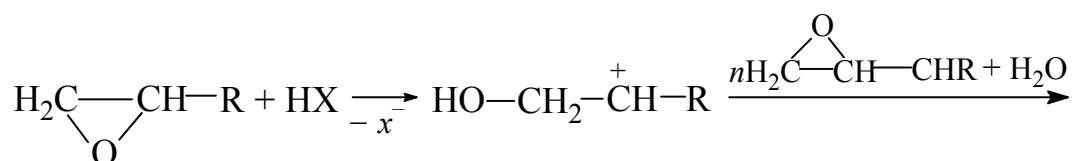
1) сшивающие, отверждающее действие которых основано на химическом взаимодействии функциональных групп отвердителя и эпоксидного олигомера;

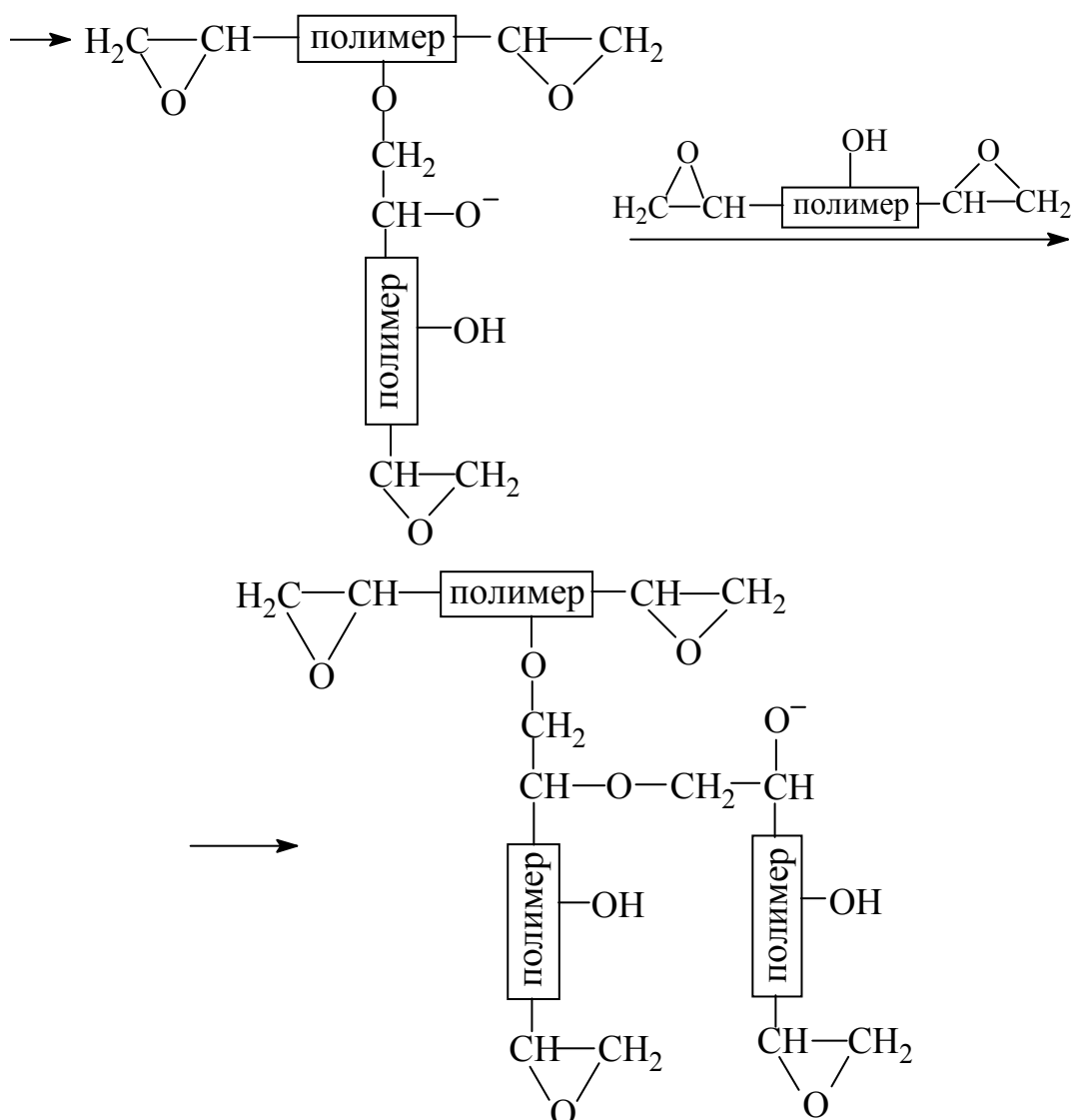
2) отвердители, под действием которых образование трехмерной структуры происходит за счет реакции полимеризации с раскрытием эпоксидного цикла.

В присутствии сшивающих отвердителей эпоксидные олигомеры приобретают пространственное строение благодаря химическому взаимодействию как с эпоксидными, так и с гидроксильными группами. В качестве сшивающих отвердителей используют ди- и полифункциональные соединения с амино-, карбоксильными, ангидридными, изоцианатными, метилольными и другими группами.

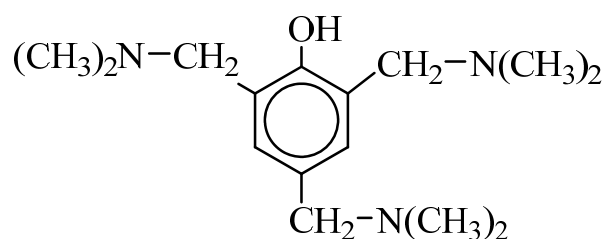
6.2.1. Самоконденсация эпоксидных смол

Эпоксидные группы под действием кислотных или щелочных катализаторов способны полимеризоваться по ионному механизму, образуя соединения типа полимерных простых эфиров. При применении кислотного катализатора реакция протекает по схеме:





Размеры макромолекул отвержденного полимера зависят от химической природы применяемого амина. Наиболее активным катализатором является три-(диметиламинометил)-фенол:



Установлено, что на каждый атом азота молекулы этого соединения приходится примерно семь раскрываемых эпоксидных групп.

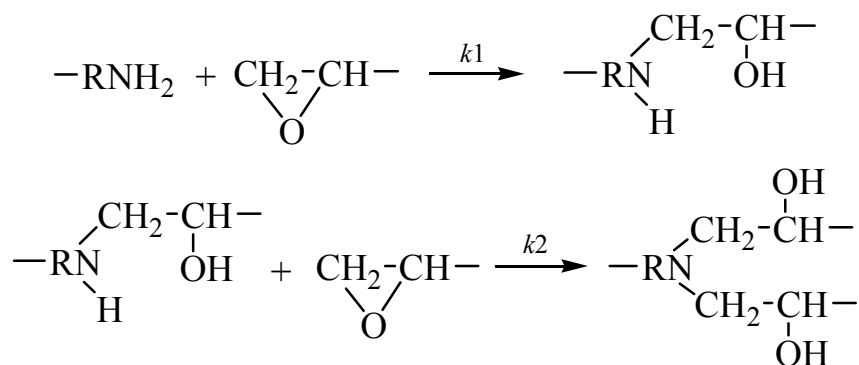
Третичные амины используются в качестве катализаторов и при других реакциях эпоксидных смол, активируя раскрытие эпоксидного кольца. Соли третичных аминов применяют как модификаторы, обеспечивающие сравнительно продолжительную жизнеспособность смолы при комнатной температуре, но высокую скорость отверждения при повышенных температурах. Примером таких модифицирующих солей может служить три-2-этилгексанат три-(диметиламинометил)-фенола; полагают, что эта соль вначале распадается на амин и кислоту, затем кислота связывается в результате этерификации с эпоксидными группами, а третичный амин инициирует полимеризацию свободных эпоксидных групп.

6.2.2. Взаимодействие эпоксидных смол с аминами

К отвердителям аминного типа относятся различные соединения, содержащие свободные аминогруппы. В качестве таких соединений используют алифатические и ароматические ди- и полиамины, олигоамидоамины с концевыми аминогруппами, а также продукты их модификации.

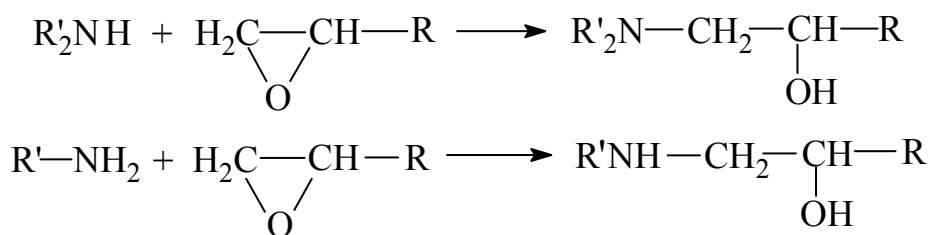
Амины взаимодействуют с концевыми эпоксидными группами за счет миграции подвижного атома водорода аминогруппы. При этом происходит размыкание α -оксидного цикла. Реакция с первичными аминами протекает с большой скоростью и сопровождается выделением теплоты. Аминными отвердителями можно отверждать все типы эпоксидных олигомеров, за исключением эпоксиэфиров, в молекуле которых отсутствуют эпоксидные группы, и циклоалифатических эпоксидов из-за низкой реакционной способности по отношению к аминам.

Взаимодействие эпоксидных олигомеров с аминами протекает по схеме:



ческие амины менее реакционноспособны в силу меньшей основности (отверждение ими проводится при нагревании). В результате получают продукты с хорошими механическими свойствами. Чаще всего применяют *m*-фенилендиамин, бензидин, пиперидин и др.

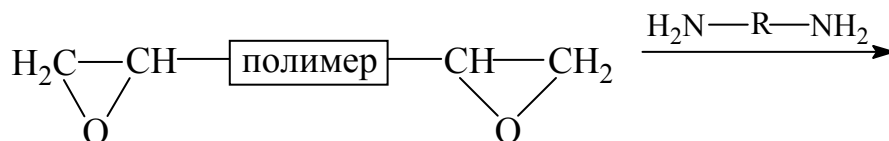
Смешение аминов с эпоксидными олигомерами должно проводиться в жидкой фазе. Эпоксидные смолы легко реагируют с первичными и вторичными аминами при комнатной температуре; следовательно, эпоксидный и аминный компоненты необходимо хранить отдельно вплоть до момента нанесения покрытия. Поэтому эпоксидные составы поставляют в виде двух- или однокомпонентных систем, но с добавлением специальных модификаторов, играющих роль стабилизаторов системы. Вторичные амины, реагируя с эпоксидными группами и превращаясь в третичные, могут катализировать дальнейшие реакции эпоксидных групп по вышерассмотренному механизму:



В промышленно производимых эпоксидных композициях применяют первичные диамины, которые в реакциях с эпоксидными группами являются тетрафункциональными. Поскольку большинство эпоксидных смол бифункционально по эпоксидным группам, то при использовании первичных диаминов, например этилендиамина, образуются трехмерные сшитые структуры.

Низшие диамины – довольно летучие вещества с неприятным запахом. Это затрудняет работу с ними. Поэтому применяют высокомолекулярные вещества, содержащие аминогруппы. Среди них наиболее распространены аминные аддукты эпоксидных смол и полиамиды.

Аминные аддукты получают, добавляя эпоксидную смолу к избытку диамина с целью получения полимерных цепей с концевыми аминогруппами:

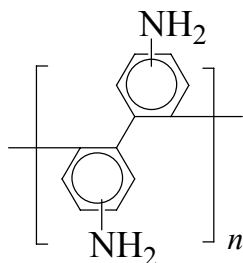




При смешении аминоэпоксидного аддукта с эпоксидной смолой протекают обычные реакции между аминными и эпоксидными группами, в результате которых образуется покрытие. Кроме того, применение аминоэпоксидного аддукта позволяет снизить помутнение покрытия, устранить неприятный запах и необходимость предварительной выдержки композиции после смешения компонентов.

В композициях эпоксидных смол с полиамидами концевые аминогруппы макромолекул полиамида взаимодействуют с эпоксидными группами. Обычно используют полиамиды, полученные в результате реакции димеров жирных кислот с небольшим избытком алифатического диамина. Наличие в молекулах таких полиамидов сильнополярных аминогрупп и участков длинноцепных жирных кислот придает им свойства, характерные для поверхностно-активных веществ. Отвержденные полиамидом покрытия имеют повышенную адгезию к субстратам и коррозионную стойкость защищаемых металлических поверхностей.

Механизм отверждения эпоксидных олигомеров олигоамидами аналогичен механизму отверждения алифатическими полиаминами. При отверждении композиций возможно не только варьирование соотношения эпоксидный олигомер – отвердитель, но и проведение химической модификации отвердителя, что позволяет регулировать в широких пределах физико-механические и защитные свойства покрытий. Например, эффективными модификаторами полиамидных отвердителей являются олигоаминофенилены формулы

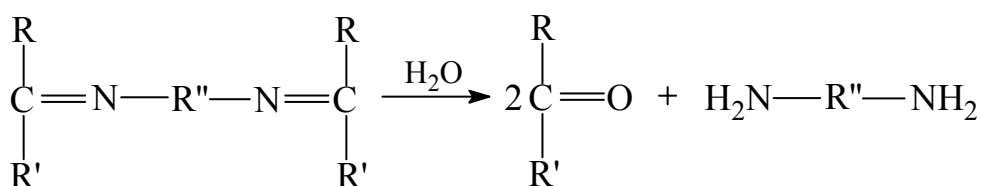


где $n = 2-4$.

Это позволяет не только ускорить процесс отверждения покрытий на основе эпоксидных композиций, но и значительно

улучшить их защитные и адгезионные свойства на металлических поверхностях.

Известны стабильные однокомпонентные аминоэпоксидные композиции, содержащие в качестве отвердителей аминные комплексы. Если необходимо произвести отверждение такой аминоэпоксидной композиции, выполняют разложение указанного комплекса с выделением свободного амина. Например, продукты конденсации аминов с кетонами (кетимины) в присутствии влаги распадаются. Поэтому возможно разложение такого комплекса с выделением аминного отвердителя в процессе холодной сушки покрытия:

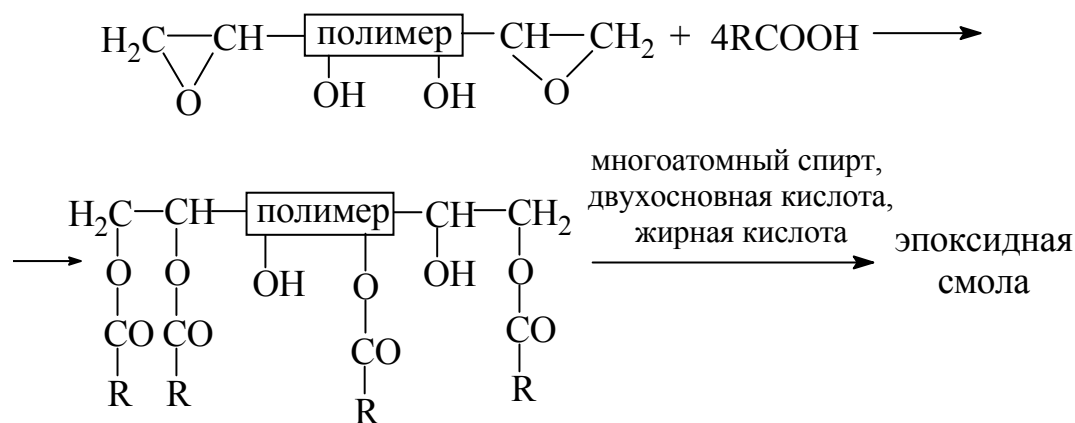


Применяют также термически неустойчивые координационные комплексы аминов с металлами. Так, комплексы алифатических аминов с галогенидами цинка или кадмия, стабильные в растворах эпоксидной смолы при температурах до 40°C, при более высоких температурах (60–200°C) диссоциируют с выделением свободного амина, вызывающего быстрое отверждение эпоксидных смол. Комплексные соединения ароматических аминов и их солей по способности отверждать эпоксидные смолы не уступают комплексным соединениям алифатических аминов.

Перспективными отвердителями эпоксидных смол являются молекулярные сита, представляющие собой кристаллические металлоалюмосиликаты с «дырками» или порами в кристаллической структуре, способные избирательно абсорбировать некоторые вещества, включая амины. Например, однокомпонентные композиции, получаемые диспергированием в эпоксидной смоле молекулярного сита с адсорбированным диамином, сохраняют стабильность при хранении в течение года. Если раствор такой композиции нанести на поверхность субстрата, то влага (атмосферная или из подложки) вытесняет адсорбированный амин, обеспечивая отверждение покрытия. При использовании молекулярных сит выделение амина происходит постепенно, что позволяет регулировать выделение тепла в процессе отверждения, кроме того, обеспечивается стабильность однокомпонентных систем. Поэтому такие

гидроксильные группы. Если вместо третичных аминов использовать сильные кислоты для активирования процесса взаимодействия эпоксидных групп с кислотами, то происходит превращение части эпоксидных групп в простые эфирные.

Жирные кислоты, реагируя с эпоксидными смолами, образуют эпоксиэфиры, напоминающие по свойствам алкидные смолы. Такие эпоксиэфиры, как и алкидные смолы, также характеризуются степенью жирности:

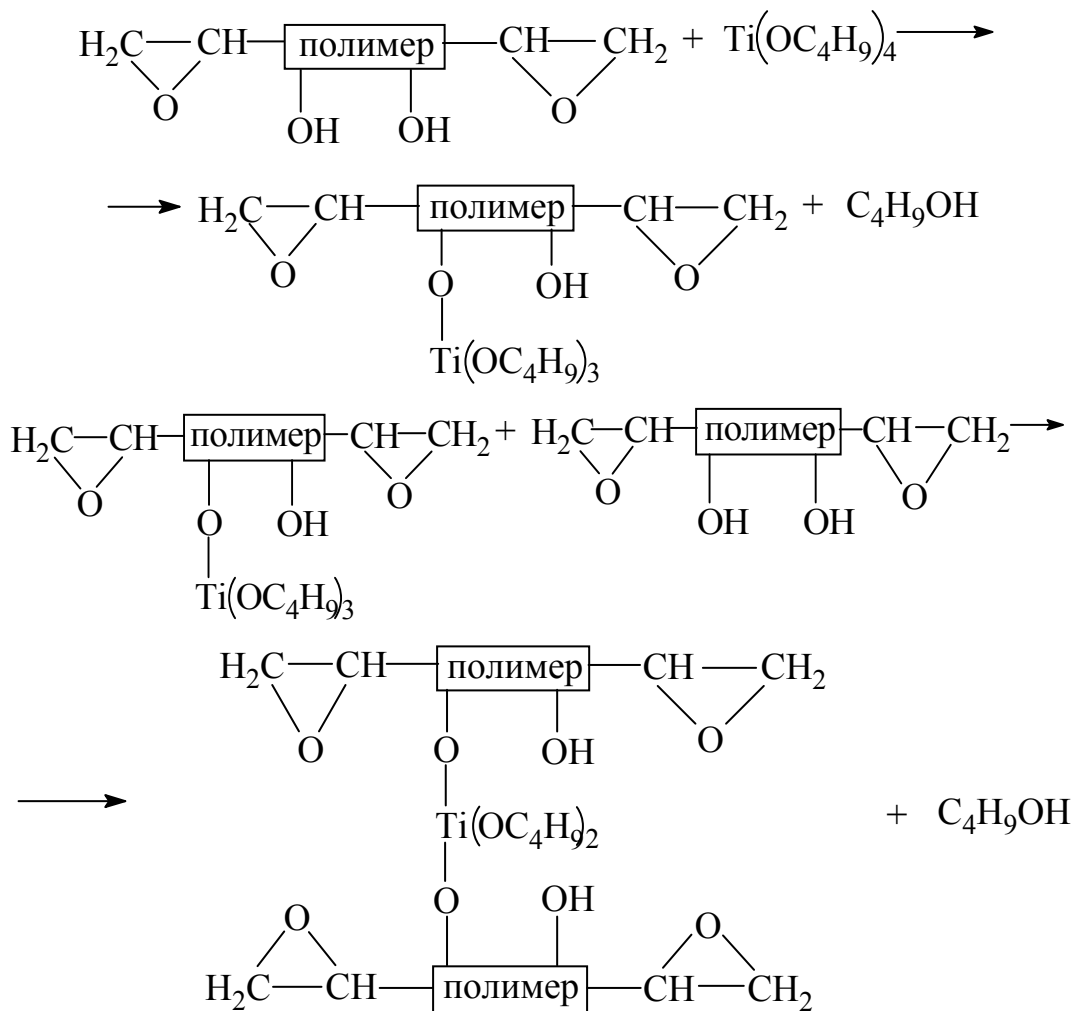


Если же используются жирные кислоты высыхающих масел, то эпоксиэфиры способны отверждаться в результате аутоокисления в присутствии обычных сиккативов. Поскольку в основной цепи таких полимеров не содержатся сложноэфирные связи, то образующиеся на их основе покрытия отличаются повышенной стойкостью к щелочам по сравнению с покрытиями на основе алкидных смол. Эпоксидные смолы можно применять как модификаторы алкидных смол для частичной замены многоатомного спирта в рецептуре алкидной смолы. Но при этом для предотвращения гелеобразования в системе функциональность используемой эпоксидной смолы должна быть снижена. Это достигается путем частичной этерификации гидроксильных групп одноосновной кислотой. Степень этерификации выбирается такой, чтобы получить смолу, содержащую две гидроксильные группы на макромолекулу.

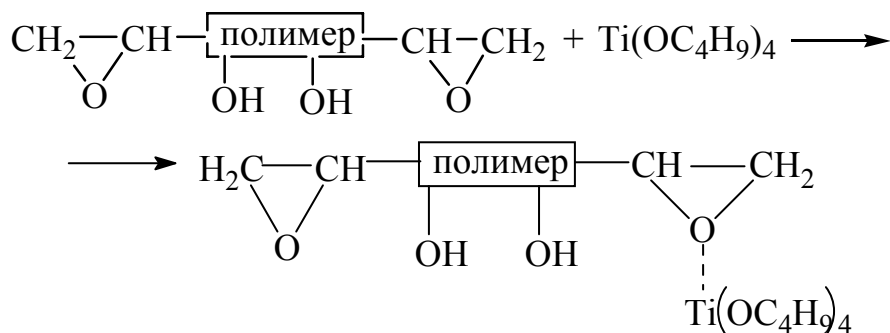
Взаимодействие эпоксидных групп с кислотами используют, в частности, при модификации алкидных и карбоксилсодержащих акриловых смол эпоксидными смолами с целью ускорения отверждения.

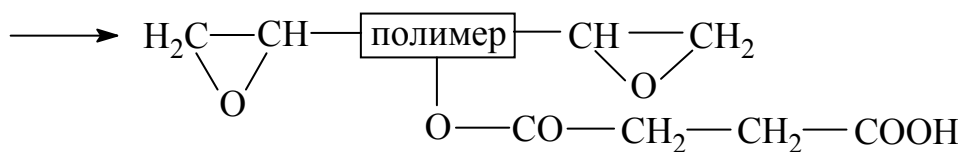
Известен ряд методов преимущественной этерификации бисфенольных эпоксидных смол по гидроксильным группам. Подобные

ческих кислот с гидроксильными группами эпоксидной смолы. Так, для отверждения эпоксидных смол в щелочной среде (пиперидин) применяют тетрабутилтитанат:

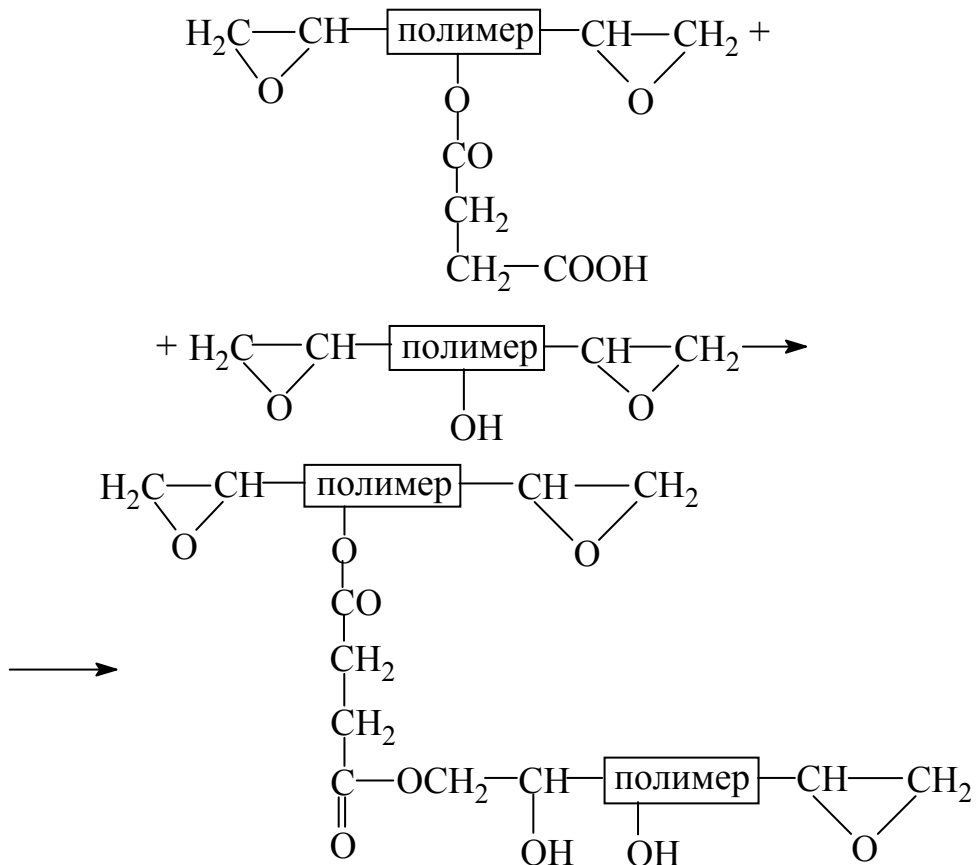


Дополнительное сшивание происходит, по-видимому, в результате образования молекулярных комплексов или катализированного раскрытия эпоксидного цикла:

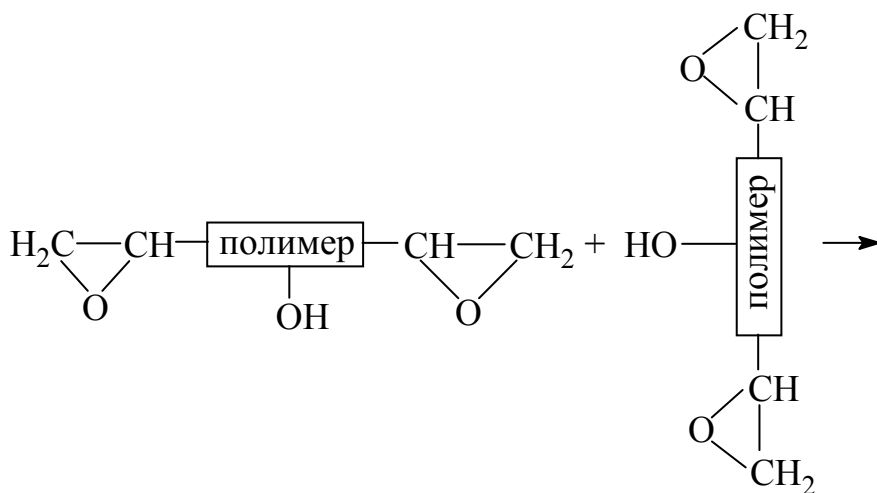


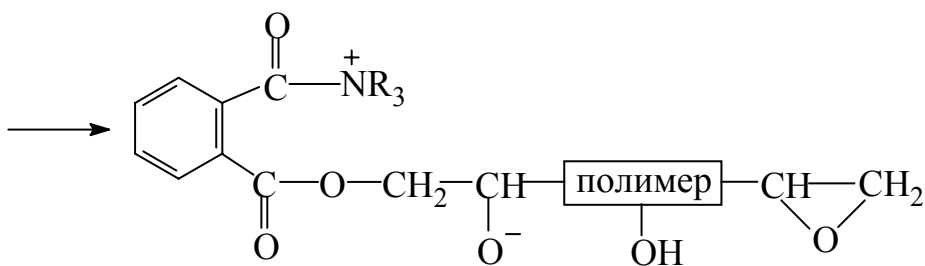


2) этерификация кислотных групп:

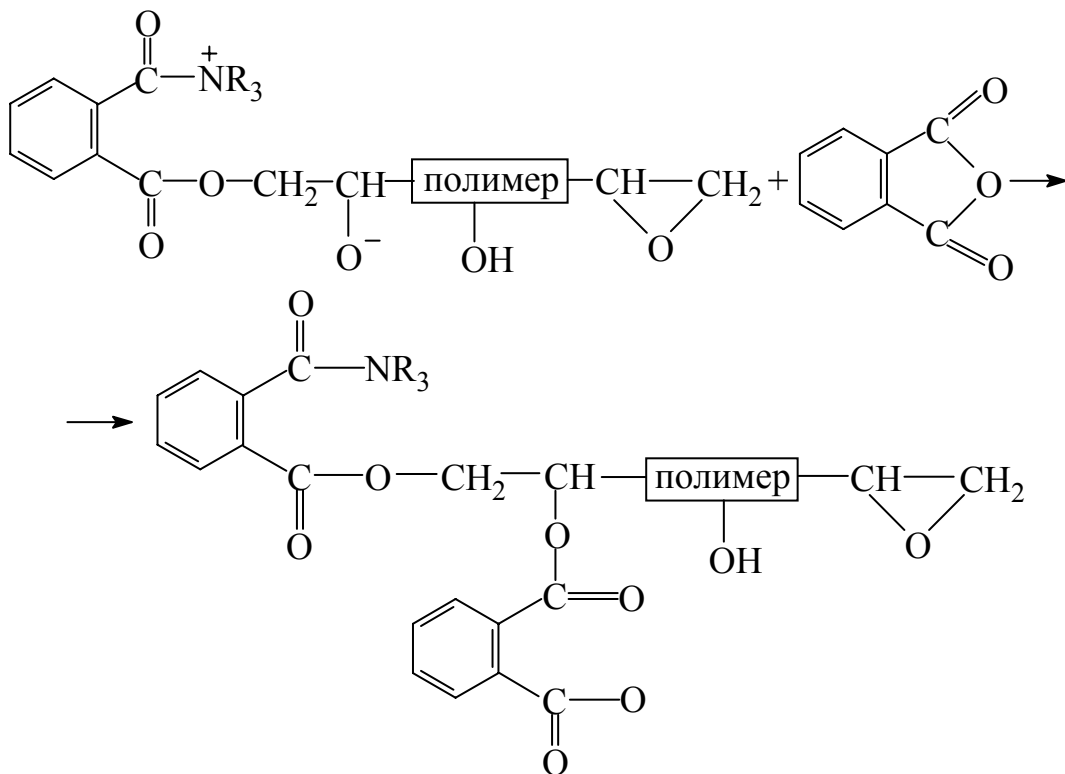


3) образование простых эфиров:

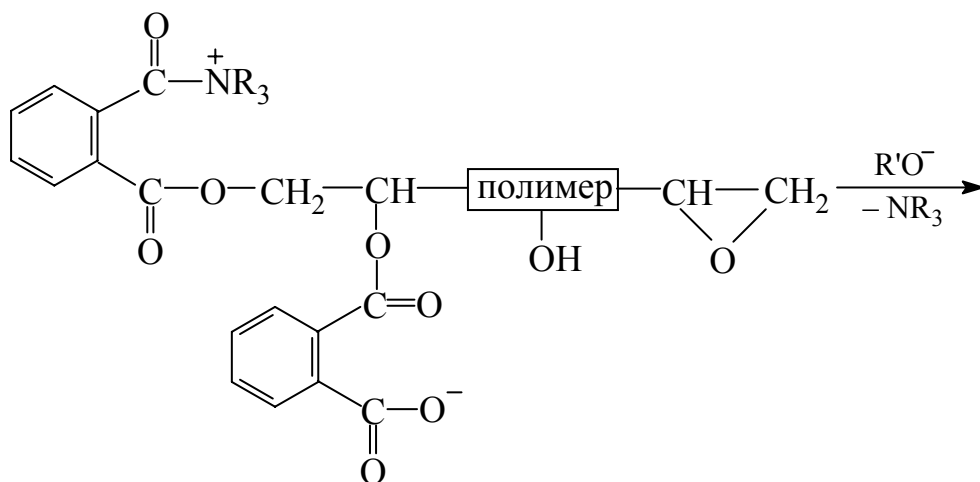


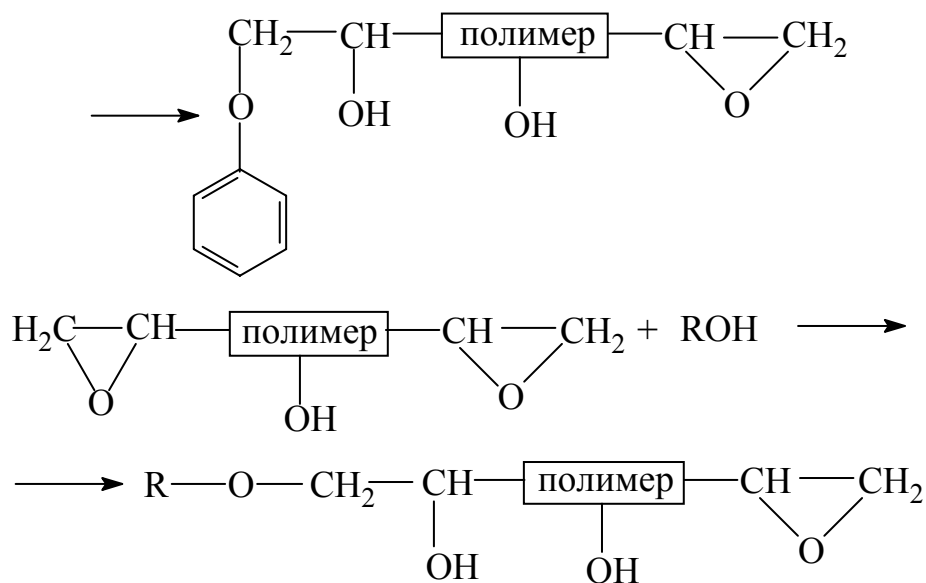


– взаимодействие алкоксильного аниона с ангидридом:

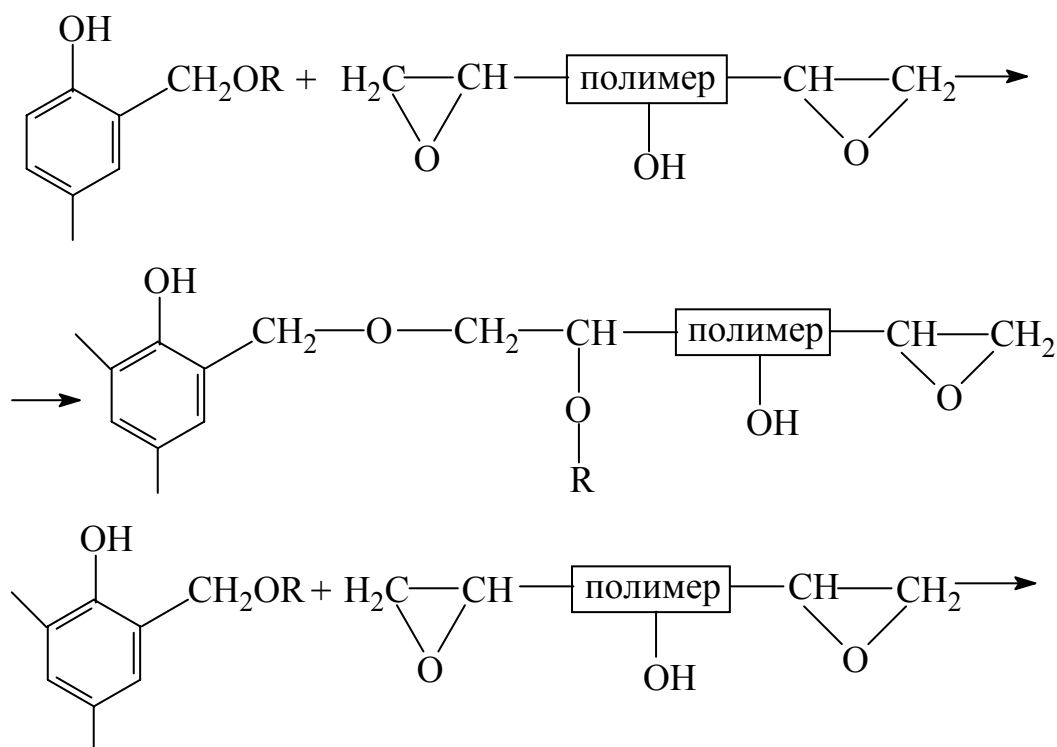


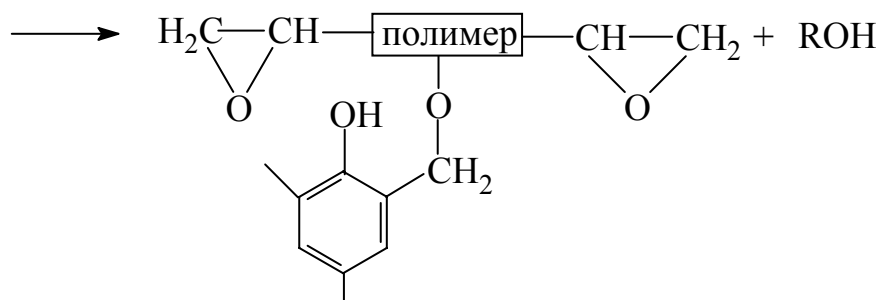
– замещение амина на алкоксильный анион:





Эти реакции имеют значение при отверждении эпоксидных смол, модифицированных полимерными гидроксилсодержащими веществами или фенольными смолами. При отверждении композиций, модифицированных фенольными смолами, метилольные и простые эфирные группы (возникшие при самоконденсации метилольных групп) присоединяются к эпоксидным и гидроксильным группам полимерной молекулы:





где R – алкил или H.

С целью улучшения розлива композиции и уменьшения кра-
терообразования при формировании покрытия, снижения сморщи-
вания его при сушке частичное взаимодействие эпоксидной и фе-
нольной смол проводят часто до нанесения лакокрасочного мате-
риала на поверхность. Степень предварительной конденсации
должна быть минимальной, поскольку увеличение молекулярной
массы прореагировавших полимеров ведет к уменьшению сухого
остатка композиции при рабочей вязкости.

Модифицирующие мочевино- и меламиноформальдегидные
смолы реагируют с эпоксидными смолами так же, как и феноль-
ные смолы, т. е. через метилольные и простые эфирные группы.
Эти реакции протекают очень медленно при комнатной темпера-
туре, поэтому композиции эпоксидной и аминаформальдегидной
смол достаточно стабильны и могут выпускаться в виде одноком-
понентной системы. Для ускорения процесса отверждения сушку
проводят при повышенных температурах (~100°C).

Повышение термо- и теплостойкости, а также улучшение эла-
стичности эпоксидной композиции на основе эпоксидианового оли-
гомера достигается путем введения в эпоксидную смолу соединения
ЭД-20, содержащего диэфиродисульфимидные фрагменты. Путем
модифицирования эпоксидного пленкообразующего поли(4,4'-дифе-
нилоксид)пиромеллитамидокислоты на основе пиромеллитового ди-
ангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира гидрохинона получены
лакокрасочные покрытия с повышенными защитными свойствами.

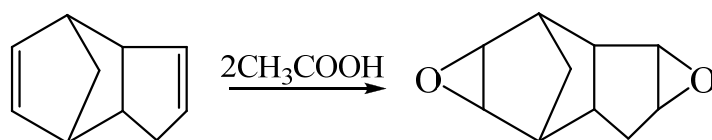
6.3 Циклоалифатические эпоксидные олигомеры

Циклоалифатические эпоксидные соединения отличаются от
классических олигомеров на основе дифенилолпропана как строе-

нием, так и методом получения. В неотвержденном состоянии они представляют собой низкомолекулярные индивидуальные соединения с двумя и более оксидными циклами, которые под влиянием ангидридов дикарбоновых кислот переходят в неплавкое и нерастворимое состояние, образуя сшитые полимеры с высокой тепло- и дугостойкостью, стойкостью к действию ультрафиолетовых лучей.

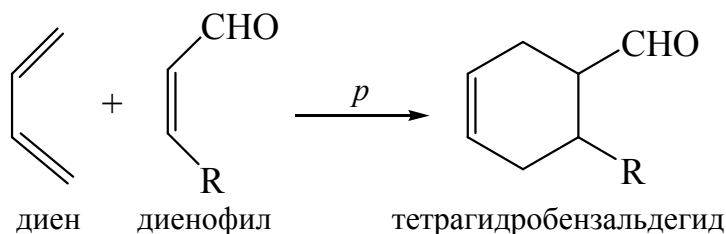
Сырьем для получения таких полимеров служат различные ненасыщенные циклоалифатические соединения, содержащие две или более олефиновых связей. Эпоксидные группы вводят путем электрофильного окисления, для чего используют в основном органические надкислоты.

Простейшим представителем таких соединений является дициклопентадиен, эпоксидированный надуксусной кислотой:



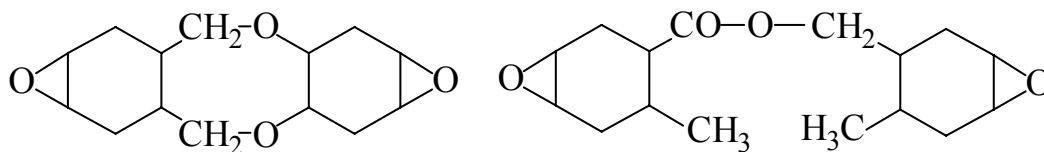
Диэпоксид дициклопентадиена – кристаллический продукт с $T_{пл} = 183^\circ\text{C}$ и содержанием эпоксидных групп, равном 48–52%.

Циклоолефины получают через аддукты по реакции Дильса – Альдера. В качестве диена чаще всего используют бутадиен, а диенофила – ненасыщенные соединения (кротоновый альдегид, акролеин):



где R – H или алкил.

На основе тетрагидробензальдегида в присутствии триизопрропилата аммония по реакции Тищенко получают диолефин, который после эпоксидирования надуксусной кислотой образует циклоалифатические диэпоксиды, содержащие ацетальные или сложноэфирные группы типа:



Циклоалифатические соединения – вязкие жидкости, которые могут быть использованы для растворения олигомеров на основе дифенилолпропана или в качестве активных разбавителей. Отверждение ангидридами проводят при нагревании до 170–210°C.

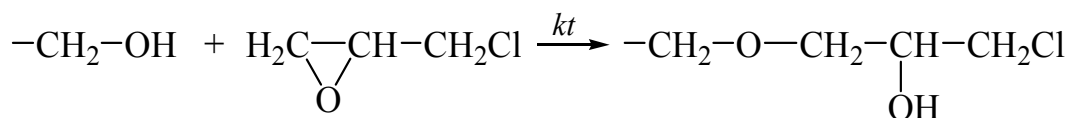
Недостатком циклоалифатических пленкообразующих является их повышенная хрупкость, которую устраняют путем модификации каучуками.

6.4 Алифатические эпоксидные олигомеры

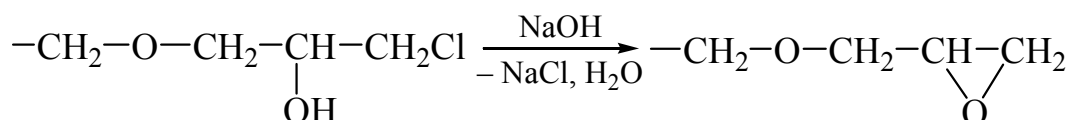
Алифатические эпоксидные олигомеры представляют собой глицидиловые эфиры гликолей и многоатомных спиртов.

Сырьем служат этиленгликоль, ди- и триэтиленгликоль, глицерин, триэтаноламин, эпихлоргидрин.

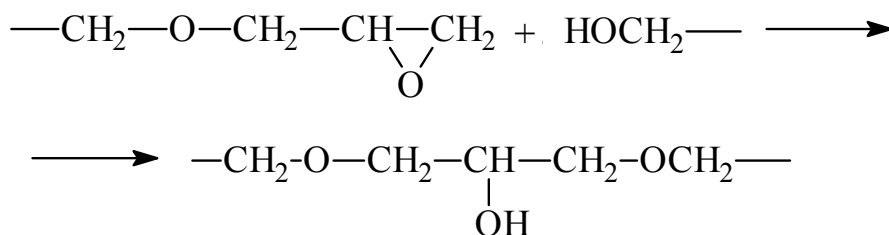
При получении этих олигомеров на первой стадии образуются хлоргидриновые эфиры:



На второй стадии происходит дегидрохлорирование с образованием эпоксидной группы:



Эта группа с одинаковой скоростью может взаимодействовать как с исходным спиртом, так и с гидроксильной группой хлоргидринового эфира, приводя к образованию разветвленного олигомера с высоким содержанием неомыленного хлора:



Процесс проводят при шестикратном избытке эпихлоргидрина по отношению к фенольной гидроксильной группе в присутствии твердого едкого натра или его 20–40%-ного водного раствора для предотвращения протекания побочных реакций, вызванных наличием воды в реакционной системе.

Свойства полиэпоксидов определяются строением фенолоформальдегидных олигомеров.

Недостатком таких пленкообразующих является их хрупкость, обусловленная высокой степенью структурирования материала.

6.6 Лакокрасочные материалы на основе эпоксидных олигомеров

На основе эпоксидных олигомеров и применяемых отвердителей создано большое количество лакокрасочных материалов различного назначения. Эти материалы классифицируют:

- 1) по типу эпоксидного связующего и отвердителя;
- 2) температурным условиям отверждения;
- 3) признаку преимущественного назначения материала;
- 4) виду дисперсионной среды.

В зависимости от температурных условий отверждения различают материалы холодного и горячего отверждения. К первым относятся эпоксидные композиции, отверждаемые алифатическими полиаминами, кислотами и основаниями Льюиса, изоцианатами, а также эпоксиэфирами. Ко вторым – композиции, отверждаемые ангидридами, феноло-, карбамидо- и меламиноформальдегидными олигомерами и др.

Лакокрасочные материалы на основе эпоксидных олигомеров используют для получения ответственных покрытий различного назначения – химически стойких, водостойких, электроизоляционных и теплостойких покрытий. Их характеризует высокая адгезия к металлическим и неметаллическим поверхностям, стойкость к действию воды, щелочей, кислот, ионизирующих излучений, малая пористость, незначительная влагопоглощаемость и высокие диэлектрические показатели.

Наиболее применяемы растворы эпоксидных олигомеров в органических растворителях. Растворители – простые эфиры

гликолей (этилцеллозольв), ароматические углеводороды, кетоны, спирты. Выбор органических растворителей специфичен для каждой конкретной системы эпоксидный олигомер – отвердитель. Например, эпоксидно-аминные системы растворяют, как правило, в смеси растворителей из спиртов (*n*-бутиловый, диэтановый), кетонов (ацетон, метилизобутилкетон, метилэтилкетон, циклогексанон), ароматических углеводородов (толуол, ксилол) и целлозольвов. Растворители для эпоксидно-изоцианатных композиций не должны содержать спиртов. Эти композиции растворяют чаще всего в кетонах. Эпоксифиры растворяют в ксилоле и уайт-спирите.

К новым материалам на основе эпоксидных олигомеров относятся порошки, системы без растворителей, а также водоразбавляемые и водно-дисперсионные материалы.

Порошковые материалы – это одноупаковочные системы, отверждаемые при повышенных температурах (150–220°C). Покрытия из них обладают высокой адгезией, термостойкостью до 200°C, химической стойкостью, хорошими декоративными свойствами.

В состав эпоксидной порошковой композиции входят эпоксидный олигомер, отвердитель, пигменты, наполнители, поверхностно-активные вещества, тиксотропные добавки и др. Такие смеси должны обладать высокой жизнеспособностью и не агломерироваться при хранении, но достаточно быстро отверждаться при 150–200°C. Эти специфические характеристики системы обуславливают определенные требования к подбору компонентов. В качестве эпоксидного пленкообразующего чаще всего используют эпоксидные диановые олигомеры с молекулярной массой 1400–2500 и температурой размягчения 75–90°C. Для обеспечения высокой жизнеспособности отвердитель должен быть инертным по отношению к эпоксидному олигомеру при комнатной температуре и иметь высокую реакционную способность при температуре пленкообразования. Он может быть твердым или жидким.

Наиболее широко применяется в качестве отвердителя дициандиамида. Его реакционная способность низка до 100–130°C, поэтому порошковые системы в его присутствии стабильны при хранении. При 200°C отверждение происходит за 30 мин. Но при такой температуре покрытия темнеют. Для снижения температуры отверждения используют ускорители, в том числе третичные амины.

Недостаток дициандиамида заключается в том, что его трудно растворить или равномерно диспергировать в эпоксидных олигомерах.

Более высокой реакционной способностью, чем дициандиамида, обладает комплекс трифторида бора с амином, например с бензиламином $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Его температура распада составляет 110°C . Процесс отверждения протекает при 150°C . Порошковые системы с этим отвердителем стабильны при хранении.

Из ароматических аминов чаще используют 4,4'-диаминодифенилметан. Покрытия, отвержденные диаминодифенилметаном, отличаются прекрасной химической и механической стойкостью. Но стабильность порошковых систем очень низкая. Это объясняется высокой активностью аминных отвердителей.

Для отверждения порошковых эпоксидных систем применяют также ароматические ангидриды и их аддукты с гликолями. Отверждение таких покрытий проводят при $200\text{--}230^\circ\text{C}$.

Эпоксидные порошковые краски готовят методами сплавления и сухого смешения. Выбор метода определяется молекулярной массой олигомера и типом отвердителя. Сплавление применяют при использовании эпоксидных олигомеров с высокой молекулярной массой и отвердителей с низкой реакционной способностью. При этом все компоненты плавятся и перемешиваются при температуре более низкой, чем температура, при которой проводят отверждение. Метод сухого смешения используется для высокореакционноспособных отвердителей (ангидриды карбоновых кислот, ароматические амины). При этом эпоксидный олигомер плавится и перемешивается со всеми компонентами, кроме отвердителя. Расплав охлаждается, измельчается и затем перемешивается на холоде с отвердителем.

Порошковые эпоксидные материалы применяются для защиты химического оборудования, различной радио- и электротехнической аппаратуры, трубопроводов и т. д.

Эпоксидные лакокрасочные материалы без растворителей используют в основном для получения защитных покрытий, отверждаемых без нагревания. Эти системы обладают повышенной скоростью отверждения по сравнению с системами растворного типа. С ними можно работать в закрытых помещениях и получать непористые однослойные покрытия с толщиной до 200 мкм, что обуславливает эффективную защиту металла от коррозии.

Критериями выбора компонентов эпоксидных систем без растворителей являются низкая вязкость и высокая реакционная способность как эпоксидного пленкообразующего, так и отвердителя. Для этого применяют низкомолекулярные диановые эпоксидные олигомеры с низкой вязкостью. Для понижения вязкости иногда диановые эпоксиды комбинируют с алифатическими эпоксидными олигомерами, полученными из двухатомных спиртов. Но введение алифатических олигомеров приводит к уменьшению водостойкости покрытий.

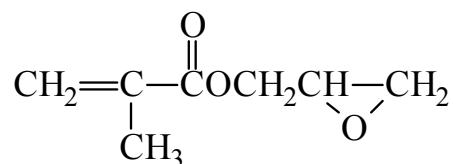
Можно использовать также смесь эпоксидно-диановых и эпоксидно-новолачных олигомеров (их количество не должно превышать 5–15% для предотвращения хрупкости покрытий). Такие композиции очень реакционноспособны и образуют покрытия с высокой химической стойкостью.

Для отверждения эпоксидных систем без растворителей применяют обычно низковязкие аминные отвердители, работающие в области невысоких температур. К таким отвердителям относятся алифатические полиамины и олигоамидамины. Твердые отвердители можно использовать в том случае, если они образуют жидкие эвтектические смеси с другими компонентами, например ускорителями отверждения. Твердый отвердитель с высокой реакционной способностью можно вводить также в виде тонкодисперсного порошка вместе с наполнителями или пигментами. Например, раствор ароматического амина 4,4'-диаминодифенилметана в феноле или гликолях используют в системах без растворителей при низких температурах отверждения вплоть до 0°C.

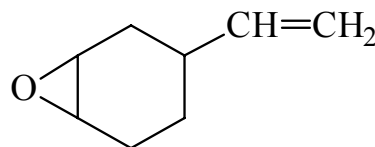
Для снижения вязкости эпоксидных систем без летучих растворителей в их состав вводят реакционноспособные растворители – монофункциональные эпоксидные мономеры с высокой температурой кипения, например:



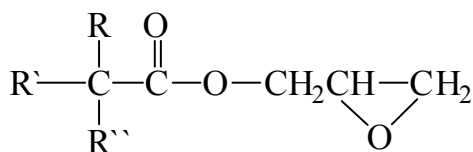
глицидилметакрилат



монооксид винилциклогексена

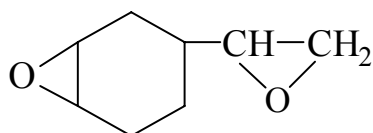


глицидиловые эфиры α -разветвленных жирных кислот

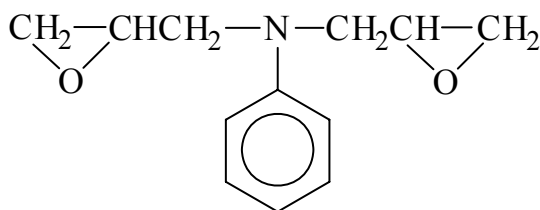


Эти монофункциональные эпоксидные мономеры значительно уменьшают вязкость системы. Но такие соединения нельзя вводить в большом количестве, поскольку они являются агентами, обрывающими цепь, понижают функциональность системы и частоту сшивки.

Указанных недостатков лишены низковязкие бифункциональные эпоксидные олигомеры и мономеры. К низковязким эпоксидным олигомерам относятся продукты эпоксидирования алифатических спиртов, которые уже были рассмотрены ранее. Примером низковязких мономерных диэпоксидов может служить диоксид винилциклогексена



и диглицидиланилин



Эпоксидные системы без растворителей используются в условиях их жесткой эксплуатации: в судостроении для покрытий подводных частей судов, подводных лодок и гидросооружений; в нефтеперерабатывающей, нефтедобывающей и химической промышленности для защиты оборудования, металлических кон-

струкций, стальных и бетонных резервуаров, труб и магистральных трубопроводов; в пищевой промышленности; в автомобилестроении и авиации.

Водоразбавляемые материалы в настоящее время готовят на основе водоразбавляемых эпоксиэфиров. Их отверждение происходит за счет окислительной полимеризации по двойным связям жирнокислотных остатков в присутствии сиккативов. Отверждение проводят обычно при повышенных температурах (130°C). Такие материалы применяют в качестве грунтов различного назначения.

Водно-дисперсионные материалы получают путем эмульгирования раствора эпоксидного олигомера в воде. Для создания дисперсионных материалов используют органорастворимые эпоксиэфиры или диановые олигомеры с молекулярной массой до 1000. При приготовлении дисперсий диановых олигомеров раствор олигомера и полиаминного отвердителя (чаще олигоамидоamina) в виде уксуснокислой соли диспергируют в воде. Получение таких дисперсий возможно в отсутствие эмульгаторов, и потому они называются самоэмульгирующимися. Отверждение покрытий на основе данных дисперсий может происходить как при комнатной, так и при повышенной температуре. Их жизнеспособность составляет до 12 ч.

Дисперсии эпоксиэфиров готовят эмульгированием их ксилольных растворов в воде в присутствии эмульгаторов (соли жирных кислот растительных масел или карбоксиметилцеллюлозы). Их отверждают в присутствии сиккативов. Материалы на основе таких дисперсий образуют покрытия с хорошей адгезией и высокой твердостью. Они используются для грунтования металлов и внутренней отделки жилых помещений. Следует отметить, что покрытия на основе самоэмульгирующихся дисперсий характеризуются лучшей водостойкостью из-за отсутствия в них эмульгаторов. По своим свойствам они не уступают покрытиям, формируемым из растворных эпоксидно-полиамидных систем.

Глава 7

ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ СМОЛЫ И ИХ ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ

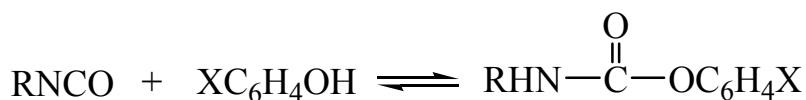
Соединения, содержащие изоцианатную группу $-N=C=O$, обладают высокой реакционной способностью по отношению друг к другу и к веществам, имеющим подвижный атом водорода. Пленкообразующие системы с изоцианатными группами входят в состав многих полимерных композиций, применяемых в лакокрасочной промышленности. Полимераналогичные превращения в полимерах по изоцианатным группам в общем подобны реакциям низкомолекулярных изоцианатов. В этой связи, прежде чем описывать превращения в системах пленкообразующих веществ, содержащих изоцианатные группы, происходящие в процессах образования покрытий, следует обратиться к общим закономерностям химических реакций мономерных изоцианатов.

7.1 Реакции изоцианатной группы

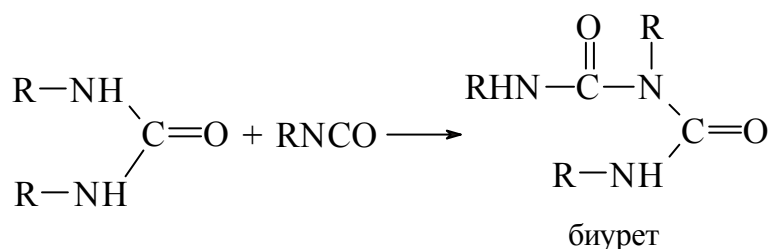
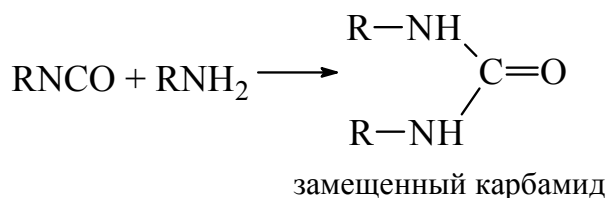
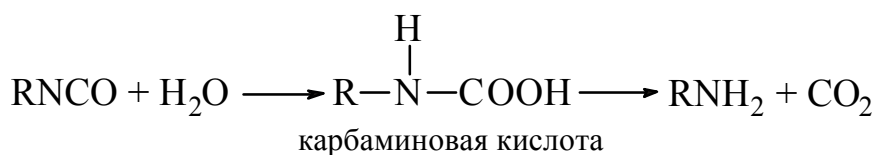
Наибольшее значение в процессах получения пленкообразующих и их отверждении имеют следующие реакции изоцианатов.

1. Реакция изоцианатов со спиртами приводит к образованию уретановой связи. Она лежит в основе как процессов получения полиизоцианатов, так и процессов пленкообразования. Легко протекает при $20-30^{\circ}\text{C}$ (особенно в присутствии катализаторов). Это очень важно для получения лакокрасочных материалов естественной сушки. Первичные спирты активнее вторичных в реакциях уретанообразования; еще медленнее реагируют третичные спирты.

2. Реакция изоцианатов с фенолами. Фенолы гораздо медленнее реагируют с изоцианатами, чем алифатические спирты. Это объясняется их большей кислотностью (pK_a фенола – 9,99, pK_a алифатических спиртов – 16–18):

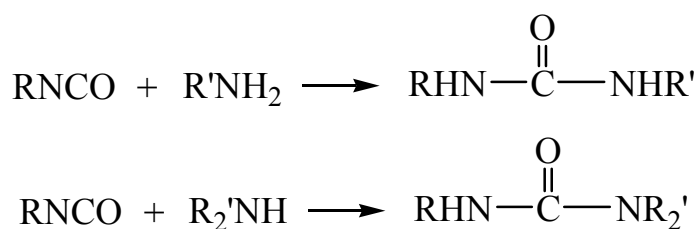


3. Реакция изоцианатов с водой положена в основу процесса получения полиизоцианатов биуретовой структуры, а также процесса отверждения некоторых полиуретановых композиций. Гидролиз изоцианатов – это многостадийный процесс. На первой стадии происходит нуклеофильное присоединение молекулы воды к группе NCO с образованием карбаминовой кислоты, быстро распадающейся на CO_2 и первичный амин. Последний затем присоединяется к другой молекуле изоцианата с образованием замещенного карбамида, который, в свою очередь, может взаимодействовать с NCO-группами:



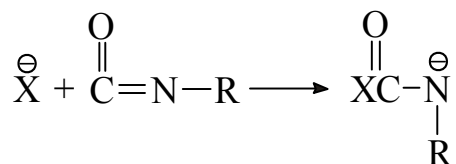
Скорость гидролиза лимитируется скоростью первой стадии образования карбаминовой кислоты и ускоряется обычными катализаторами реакций нуклеофильного присоединения к изоцианатной группе.

4. Реакция изоцианатов с аминами протекает с образованием замещенного карбамида:



С алифатическими аминами реакция быстро протекает при 0–25°C без катализатора. Ароматические амины реагируют аналогичным образом, хотя и с меньшей скоростью.

5. Полимеризация изоцианатов легко протекает по анионному механизму под действием третичных аминов, алколюлятов и карбоксилатов щелочных металлов и т. д. Иницируется взаимодействием соответствующего катализатора и мономера с образованием активного центра – аза-аниона:



Рост цепи – это последовательное присоединение молекул мономера к активному центру. В зависимости от условий проведения реакции и типа инициатора образуются различные продукты. Если цепь обрывается с потерей группы на стадии присоединения двух молекул мономера, то образуются циклические димеры (1). Если присоединяется третья молекула изоцианата, то образуется циклический тример (2). Если обрыв цепи происходит относительно редко, то образуется линейный полимер структуры N-замещенного полиамида (3).

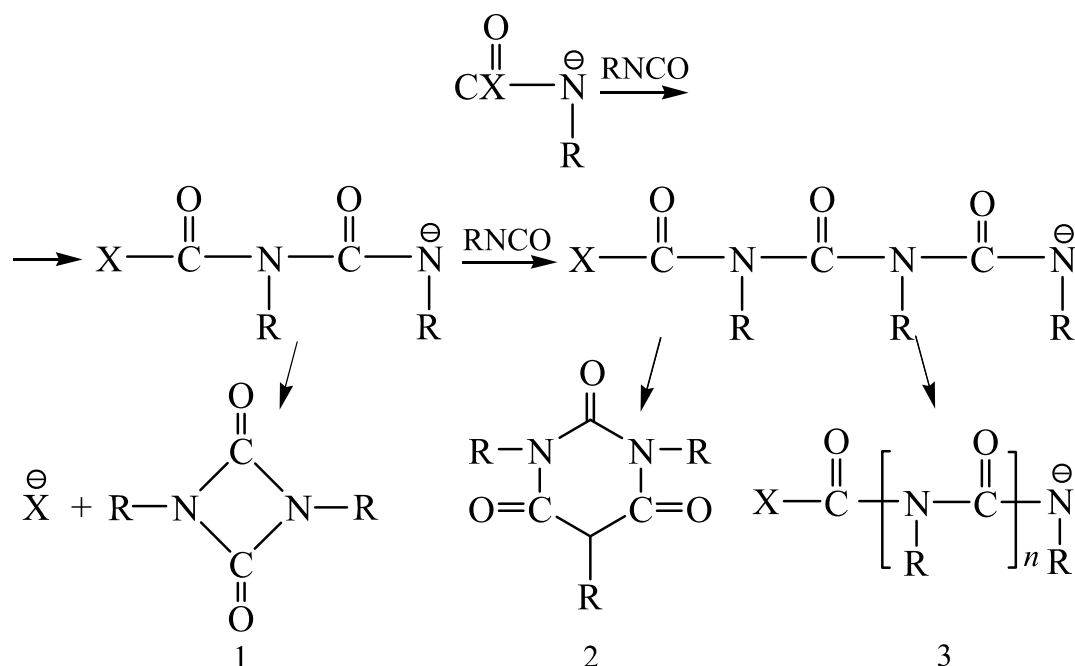
Практическое применение в лакокрасочной промышленности находят тримеры диизоцианатов изоциануратной структуры (2). Это обусловлено:

- возможностью получения на их основе полифункциональных изоцианатов;
- высокой термостойкостью изоциануратного цикла.

Так, уретановое звено полимера рвется уже при 150–200°C, в то время как термическая деструкция изоцианурата начинается при 300°C.

Лакокрасочные композиции на основе изоцианатов классифицируют на две группы: однокомпонентные и двухкомпонентные.

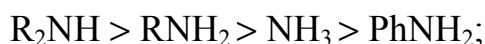
Кроме того, изоцианаты входят в состав многих лакокрасочных материалов в качестве модифицирующей добавки.



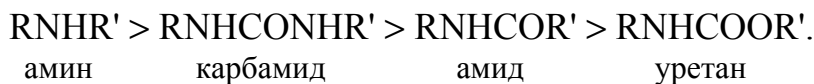
В зависимости от реакционной способности по отношению к изоцианатной группе вещества, наиболее широко применяемые в лакокрасочной промышленности, располагают в следующей последовательности:

первичные амины > первичные спирты > вода >
 > мочевины > вторичные и третичные спирты > уретаны >
 > карбоновые кислоты > амиды карбоновых кислот;

в ряду аминов:



в ряду других азотсодержащих соединений:



Энергия активации взаимодействия нуклеофилов с изоцианатами, как правило, невысока (не превышает 21–42 кДж/моль).

Химическое строение изоцианата оказывает существенное влияние на его активность, а заместители, повышающие положительный заряд на углероде группы $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, облегчающие ее взаимодействие с нуклеофильными реагентами, ускоряют реакцию. Скорость реакции определяется как электронными, так и

стерическими факторами. Введение электроноакцепторных заместителей в бензольное ядро арилизоцианатов увеличивает долю положительного заряда на атоме углерода изоцианатной группы, облегчая атаку этого атома нуклеофилом и увеличивая тем самым скорость реакции. Так, введение второй NCO-группы в параположение увеличивает реакционную способность первой NCO-группы в 5 раз, а нитрогруппы – в 41 раз. Ароматические изоцианаты более активны, чем алифатические.

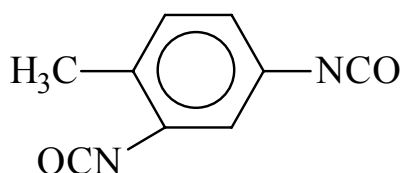
Влияние различных заместителей на скорость реакции изоцианатов со спиртами в присутствии каталитических количеств триэтиламина приведено в табл. 7.1.

Таблица 7.1

**Влияние различных заместителей
на скорость реакции изоцианатов со спиртами**

Заместитель	Константа реакционной способности	Относительная реакционная способность
Циклогексил	2,1	1
<i>n</i> -Метоксифенил	990	471
<i>n</i> -Метилфенил	1 230	590
Фенил	2 260	1 762
<i>n</i> -Нитрофенил	300 000	145 000

Помимо электронных эффектов заместителей важную роль играют стерические факторы. Реакции ароматических изоцианатов тормозятся заместителями, находящимися в ортоположении, алифатических – разветвленными заместителями, расположенными вблизи реакционного центра. Так, введение CH₃-группы в ортоположение в фенилизоцианат вызывает уменьшение скорости в 25 раз, а в параположение – только в 2 раза. В 2,4-толуилеидиизоцианате



широко применяемом для получения полиуретанов, NCO-группы в положении 4 в 3–7 раз (в зависимости от условий реакции) активнее NCO-группы в положении 2 из-за находящейся в ортоположении CH₃-группы.

Относительная реакционная способность изоцианатной группы 2,4-толуилеидиизоцианата в параположении в 7–8 раз выше,

чем изоцианатной группы в ортоположении. Это обстоятельство учитывается при разработке рецептур лакокрасочных материалов. Различие в реакционной способности двух изоцианатных групп проявляется в еще большей степени при взаимодействии спиртов с диизоцианатами 4,4'-диизоцианатгексагидро-бисфенола и 3,5-диэтил-4,4'-диизоцианатдифенилметана. Для последнего соединения скорость 50%-ного превращения изоцианатной группы в положении 4' в 49 раз больше, чем в положении 4. Более низкая реакционная способность второй изоцианатной группы в этом примере, вероятно, обусловлена стерическими препятствиями, создаваемыми двумя соседними этильными группами молекулы.

Сравнение констант скорости реакций $k \cdot 10^4$ (л · моль⁻¹ · с⁻¹) отдельных диизоцианатов с некоторыми соединениями, содержащими активный атом водорода, при 100°C приведены в табл. 7.2.

Таблица 7.2

**Константы скорости реакций
отдельных диизоцианатов с некоторыми соединениями**

Изоцианат	Полиэтиленадипинат	Дифенилмочевина	3,3'-Дихлорбензидин	<i>n</i> -Фенилендибутилуретан	Вода
<i>n</i> -Фенилендиизоцианат	36	13,0	17,0	1,8	7,8
2-Хлор-1,4-фенилендиизоцианат	38	12,0	23,0	–	3,6
2,4-Толуилендиизоцианат	21	2,2		0,7	
2,6-Толуилендиизоцианат	7,4	6,3	6,9	–	4,2
Гексаметилендиизоцианат	8,3	1,1	2,4	2–10 ⁻⁵	0,5

Здесь важно подчеркнуть, что при взаимодействии с водой 2,4-толуилендиизоцианат реагирует гораздо быстрее, чем 2,6-толуилендиизоцианат, а при взаимодействии с дифенилмочевинной, наоборот, 2,6-изомер является более реакционноспособным, чем 2,4-изомер.

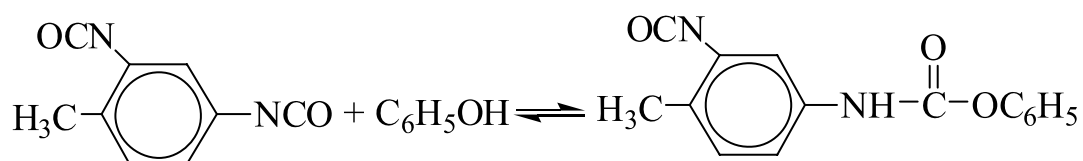
На скорость реакции и стабильность образующихся продуктов оказывает влияние и строение реагента, содержащего подвижный атом водорода. Так, относительные скорости реакции изоцианатов с первичными, вторичными и третичными спиртами равны соответственно 1,0; 0,3 и 0,005. Различия в скорости этих реакций можно увеличить, варьируя параметры проведения процесса и используя подходящие катализаторы.

Высокая химическая активность изоцианатов часто не позволяет создать достаточно жизнеспособные лакокрасочные композиции. Придать жизнеспособность композиции можно, применяя вместо простых изоцианатов блокированные. Они сравнительно неактивны при комнатной температуре, но при повышенной температуре проявляют свойства, присущие изоцианатным группам. Для защиты (блокирования) изоцианатных групп используют фенолы и тиолы, третичные спирты, вторичные ароматические амины и 1,3-дикарбонильные соединения.

Например, при введении блокированных изоцианатов в растворы гидроксилсодержащих олигомеров получается материал, стабильный при комнатной температуре и отверждающийся при нагревании.

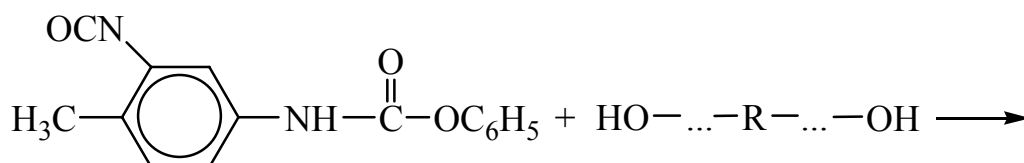
В процессе высокотемпературного ($>100^{\circ}\text{C}$) отверждения покрытия выделяется блокирующий агент, и изоцианат реагирует с гидроксилсодержащим олигомером с образованием уретановых связей. Температура «деблокирования» зависит от характера заместителя в изоцианате R и блокирующем агенте R'.

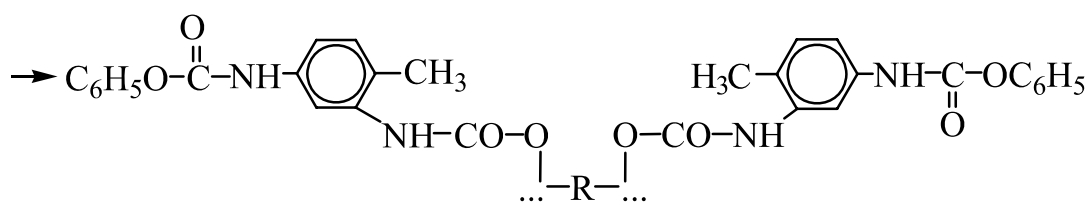
Блокированные ароматические изоцианаты ($R = \text{Ar}$) имеют температуру «деблокирования» ниже, чем у алифатических. В качестве блокированных изоцианатов используют преполимеры на основе сложных олигоэфиров и тримеры 2,4-толуилنديзоцианата, в которых изоцианатные группы блокированы фенолом. Исходное сырье для их получения – продукт взаимодействия 2,4-толуилنديзоцианата и фенола в мольном соотношении 1 : 1 – монофенилуретан:



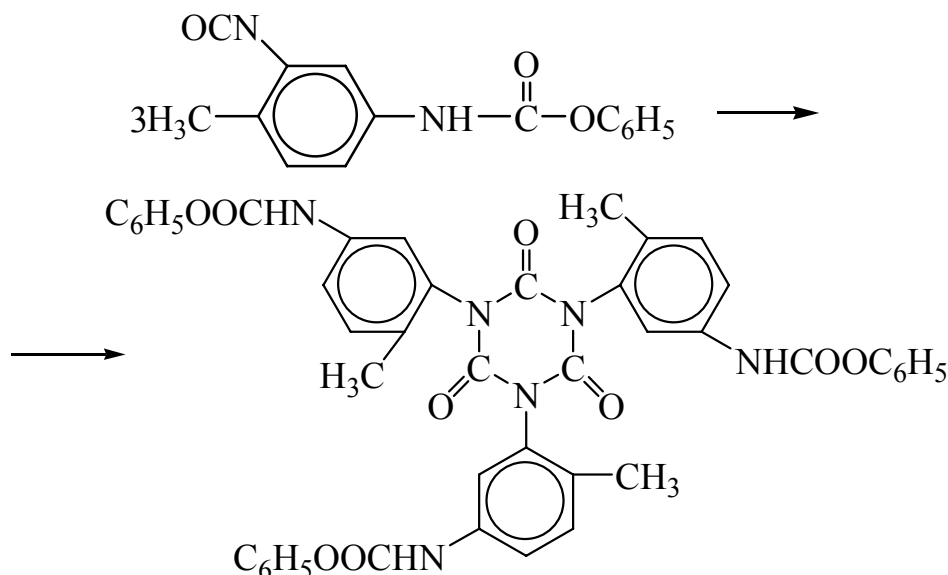
В этом продукте одна изоцианатная группа блокирована.

Образование блокированного преполимера или тримера толуилنديзоцианата происходит при участии свободной изоцианатной группы монофенилуретана:





или



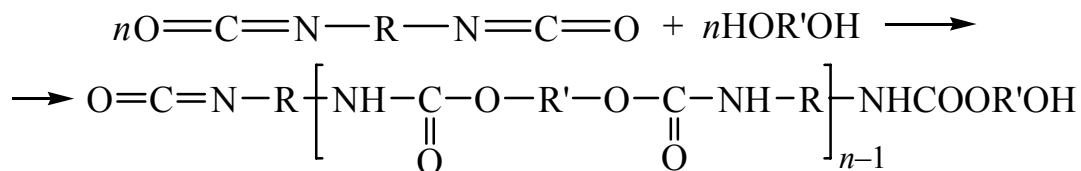
Полиуретановые лакокрасочные материалы на основе блокированных фенолом изоцианатов отверждаются при 150–180°C. Такие материалы используют в электротехнической промышленности (эмалирование проводов, пропитка обмоток электродвигателей и др.).

7.2 Пленкообразующие вещества с уретановыми фрагментами в цепях макромолекул

Многие реакции с изоцианатной группой легко протекают даже при комнатной температуре. В этой связи разработка полимерных систем, перспективных для применения в качестве пленкообразующих полиуретанового типа для лакокрасочных материалов, представляет большой теоретический и практический интерес.

Полиуретаны – это гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи повторяющиеся группы –NH–CO–O–. Их получают взаимодействием полиатомных спиртов с полиизоцианатами.

В простейшем виде структуру линейного полиуретана на основе бифункциональных мономеров можно представить следующим образом:

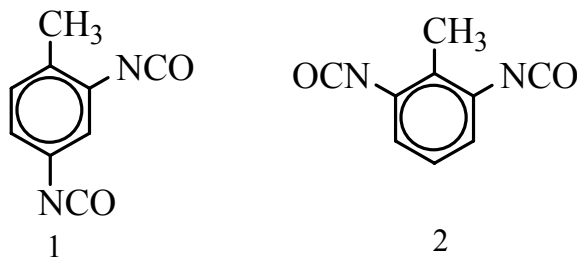


При использовании мономеров с более высокой функциональностью образуются разветвленные (или сшитые) полиуретаны.

Для получения полиуретановых покрытий в качестве пленкообразующего применяют, как правило, смесь исходных компонентов, т. е. полиизоцианатов и полиолов. Образование собственно полиуретана происходит лишь в процессе формирования покрытия. Такие пленкообразующие и составляют основу большинства лакокрасочных материалов, которые называют полиуретановыми. Этот термин в достаточной степени условный.

В качестве полиолов в полиуретановых пленкообразующих нашли применение гидроксилсодержащие сложные и простые олигоэфиры, касторовое масло и продукты его переэтерификации, эпоксидные и алкидные олигомеры и т. д. Изоцианатным компонентом служат мономерные диизоцианаты и продукты их превращения различной структуры, содержащие две или более изоцианатных групп, – так называемые полиизоцианаты.

Сырьевые ресурсы. Основным изоцианатным сырьем для синтеза полиуретановых пленкообразующих служат 2,4-толуилендиизоцианат (1) и его смесь с 2,6-изомером (2):



А также 1,6-гексаметилендиизоцианат



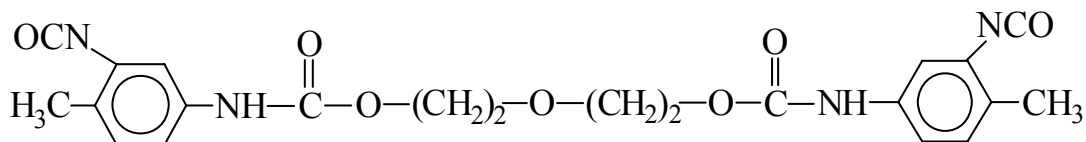
Сами эти мономеры имеют ограниченное применение непосредственно для получения полиуретановых покрытий из-за высо-

кой токсичности и летучести. В промышленности выпускают их производные – полиизоцианаты. Они обладают пониженной токсичностью за счет большей молекулярной массы.

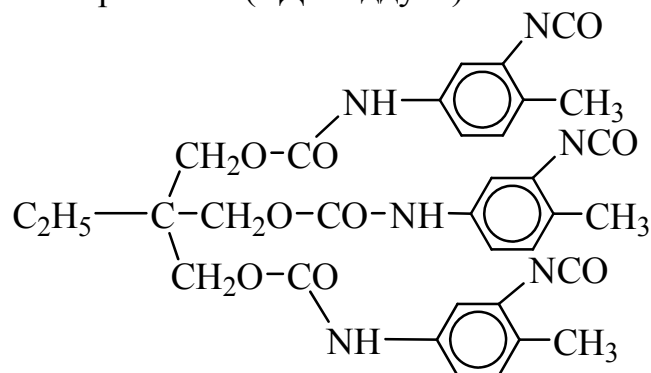
К полиизоцианатам относятся:

1) продукты взаимодействия 2,4-толуилендиизоцианата с многоатомными спиртами (так называемые аддукты):

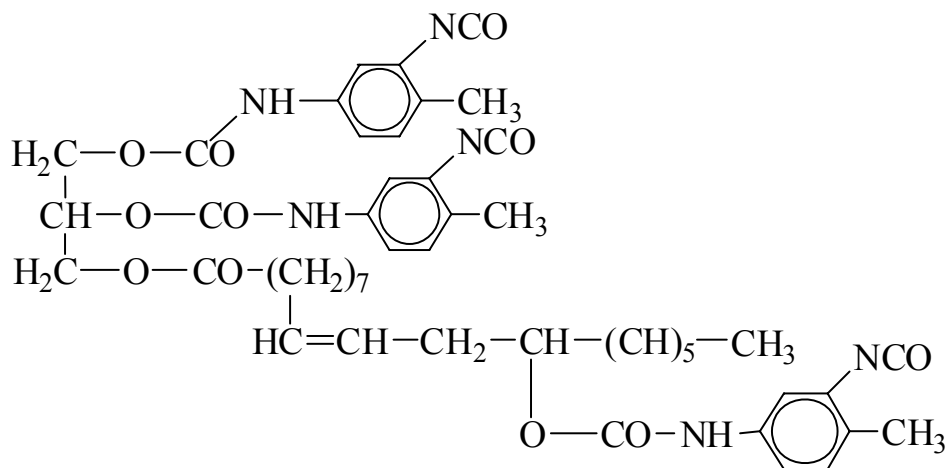
– с диэтиленгликолем (ДГУ):



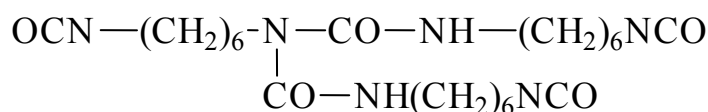
– триметилпропаном (ТДИ-аддукт):



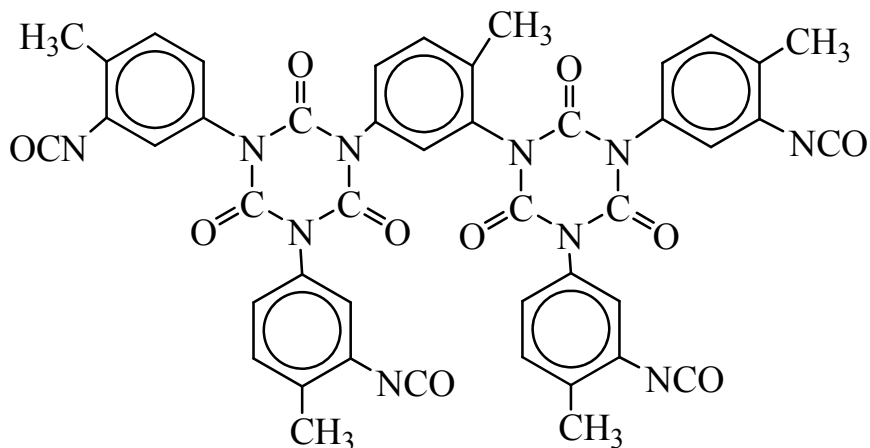
– продуктами алкоголиза касторового масла (преполимер КТ):



2) полиизоцианат-биурет – продукт взаимодействия 1,6-гексаметилендиизоцианата с водой:

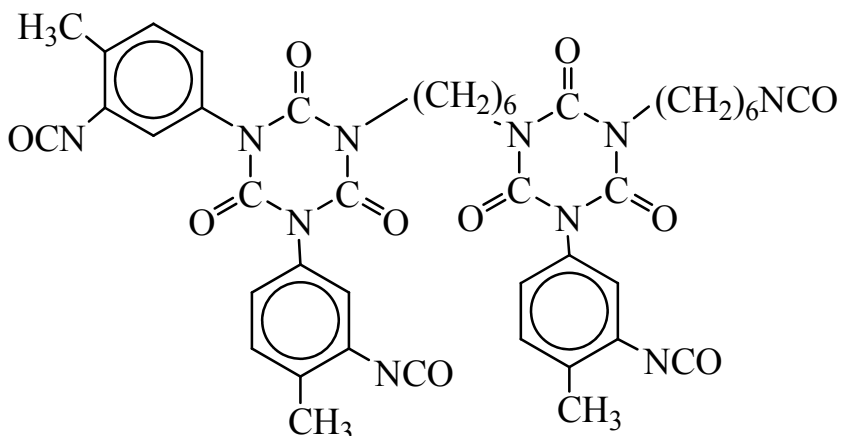


3) продукты олигоциклотримеризации изоцианатов по связи $N=C$ с получением полиизоциануратов:



ТДИ-изоцианат

4) продукт олигоциклосотримеризации 2,4-толуилеидиизоцианата и 1,6-гексаметилендиизоцианата (ТДИ/ГМИ-изоцианурат):

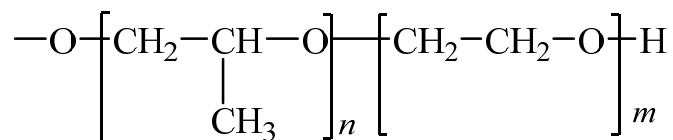


Гидроксилсодержащими компонентами для получения полиуретановых пленкообразующих служат простые и сложные олигоэфиры, эпоксидные, алкидные и другие олигомеры, содержащие свободные гидроксильные группы.

В качестве сложных олигоэфиров обычно используют разветвленные олигомеры с гидроксильными группами, например, на основе адипиновой и фталевой кислот, диэтиленгликоля и глицерина.

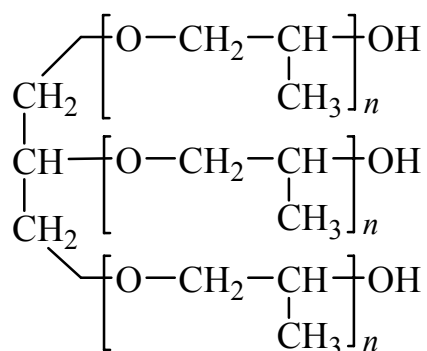
Простые олигоэфиры получают полимеризацией этиленоксида или пропиленоксида в присутствии полифункциональных спиртов и аминов. Обычно используют полимеры пропиленоксида, поскольку полиоксипропиленовая цепь обладает большей

гидрофобностью, чем полиоксиэтиленовая, или блоксополимеры пропиленоксида и этиленоксида с концевыми оксиэтильными группами:

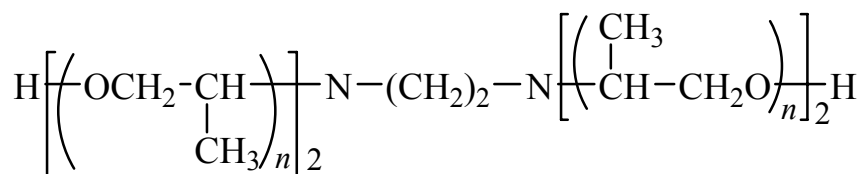


Полимеризацию алкиленоксидов чаще всего проводят в присутствии глицерина, триметилпропана и этилендиамина. Структуры образующихся полифункциональных гидроксилсодержащих олигомеров можно представить следующим образом:

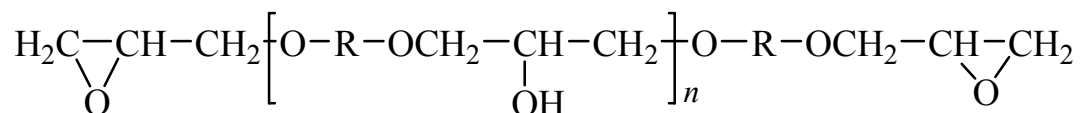
– полиоксипропилированный глицерин – олигомерный триол:



– полиоксипропилированный этилендиаминолигомерный тетраол:

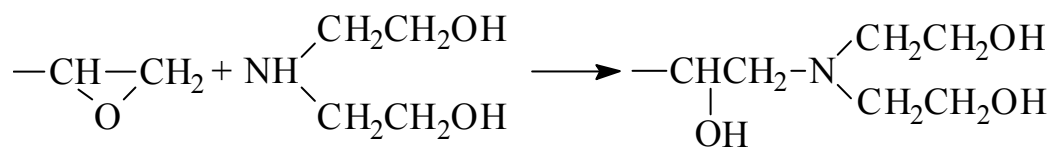


В качестве гидроксилсодержащих компонентов используют также диановые эпоксидные олигомеры с молекулярной массой более 1000, общей формулы:



где $n \geq 2$.

Иногда для полиуретановых материалов применяют и более низкомолекулярные эпоксидные олигомеры, обработанные для повышения содержания гидроксильных групп вторичными аминами, например диэтаноламином:



Используют и другие гидроксилсодержащие олигомеры и полимеры, например полиакрилаты с боковыми гидроксильными группами, частично омыленные сополимеры винилхлорида с винилацетатом и др.

7.3 Однокомпонентные системы

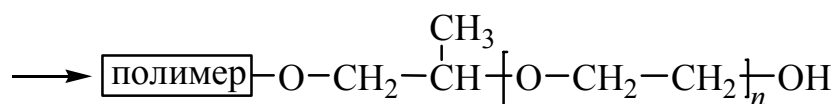
Однокомпонентными изоцианатными композициями являются уретановые масла, уретано-алкидные смолы, аддукты с концевыми изоцианатными группами, которые отверждаются под действием влаги, а также системы, содержащие реагент с блокированными изоцианатными группами.

Из композиций первого и второго типов покрытия образуются при комнатной температуре, в то время как для систем с блокированными изоцианатными группами необходимо повышение температуры.

Термин «уретановое масло» можно использовать в двух вариантах: для обозначения продукта реакции диизоцианата с содержащимися в природных маслах в небольших количествах моно- и диглицеридами, а также для описания полимера, который получается при взаимодействии моноглицерида и диизоцианата. Такой полимер напоминает алкидную смолу, в которой фталевый ангидрид заменен на диизоцианат, и поэтому для него применяется термин «уралкид».

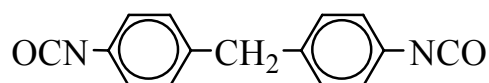
7.4 Двухкомпонентные системы

Применение двухкомпонентных полимерных систем позволяет устранить многие технические трудности, связанные с созданием рецептур покрытий на основе изоцианатов. На практике для получе-



Известны полиоксиалкиленгликоли, отличающиеся размерами полиоксипропиленовых и полиоксиэтиленовых блоков.

Изоцианатный форполимер применяют для уменьшения токсичности, связанной с летучестью низкомолекулярных мономерных изоцианатов, но можно использовать и малолетучие мономерные диизоцианаты, например дифенилметан-4,4'-диизоцианат:



Необходимо отметить, что свободные изоцианатные группы присутствуют даже в отвержденных полиуретановых покрытиях, из-за этого необходимо соблюдать меры предосторожности при проведении операций, связанных с образованием пыли, например резки или шлифовки.

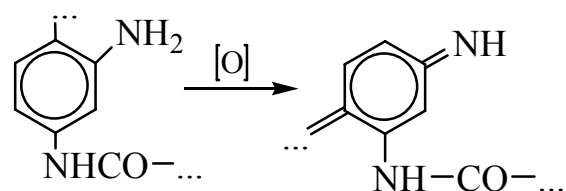
В процессе каталитического отверждения двухкомпонентных систем на основе изоцианатов имеют место взаимодействия изоцианатных групп с влагой воздуха или с гидроксильными группами, которые входят в состав самого «катализатора». Реакцию изоцианатных групп с гидроксильными группами, а также самоконденсацию изоцианатных групп с образованием аллофанатов и тримеров активируют обычные катализаторы аутоокисления, например нафтенаты свинца или кобальта.

Системы, отверждение которых обусловлено взаимодействием изоцианатных и гидроксильных групп, пригодны для создания рецептур лакокрасочных материалов с высоким сухим остатком. В результате тщательного подбора компонентов можно получить составы, не содержащие растворителей. При составлении рецептур таких материалов важно, чтобы исходные компоненты не держали воды; это особенно относится к эмалям (пигментированным лакокрасочным материалам), поскольку большинство пигментов имеют в своем составе адсорбированную на поверхности воду. Следует также применять осушенные растворители, чтобы предотвратить выделение двуокиси углерода в процессе образования покрытия.

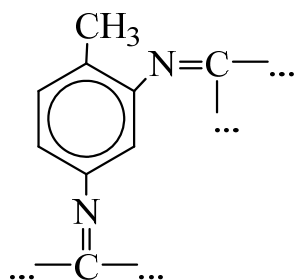
Эффективный способ обезвоживания пигментов состоит в их перетире в присутствии изоцианатного форполимера. При этом

поглощение воды происходит в результате ее реакции с частью свободных изоцианатных групп. Хорошими водопоглощающими веществами являются молекулярные сита, представляющие собой силикаты алюминия, в структуре которых имеются длинные трубчатые каналы. Кроме того, молекулярные сита могут повышать стабильность полиуретановых лакокрасочных материалов, регулируя скорость поступления в зону реакции отверждающих агентов или катализаторов, предварительно сорбированных на сите. Высвобождение этих веществ осуществляется вытеснением их из молекулярного сита при нагревании или в результате избирательной адсорбции влаги из воздуха.

Один из недостатков полиуретановых покрытий – их пожелтение, причем для однокомпонентных составов это окрашивание более заметно, чем для двухкомпонентных. Появление желтой окраски приписывают наличию в покрытии свободных аминогрупп, при окислении которых образуются структуры хиноидного типа:

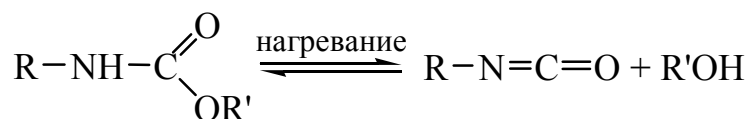


Это согласуется с представлением о том, что в покрытиях, полученных на основе однокомпонентных лакокрасочных материалов, отвержденных влагой воздуха, количество аминогрупп больше, а следовательно, для них характерно и более интенсивное окрашивание. Окрашивание усиливается при повышенных температурах; это объясняется диссоциацией уретановых связей с образованием свободного толуилдиизоцианата, при окислении которого формируются структуры следующего типа:



а также другие окрашенные продукты окисления.

Пожелтение можно значительно уменьшить путем применения N-замещенных полиуретанов, поскольку подвижный атом водорода карбаматной группы способствует процессу диссоциации:



Окрашивание уменьшается также при использовании алифатических или других изоцианатов, в которых изоцианатная группа не присоединена непосредственно к ароматическому кольцу. Предотвратить окрашивание помогает добавление стабилизаторов, например антиоксидантов или фотостабилизаторов.

7.5 Способы модификации уретансодержащих смол

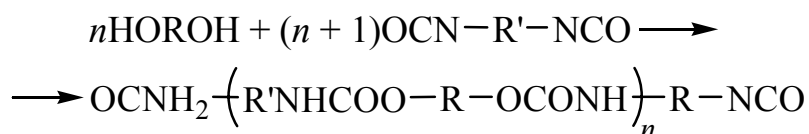
Уретано-алкидные смолы получают по способу, аналогичному моноглицеридному процессу синтеза алкидных смол (с предварительным проведением алкоголиза триглицеридов), но по возможности исключая применение катализаторов алкоголиза, которые могут одновременно активировать образование уретанов. В качестве катализаторов алкоголиза в таком случае используют оксид кальция и гидроксид натрия, которые можно нейтрализовать перед введением диизоцианата. Из полифункциональных изоцианатов чаще всего применяется толуилендиизоцианат, который обычно добавляют к охлажденной «многоглицеридной» смеси. После окончания начальной стадии процесса для завершения реакции образования полиуретана смесь можно нагреть, например, до 80°C, а также добавить катализатор. Обычно процесс ведут при небольшом избытке гидроксильных групп, из-за чего конечный продукт реакции не содержит свободных изоцианатных групп. Пленкообразование уралкидных смол происходит в результате аутоокислительной полимеризации, как и в случае обычных алкидных смол.

По сравнению с алкидными смолами такой же жирности уретано-алкидные смолы образуют более твердые, прочные и эластичные покрытия, чем обычные алкидные смолы. Их использу-

ют в качестве лаков для полов, грунтовок по металлу и других покрытий.

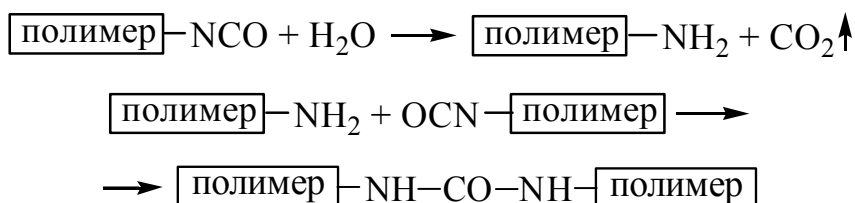
Все способы модификации алкидных смол можно с успехом применять и для уретано-алкидных систем; влияние такой модификации положительно сказывается на свойствах получаемых покрытий. Полимерные системы, в которых используются фталевый ангидрид и диизоцианат, обладают улучшенными смачивающими свойствами и растворимостью, уменьшенной склонностью к тиксотропии.

Изоцианатные форполимеры получают при взаимодействии диизоцианата (обычно толуилنديизоцианата) с многоатомным спиртом при избытке диизоцианата. В качестве гидроксилсодержащих соединений чаще используют полиоксиалкиленгликоли, полиэфирные и касторовое масло. Следовательно, в составе полимерных цепей изоцианатных аддуктов могут содержаться простые эфирные, сложноэфирные и уретановые связи:



Гидроксилсодержащий компонент может иметь функциональность больше двух, благодаря этому образованный форполимер будет потенциально способным к образованию трехмерных структур.

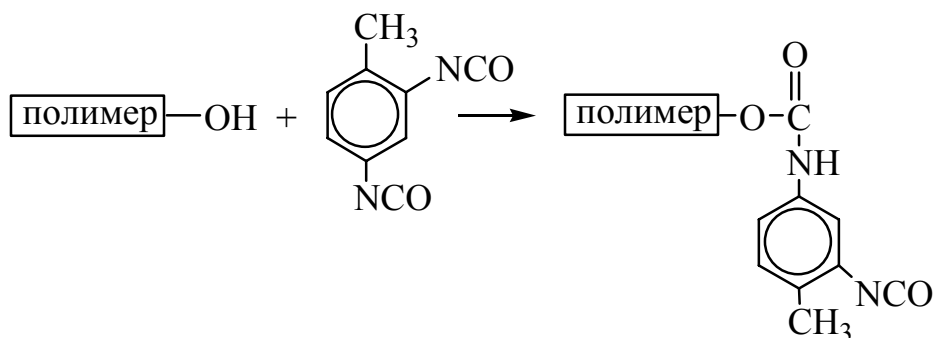
При нанесении форполимера на окрашиваемую поверхность часть диизоцианатных групп реагирует с влагой, находящейся в воздухе или на покрываемой поверхности. При этом образуются аминогруппы и выделяется диоксид углерода. Реакция аминов с изоцианатами протекает с большой скоростью, и поэтому аминогруппы легко превращаются в карбамидные поперечные связи в результате взаимодействия с оставшимися свободными изоцианатными группами, а выделяющийся диоксид углерода диффундирует из пленки в окружающую среду:



7.6 Химическая модификация пленкообразующих изоцианатов

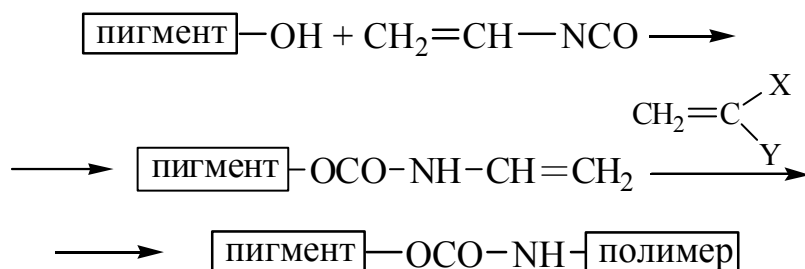
Изоцианаты применяются не только в композициях, где они являются основным пленкообразующим, но и в ряде других случаев. Моно- и бифункциональные изоцианаты были испытаны в качестве модификаторов других полимеров. Так, например, в лакокрасочных составах, высыхание которых происходит в результате свободнорадикальных реакций (ненасыщенные полиэфирные и алкидные смолы), присутствие гидроксильных групп замедляет реакцию пленкообразования; введение монофункциональных изоцианатов, которые реагируют с гидроксильными группами с образованием уретановых групп, позволяет уменьшить гидроксильное число и повысить скорость сушки подобных полимерных систем.

При добавлении избытка диизоцианата можно получить наряду с полимером без гидроксильных групп полимер со свободными изоцианатными группами, которые способствуют повышению адгезии покрытия ко многим окрашиваемым поверхностям:

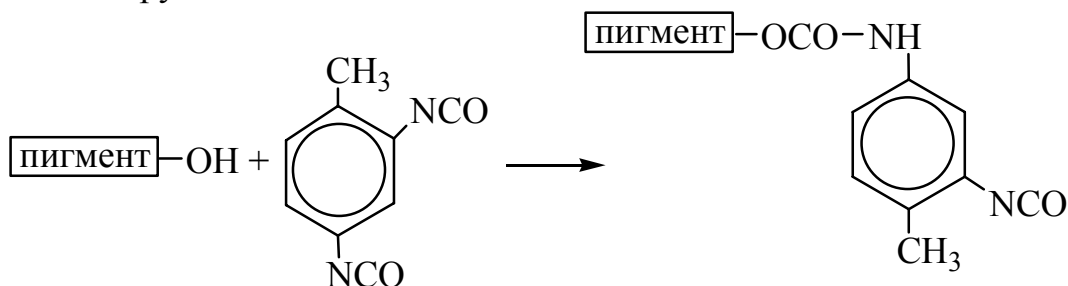


Увеличение адгезии, по-видимому, является результатом взаимодействия изоцианатных групп с гидроксильными группами окрашиваемой поверхности. Полимеры со свободными изоцианатными группами используют в качестве пленкообразующего в грунтовках, предназначенных под полиуретановые материалы, поскольку это способствует достижению хорошей межслойной адгезии. На поверхности частиц многих пигментов и наполнителей содержатся свободные гидроксильные группы, которые в определенных условиях могут реагировать с изоцианатом. В результате такой обработки гидрофильный характер поверхности пигмента меняется на лиофильный (гидрофобный), вследствие чего улучшается смачиваемость и облегчается диспергируемость пигмента в

органических связующих. При подобной же модификации ненасыщенными изоцианатами, например винил- или аллилпроизводными, на поверхности пигмента появляются двойные связи, которые могут быть использованы в процессе отверждения композиции; в результате этого пигмент химически связывается с полимером:



С другой стороны, при избытке диизоцианата можно получить пигмент, на поверхности которого находятся свободные изоцианатные группы:

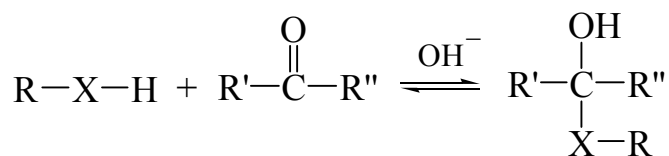


Последние можно связать с полимерными системами, содержащими свободные гидроксильные группы.

Глава 8

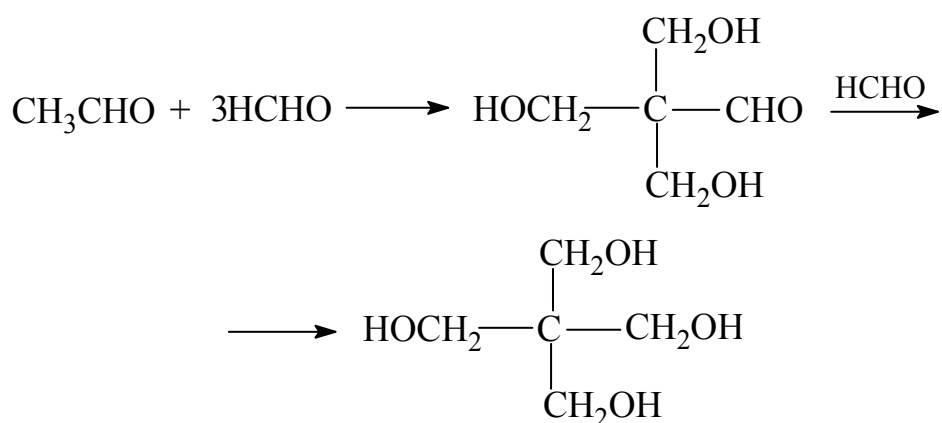
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ АМИДО-, АМИНО- И ФЕНОЛО- ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ

Химические соединения с активными атомами водорода в молекулах (альдегиды, кетоны, ароматические углеводороды, амины, амиды, фенолы) взаимодействуют с альдегидами и кетонами по двойной связи:



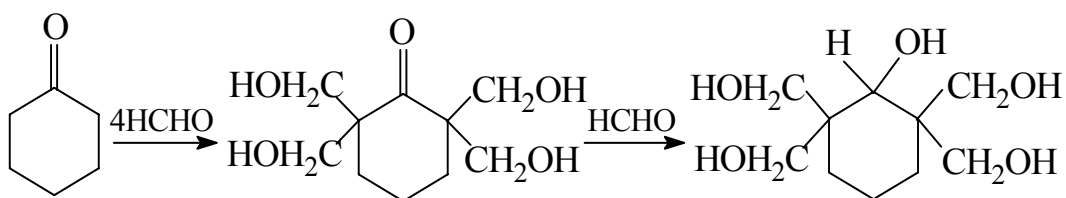
Так получают ряд химических соединений и олигомеров для лакокрасочных материалов. В качестве карбонильного соединения наиболее широко применяется формальдегид. Это обусловлено его доступностью и невысокой стоимостью. На практике чаще всего он используется в виде растворов в воде (формалин), а также в виде полимеров – параформа и триоксана. Формальдегид по сравнению с другими альдегидами и кетонами обладает исключительно высокой реакционной способностью. Соединениями с активными атомами водорода могут быть иные альдегиды, кетоны, ароматические углеводороды, амины, амиды, фенолы.

Метод конденсации альдегидов с формальдегидом в щелочной среде лежит в основе получения ряда синтетических многоатомных спиртов, которые затем применяются для синтеза полиэфиров, алкидных смол и других соединений. Ацетальдегид, реагируя с формальдегидом, образует триметилолацетальдегид, который затем восстанавливается избытком формальдегида с образованием пентаэритрита:

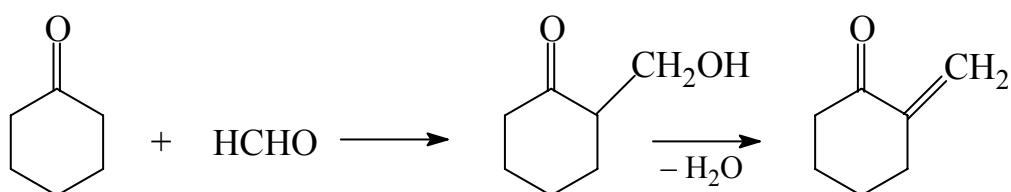


Таким же путем из пропионового альдегида можно получить триметилолэтан, а из масляного альдегида – триметилолпропан.

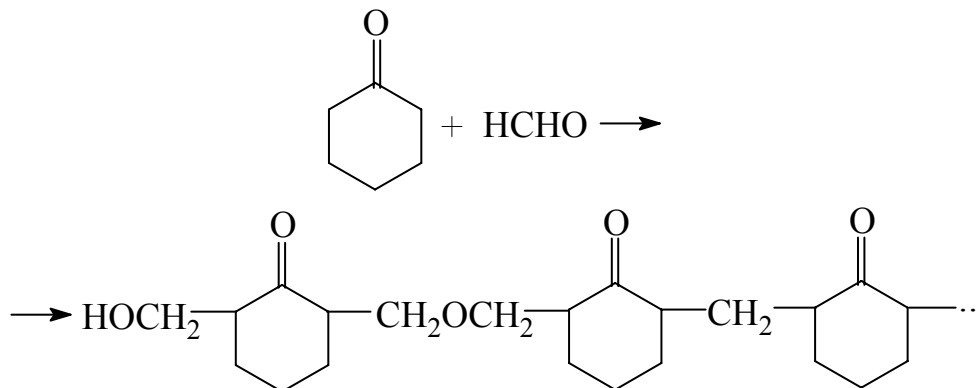
Механизм взаимодействия формальдегида с кетонами можно продемонстрировать на примере циклогексанона. В щелочной среде при избытке формальдегида легко образуется тетраметилциклогексанон. С помощью реакции Канниццаро образовавшийся продукт можно восстановить в пентаоксисоединение. Это соединение представляет интерес в качестве многоатомного спирта для получения пластификаторов или пленкообразующих полимеров:



При взаимодействии формальдегида с циклогексаноном возможно также получение и других продуктов. Если реакция проводится при комнатной температуре, то в случае избытка циклогексанона происходит внутренняя дегидратация метилольного производного циклогексанона с образованием метиленциклогексанона по схеме:

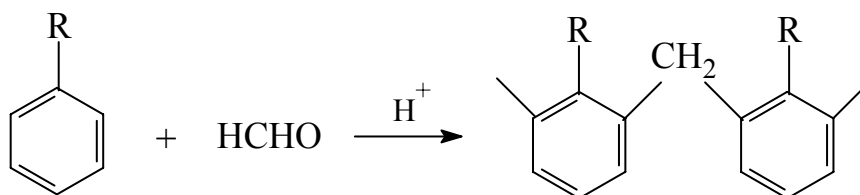


Однако при взаимодействии 1 моль циклогексанона с избытком (1,2–1,9 моль) формальдегида в щелочной среде путем поликонденсации метилольных групп образуются олигомеры:

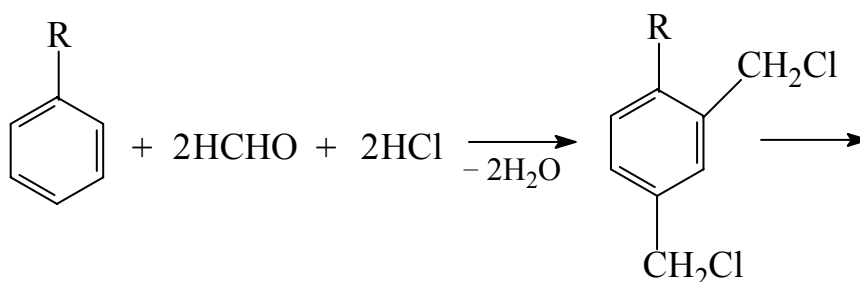


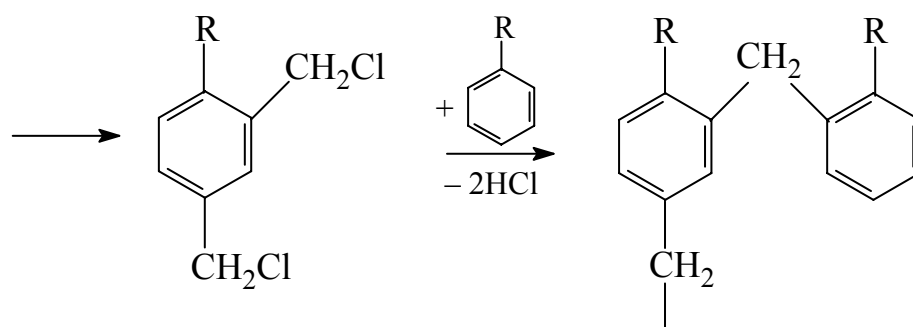
Полученные олигомерные продукты обладают хорошей светостойкостью. Их используют в качестве модификаторов сложных эфиров целлюлозы.

Ароматические углеводороды конденсируются с формальдегидом в кислой среде с образованием олигомеров, ароматические ядра в которых связаны метиленовыми мостиками:



Протеканию таких превращений благоприятствуют электроотрицательные заместители, активирующие группы, находящиеся по отношению к ним в орто- и паразположении. Так, сильное каталитическое действие хлористого водорода на процесс образования олигомера объясняется появлением в реакционной среде хлорметильных соединений, легко подвергающихся внутримолекулярному дегидрохлорированию:

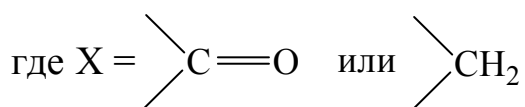
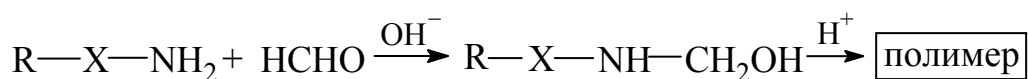




Для получения пленкообразующих веществ методом поликонденсации с формальдегидом также применяют амины, амиды и фенолы. Необходимо отметить, что реакции, аналогичные рассмотренным, происходят и при взаимодействии формальдегида с другими реагентами, содержащими подвижный атом водорода.

8.1 Амидо- и аминокформальдегидные смолы

Амины и амиды образуют с формальдегидом олигомерные продукты в процессе конденсации их метилольных соединений, являющихся начальными продуктами реакции. Как правило, скорость образования метилольных производных возрастает с увеличением рН реакционной системы, тогда как конденсации способствуют кислая среда и нагревание:



Соответственно, при выборе технологических параметров проведения процесса получения полимера для лакокрасочных материалов необходимо учитывать относительные скорости этих реакций.

8.1.1. Амидоформальдегидные смолы

Структура амида предполагает, что к карбонильной группе формальдегида может присоединяться два атома водорода. Однако установлено, что в условиях синтеза амидоформальдегидных смол в реакции с формальдегидом обычно участвует только один атом

водорода. Следовательно, простые амиды при взаимодействии с формальдегидом являются монофункциональными реагентами, и поэтому обычно не получается полимер, даже несмотря на то, что часто используется более 1 моля формальдегида на 1 моль амида. Увеличение количества формальдегида приводит лишь к повышению скорости реакции. Поэтому простые амиды чаще применяют в качестве модификаторов для других аминов и амидов. Реагенты, содержащие более одной амидной группы, например диамида адипиновой и других алифатических дикарбоновых кислот, способны к образованию полимерных молекул. В качестве полифункционального амида служат акриловые или виниловые сополимеры с акриламидными и метакриламидными группами. Полимеры последнего типа имеют большое значение для лакокрасочной промышленности.

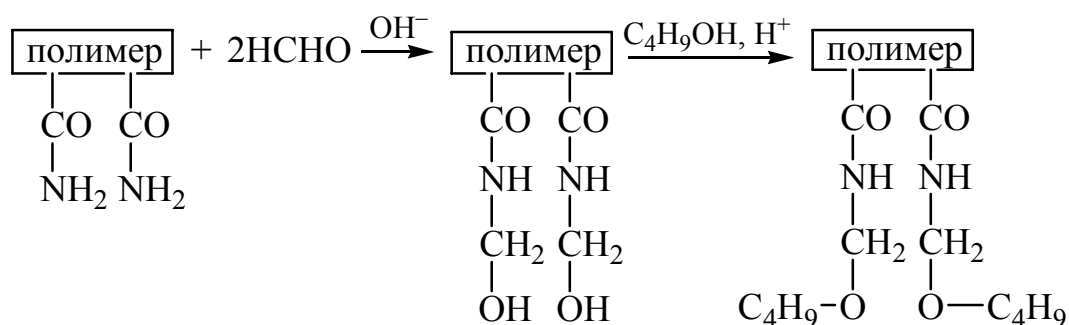
В составе полимера содержится до 15% мономерных единиц амида (акриламида, метакриламида и т. д.), наряду со звеньями другого мономера, выбор которого обусловлен требованиями эксплуатации покрытия. Реакцию с формальдегидом можно осуществить в кислой или в щелочной среде. В щелочной среде, в отличие от кислой, получают пленкообразующие с более воспроизводимыми свойствами, так как в этих условиях конденсация метилольных групп сведена к минимуму.

Создание заданной рН среды обеспечивается применением летучих оснований, например третичных аминов, их затем можно удалить отгонкой. Так удастся предотвратить ухудшение качества формируемого покрытия. Другое важное преимущество синтеза в щелочной среде заключается в том, что когда в основной полиакриловой или поливиниловой цепи содержатся также и карбоксильные группы, то весьма вероятно, что в реакционной среде будет содержаться наряду со слабым основанием и соль слабого основания. Такая смесь, как известно, обладает буферными свойствами. Поэтому поддержание заданного рН среды может в этом случае достигаться легче, чем в системах, не содержащих кислотных групп, в которых наблюдается постепенное изменение рН на 2–3 единицы. В итоге затрудняется контроль за свойствами получаемого полимера, по-видимому, из-за изменяющегося количества метилольных групп и степени поликонденсации.

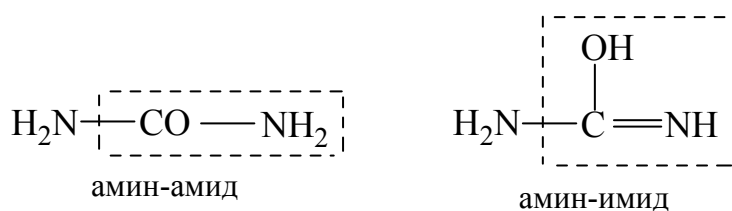
Метилольные производные акриламидных сополимеров или продукты их самопроизвольного отверждения в ряде случаев плохо совмещаются с другими пленкообразующими. Свидетельством

этого является ухудшение блеска получаемых покрытий. Путем О-алкилирования метилольных групп спиртом (обычно бутиловым) этот недостаток устраняется. О-бутилирование метилольных групп катализируется кислотой, которая присутствует в составе самого сополимера, либо специально вводится в систему.

Степень алкилирования можно регулировать варьированием параметров технологического процесса: изменяя продолжительность и температуру реакции, pH среды, количество вводимого бутанола. Установлено, что невысокая температура, низкие значения pH, избыток бутилового спирта в большей степени способствуют О-алкилированию, чем поликонденсации:



В лакокрасочной промышленности широко применяют мочевиноформальдегидные смолы. Несмотря на то, что они не образуют покрытий удовлетворительного качества, их используют в качестве модификаторов для пленкообразующих, содержащих гидроксильные, карбоксильные или амидные группы. Можно считать, что мочевиная, являясь аминамидом, обладает свойствами как амида, так и амина:



Существует два основных вида карбамидо- и меламинаформальдегидных олигомеров: немодифицированные и модифицированные спиртами. Наибольшее применение в лакокрасочной промышленности имеют модифицированные олигомеры.

В зависимости от растворимости карбамидо- и меламинаформальдегидные олигомеры делят на следующие группы: водорастворимые, органорастворимые и водоразбавляемые. К водорастворимым относятся, как правило, немодифицированные олигомеры.

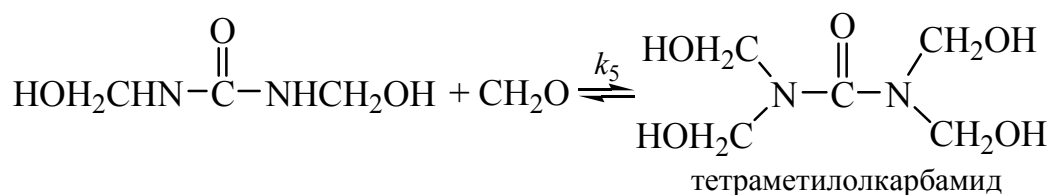
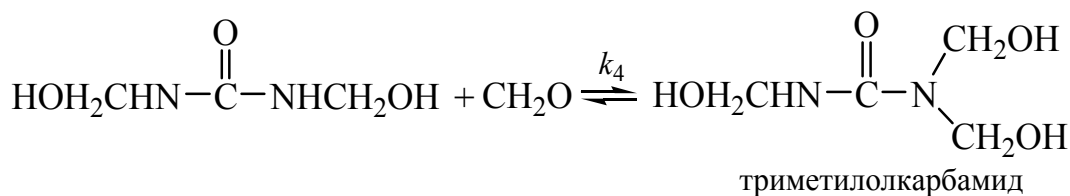
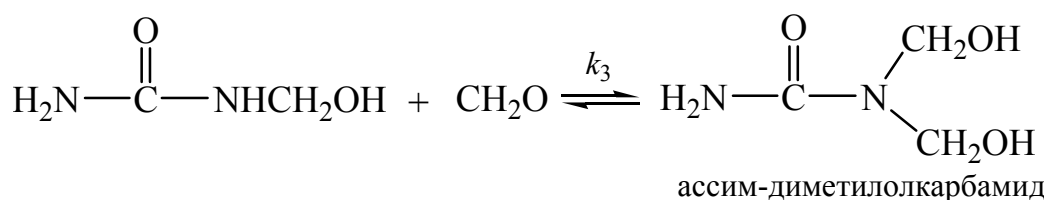
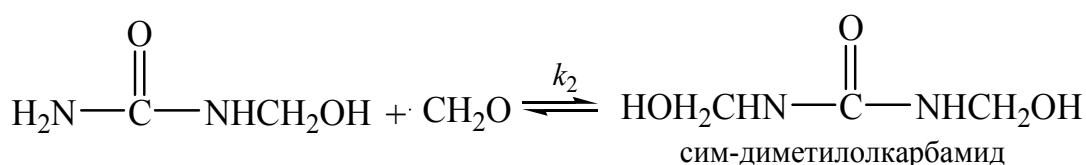
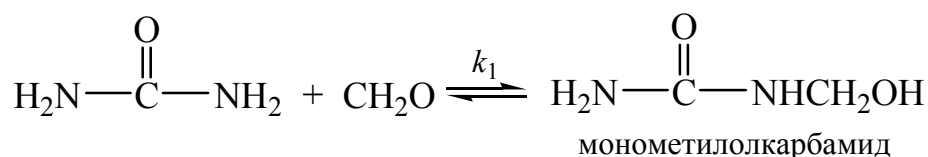
Модифицированные олигомеры могут быть органорастворимыми или водоразбавляемыми в зависимости от характера спирта-модификатора.

8.1.2. Основные закономерности синтеза карбаминоформальдегидных олигомеров

Поликонденсация карбамида с формальдегидом проходит в несколько стадий. Присоединение формальдегида к карбамиду (гидроксиэтирование) происходит с образованием метилольных производных карбамида с последующей их конденсацией.

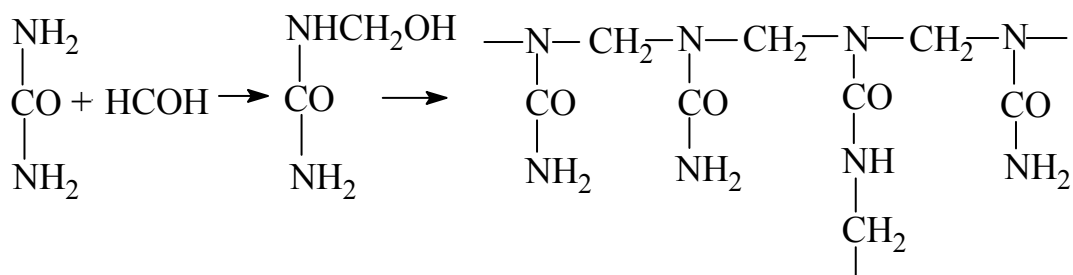
Карбамид имеет два реакционных центра ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$) и теоретически может присоединить до четырех молекул формальдегида.

При проведении реакции в нейтральной или щелочной среде ($\text{pH} \geq 7$) первоначальными продуктами взаимодействия карбамида с формальдегидом являются метилольные производные:



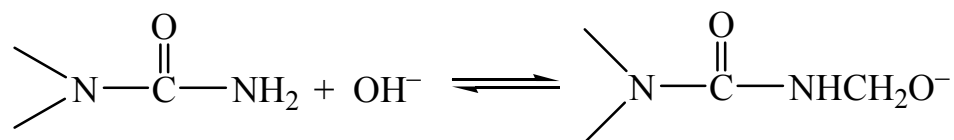
При 40°C (pH = 7) константы равновесия, л/моль: $k_1 = 1 \cdot 10^{-3}$; $k_2 = 2,5 \cdot 10^2$; $k_3 = 0,2 \cdot 10^2$; $k_4 = 0,2 \cdot 10^2$; $k_5 = 2 \cdot 10^2$; $k_6 \ll k_4$.

В концентрированных водных растворах формальдегида и при большом его избытке в реакционной среде возникают не только моно-, диметилольные производные, но и триметилольное производное, а тетраметилолмочевина образуется лишь в незначительных количествах, поскольку $k_6 \ll k_4$. Эти данные подтверждают то, что в реакциях с формальдегидом мочевины имеет функциональность, примерно равную 3. Образование метилольных производных мочевины протекает быстрее в щелочной среде. В кислой среде (при низких значениях pH) преобладает процесс конденсации метилолмочевин, в результате чего получается осадок, который, как правило, нерастворим в реакционной смеси и в обычных растворителях. Анализ осадка показал, что в нем содержится сравнительно мало свободного формальдегида, поэтому можно предполагать образование полимерного продукта следующего строения:

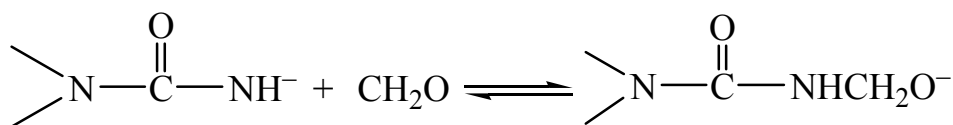


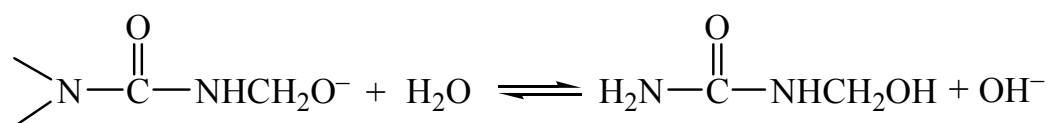
В связи с этим для образования максимально возможного количества метилолмочевины необходимо проводить реакцию на первой стадии в щелочной среде.

Основной катализ взаимодействия карбамида с формальдегидом особенно эффективен при pH > 8. Он сводится к активированию низкомолекулярного агента (карбамида) за счет отрыва протона от атома азота с образованием соответствующего аниона:

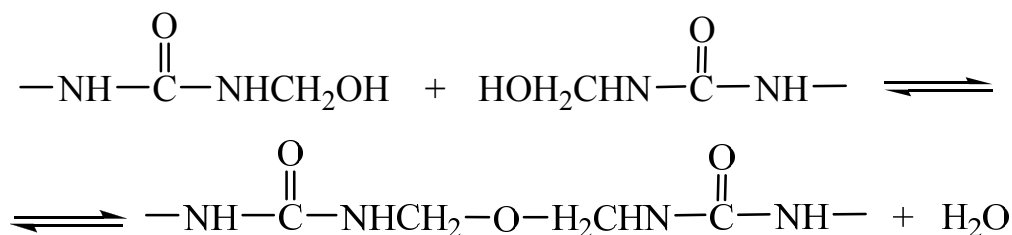


который затем легко реагирует с формальдегидом:



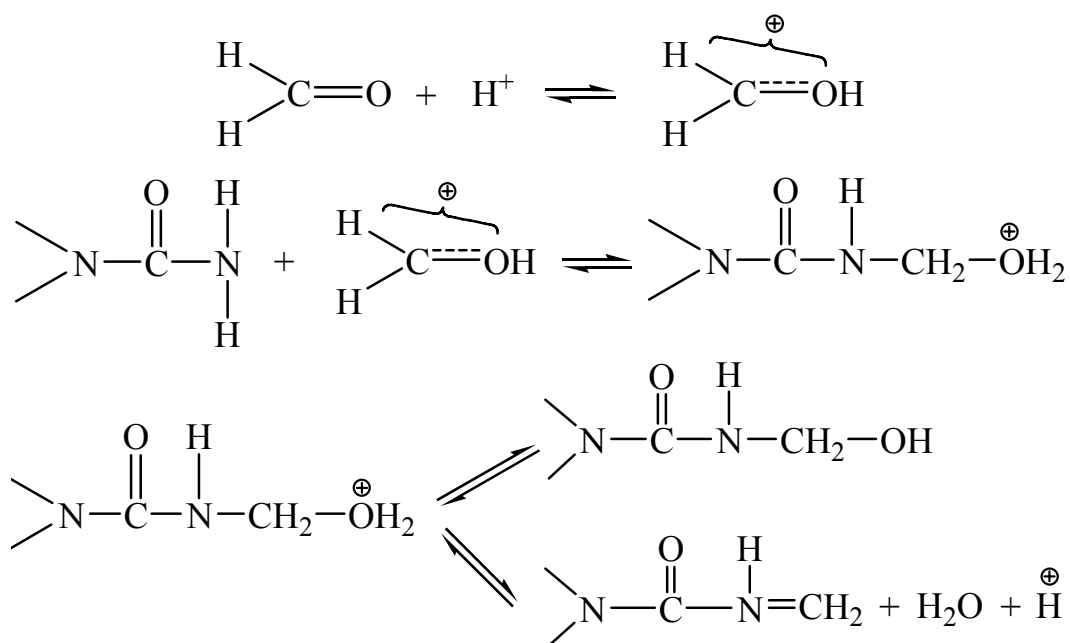


Метилольные производные карбамида при $\text{pH} \geq 7$ относительно устойчивы вплоть до температуры порядка 60°C . При более высокой температуре они конденсируются с образованием диметиленэфирной связи:



Эта реакция не подвержена основному катализу.

Принципиально возможен также кислотный катализ реакции карбамида с формальдегидом. Карбамид реагирует с протонированной молекулой формальдегида. При этом могут образоваться не только метилольные производные карбамида, но и метиленкарбамид:

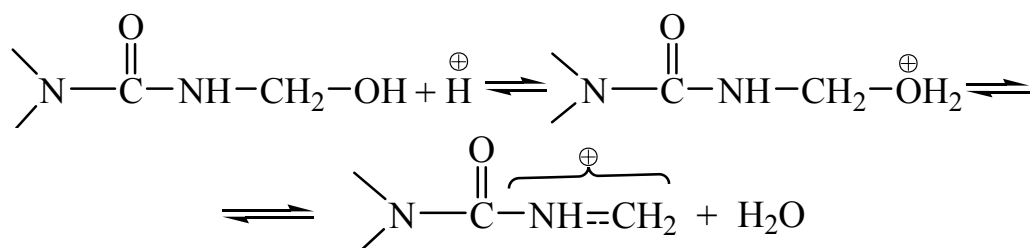


Метиленкарбамид – побочный продукт, не участвующий в образовании олигомера; содержание его в составе продуктов реакции определяется величиной pH и типом растворителя. В безводных средах и при низких величинах pH метиленкарбамид – ос-

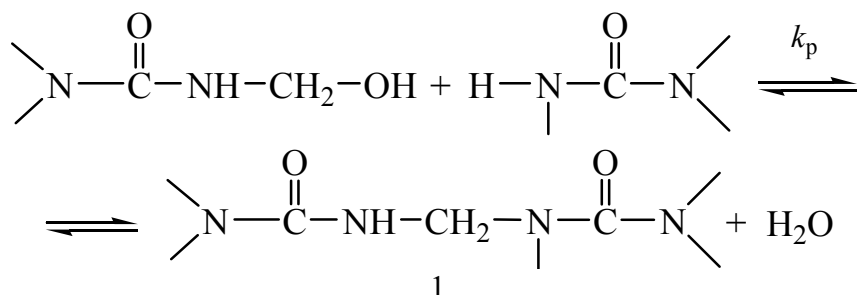
новой продукт реакции. При проведении реакции в водной среде и при более высоких значениях pH (pH = 4) доля метиленакарбамида снижается, но все же остается довольно высокой. В водной среде возможен гидролиз метиленакарбамида, но степень его незначительна из-за плохой растворимости метиленакарбамида в воде.

В то же время образующиеся метилольные производные в кислой среде являются соединениями неустойчивыми и легко конденсируются. Конденсация метилольных производных подвержена кислотному катализу, и скорость ее резко возрастает при снижении pH от 7 до 2.

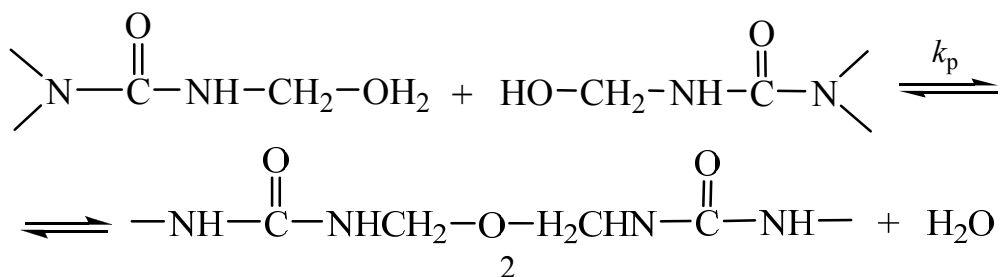
Сущность кислотного катализа сводится к протонированию метилольной группы и образованию катиона с делокализованным положительным зарядом, способного легко реагировать с аминами, имино- и метилольными группами:



Реакция с аминами и иминогруппами карбамида приводит к образованию продуктов с метиленовыми мостиками (1):



А реакция с метилольными группами – к образованию продуктов с метиленэфирными мостиками (2):

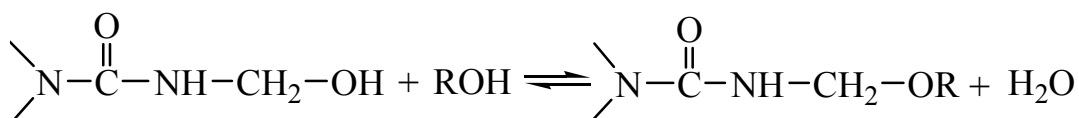


При $\text{pH} < 4$ преобладает реакция (1), приводящая к возникновению метиленовых связей, а при $4 < \text{pH} < 7$ образуются как метиленовые, так и диметиленэфирные связи (1, 2).

Рассмотренные закономерности реакции карбамида с формальдегидом лежат в основе технологии процессов получения карбамидоформальдегидных олигомеров.

8.1.3. Модифицированные карбамидоформальдегидные смолы

При получении модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров, наряду с рассмотренными нами реакциями, большое значение имеет и этерификация метилольных производных:

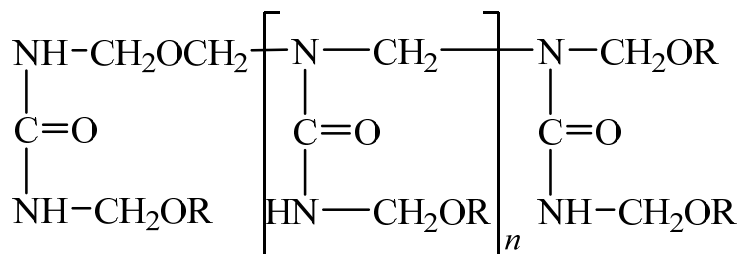


Реакция идет как в кислой, так и в щелочной среде. Но практическое значение имеет проведение ее в кислой среде. Механизм этой реакции аналогичен механизму конденсации метилолкарбамида с образованием диметиленэфирных связей.

При синтезе модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров на первой стадии получают метилольные производные в нейтральной или слабощелочной среде. Полученные метилольные производные этерифицируют спиртами при $\text{pH} < 7$ ($\text{pH} = 4,5 - 5,5$, температура 90°C). Для подкисления реакционной массы используют муравьиную, щавелевую кислоты, фталевый ангидрид. Спирты берут в избытке, обеспечивающем необходимую степень этерификации олигомера. Сразу после подкисления происходит быстрая этерификация метилольных групп, вплоть до приближения к состоянию равновесия. Далее преобладает реакция поликонденсации, которую обычно проводят с отгонкой воды. Скорость обезвоживания оказывает большое влияние на соотношение скоростей этерификации и поликонденсации, а следовательно, и на свойства олигомера.

В реакции поликонденсации участвуют свободные неэтерифицированные метилольные группы. Этерифицированные группы менее реакционноспособны и в условиях синтеза олигомера обычно не принимают участия в реакциях роста.

Структура и свойства карбамидоформальдегидных олигомеров. Карбамидоформальдегидные олигомеры имеют разветвленную структуру со степенью поликонденсации 5–8:



где R – H или алкил; $n = 3-6$.

Немодифицированные карбамидоформальдегидные олигомеры растворяются в воде (наличие большого числа гидрофильных метилольных групп; невысокая молекулярная масса олигомеров).

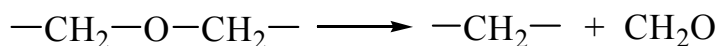
Свойства модифицированных олигомеров определяются, главным образом, природой спирта-модификатора. При использовании в качестве модификатора метанола, этанола и этилцеллозольва получают олигомеры, хорошо растворимые в воде и спиртах, но нерастворимые в углеводородах. При увеличении длины алкильного радикала спирта-модификатора растворимость олигомеров в воде ухудшается, но улучшается растворимость в углеводородах. Олигомеры, модифицированные *n*-бутанолом, хорошо растворяются в углеводородах, но не смешиваются с водой. Спирты с большой длиной радикала обычно для модификации карбамидоформальдегидных смол не применяются, поскольку этерификация этими спиртами затруднительна из-за их плохой растворимости в реакционной смеси.

Различие в растворимости отдельных видов карбамидоформальдегидных олигомеров позволяет использовать их для получения как органо-, так и водорастворимых (водоразбавляемых) лакокрасочных материалов.

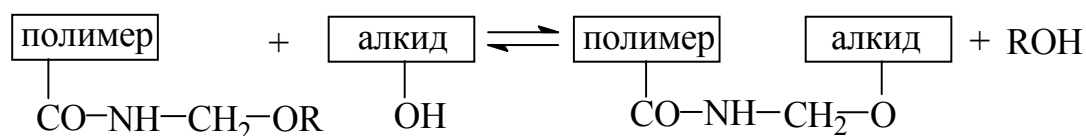
Карбамидоформальдегидные олигомеры являются термореактивными. Отверждение – это дальнейший этап поликонденсации, протекающий с образованием нерастворимого и неплавкого полимера с пространственной структурой. Процесс отверждения ускоряется катализаторами кислого характера. Так, в присутствии HCl отверждение возможно при комнатной температуре.

При нагревании в отсутствие катализатора процесс отверждения достаточно быстро (в течение 1 ч) проходит при температуре 120°C.

Одновременно с дальнейшей конденсацией метилольных групп протекает и процесс деструкции диметиленэфирных мостиков с выделением свободного формальдегида:

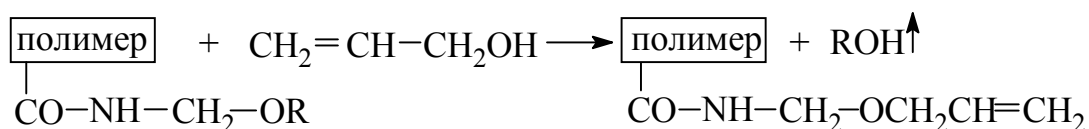


В отверждении при нагревании также принимают участие и этерифицированные метилольные группы. Однако такая реакция протекает значительно медленнее, чем реакция с участием неэтерифицированных метилольных групп. Поэтому степень этерификации олигомера оказывает большое влияние на его склонность к отверждению. Олигомеры с низкой степенью этерификации отверждаются быстрее и в более мягких условиях, чем с высокой степенью этерификации. При прочих равных условиях олигомеры, этерифицированные низшими спиртами, отверждаются легче, чем олигомеры, модифицированные бутанолом. Как отмечалось ранее, сродство модифицированной смолы с углеводородом возрастает с увеличением длины алкильной группы использованного спирта, но скорость отверждения и легкость соконденсации с алкидной смолой при этом уменьшаются:



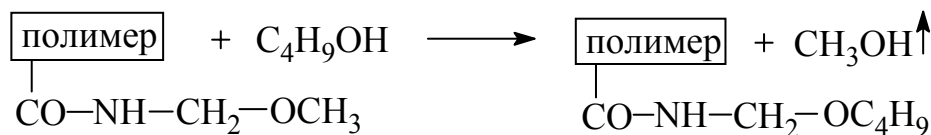
Это связано как с пониженной активностью простых эфиров высших спиртов, так и с трудностью удаления из высыхающего покрытия выделяющегося спирта.

Для получения простых эфиров, способных к пленкообразованию путем аутоокисления, могут быть применены ненасыщенные спирты. Например, при использовании аллилового спирта получают аллилированную мочевиноформальдегидную смолу, отверждающуюся в результате окисления активного метиленового звена аллилоксигруппы:

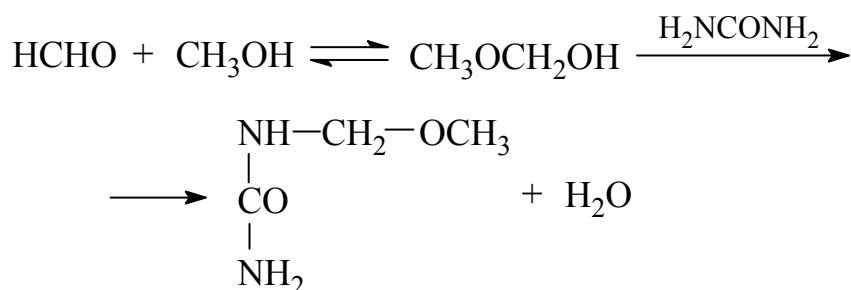


При синтезе смол с использованием формалина необходимо принимать во внимание возможность протекания реакции обменного алкилирования, поскольку многие сорта технического фор-

малина обычно содержат до 10% метанола в качестве стабилизатора. Поэтому весьма вероятно, что при производстве смолы вначале образуются метиловые эфиры, которые затем вступают в обменные реакции с бутиловым спиртом:



Пониженная скорость реакции между мочевиной и формальдегидом в присутствии метанола приписывается образованию полуформала:



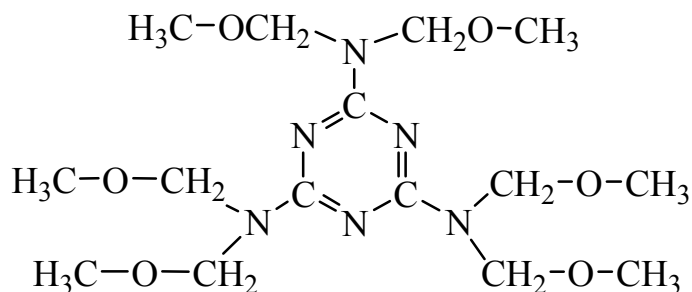
Участвием метанола в химических реакциях О-бутилирования карбамидных смол объясняются сложности получения партий смол с воспроизводимыми свойствами при переходе от одной партии формалина к другой.

8.1.4. Модифицированные меламиноформальдегидные смолы

Меламиноформальдегидные смолы – это один из наиболее распространенных типов аминосмолов, применяемых в производстве лакокрасочных материалов. Их получают поликонденсацией меламина с формальдегидом с последующей этерификацией моноспиртами, например метанолом, *n*-бутанолом, изобутанолом. В зависимости от строения и свойств их можно разделить на три большие группы:

- 1) низкомолекулярные, этерифицированные метанолом;
- 2) относительно низкомолекулярные, этерифицированные бутанолом с небольшим количеством свободных метилольных групп («имино»-типы);
- 3) частично бутанолизированные смолы с разной молекулярной массой.

Наиболее известными в первой группе являются меламиноформальдегидные смолы, этерифицированные метанолом. Они отличаются «идеализированной» структурой, как показано на примере гексаметоксиметилмеламиновых (ГМММ) смол:



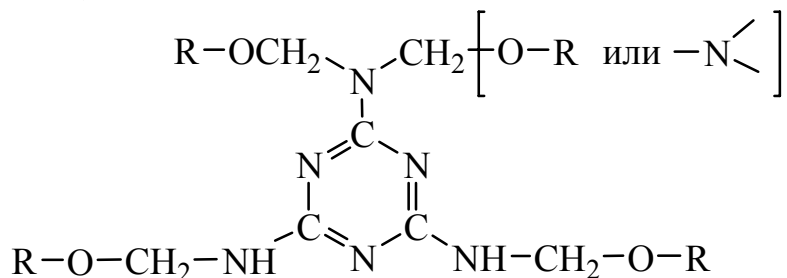
ГМММ-смолы, как правило, являются водоразбавляемыми. Их поставляют в состоянии от жидкого до воскоподобного. Поскольку реакция взаимодействия метилольных и гидроксильных групп протекает медленно, для их отверждения необходима достаточно высокая температура (180–200°C) или кислотные катализаторы, в качестве которых чаще используют сульфоновую кислоту, реже – эфиры фосфорной кислоты или ее соли с аминами. Наиболее часто применяют сочетание катализа и повышенных температур. Получаемые покрытия отличаются относительно высокой термостойкостью.

Несмотря на наличие в структуре ГМММ-смол шести реакционноспособных групп, в процессе отверждения эффективно участвуют лишь три функциональные группы.

Поскольку ГМММ-смолы являются низкомолекулярными (молекулярная масса составляет 390,4), они легко растворяются и позволяют получать лакокрасочные материалы с высоким сухим остатком. Но при этом необходимо учитывать влияние других компонентов состава. ГМММ-смолы применяют для производства лакокрасочных материалов горячей сушки, используемых в промышленности для окраски автомобилей, листовой стали (жести), пружин и других изделий.

Кроме того, существуют низкомолекулярные меламиноформальдегидные смолы, этерифицированные бутанолом, которые применяют в лакокрасочных материалах кислотного отверждения, а также в сочетании с другими смолами, например алкидными, для изготовления автоэмалей. Реакционная способность и совместимость меламиноформальдегидных смол могут быть оптимизированы за счет сочетания различных этерифицирующих агентов, например метанола и бутанола, взятых в определенных соотношениях.

Вторая группа смол – относительно низкомолекулярные, высокоэтерифицированные, содержащие свободные NH-группы («имино»-тип):



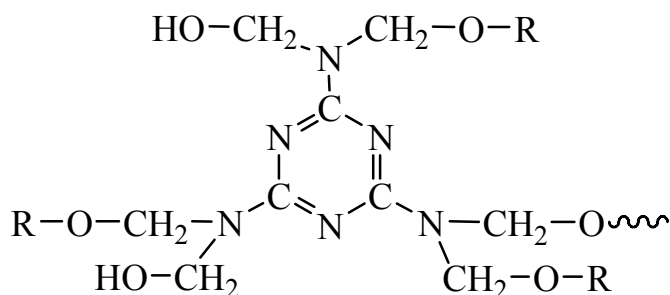
значительно более реакционноспособные, чем высокометилолизованные, полностью замещенные (первый тип). При обычных условиях отверждения (120–160°C) они не требуют кислотных катализаторов, хотя в принципе не исключается их применение. Высокая реакционная способность этих смол связана с большой активностью NH-групп, ускоряющих отверждение двумя путями: за счет взаимодействия с соседними метилолэфирными группами в результате отщепления спирта и катализирующего влияния на реакцию метилольной группы, приводящую к образованию метилолэфирных мостиков. Хотя меламиноформальдегидные смолы этого типа имеют несколько меньшую молекулярную массу, чем смолы предыдущей группы, их сочетания с гидроксилсодержащими модификаторами при заданной рабочей вязкости материала имеют несколько меньшее содержание нелетучих веществ.

Эти продукты поставляют, как правило, в виде спиртовых растворов (чаще всего в бутаноле) с массовой долей нелетучих веществ 70–90%. Вследствие низкой степени метилирования, содержание формальдегида в торговой форме этих смол обычно незначительное; в процессе горячей сушки отщепляется также меньшее количество формальдегида, чем в случае других типов меламиноформальдегидных смол.

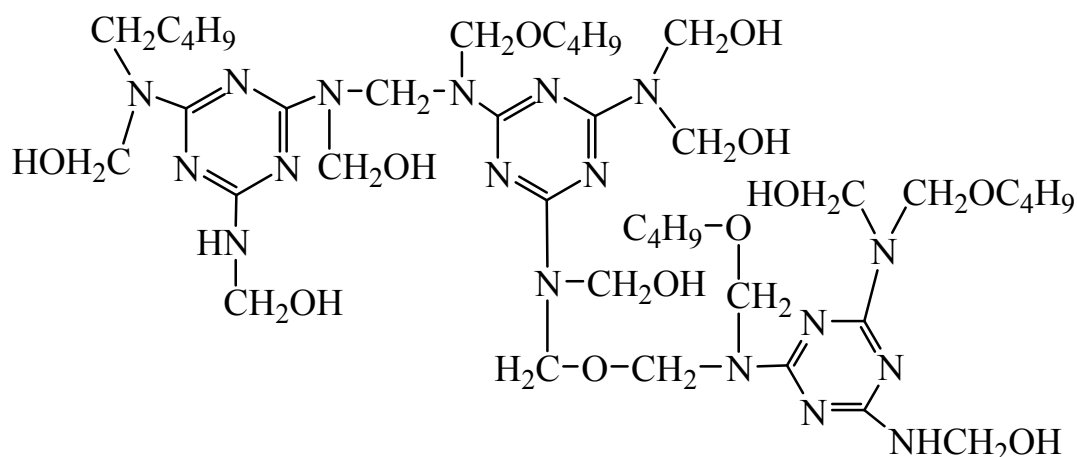
Частично этерифицированные меламиноформальдегидные смолы со свободными метилольными группами в зависимости от соотношения формальдегида и меламина, а также степени этерификации имеют различную молекулярную массу, но обычно более высокую, чем у меламиноформальдегидных смол других типов. Они также отличаются от последних вязкостью и реакционной способностью. Смолы этого типа отверждаются в результате взаимодействия метилольных и гидроксильных групп с образованием

пространственных структур. Эти группы способны также реагировать с этерифицированными метилольными группами. При температуре отверждения 120–160°C применения кислотных катализаторов не требуется. Их можно использовать в составах, предназначенных для получения покрытий при температурах до 100°C, но активизация процесса отверждения достигается обычно введением кислотных катализаторов.

Можно получать также высокомолекулярные аминные смолы, формирующие покрытия за счет физических процессов испарения растворителей. Смолы с высоким содержанием свободных метилольных групп, формирующие покрытия путем образования диметиленэфирных мостиков (самоотверждающиеся), образуют покрытия с низкой кислотостойкостью; кроме того, при нагревании в процессе отверждения они выделяют большее количество свободного формальдегида, что делает их неудобными при применении. Структура частично этерифицированной смолы представлена ниже:



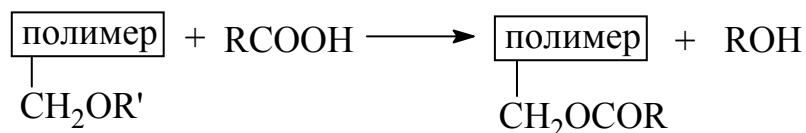
Свойства меламиноформальдегидных смол определяются теми же факторами, что и карбамидных смол: соотношением формальдегида и меламина, степенью конденсации и бутилирования. При высоких соотношениях (6 : 1), которые используются для получения большинства смол, скорость конденсации гораздо ниже, чем при меньших (4 : 1). Быстрое удаление образующейся при синтезе воды ведет к получению низкомолекулярной смолы с высокой степенью бутилирования, тогда как при медленном удалении воды образуется высококонденсированный полимер с малой степенью бутилирования. Обычные меламиноформальдегидные смолы имеют соотношение формальдегида к меламину 6 : 1, молекулярную массу – 800–1500. Они содержат примерно половину О-алкилированных метилольных групп (быстроотверждающаяся смола). Строение такой бутилированной меламиноформальдегидной смолы можно представить следующим образом:



Меламиноформальдегидные смолы отверждаются путем взаимодействия с другими олигомерами, которые содержат гидроксильные, карбоксильные и амидные группы, выполняя роль модификаторов композиций. Использование дополнительных кислотных катализаторов для ускорения отверждения ухудшает свойства получаемых покрытий за счет самоконденсации метилольных групп МФО. Меламиноформальдегидные смолы с повышенной степенью алкилирования можно получить, проводя синтез при более низких температурах с избытком бутанола и в более кислой среде. Такие смолы характеризуются пониженной скоростью отверждения и применяются в составе некоторых эмалей для окраски приборов.

При модификации меламиноформальдегидных смол высшими спиртами их свойства изменяются аналогично, как и для карбамидных смол.

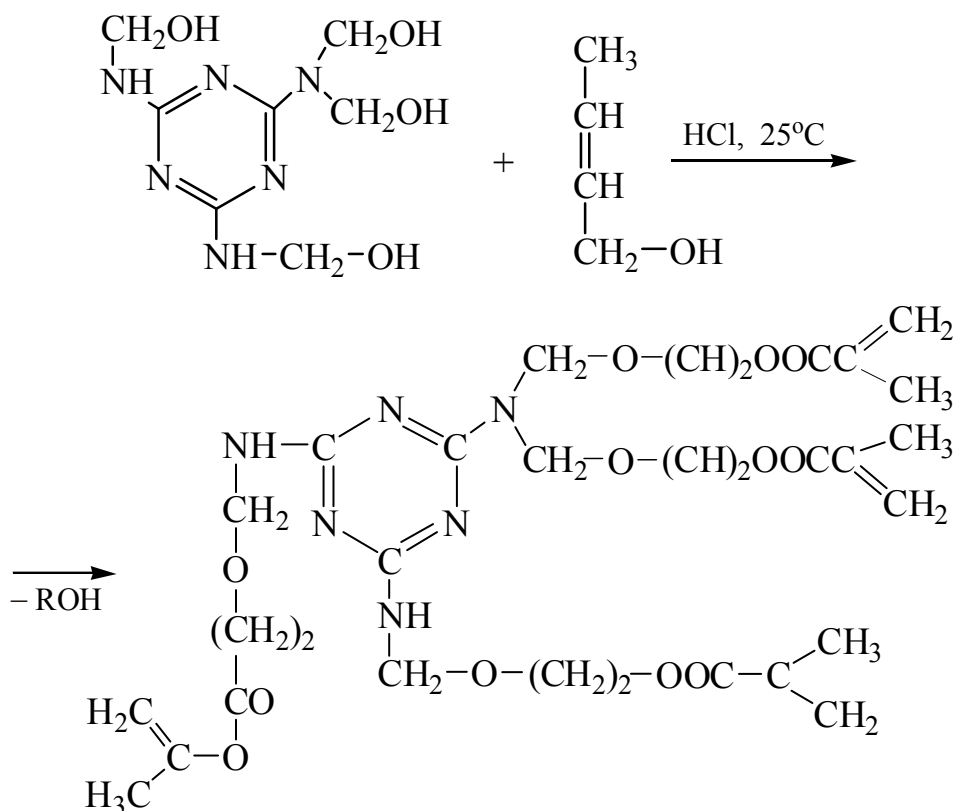
Для получения сложных эфиров метилолмеламинов используют обменные реакции между простым эфиром меламиноформальдегидной смолы и жирной кислотой или карбоксилсодержащим полимером:



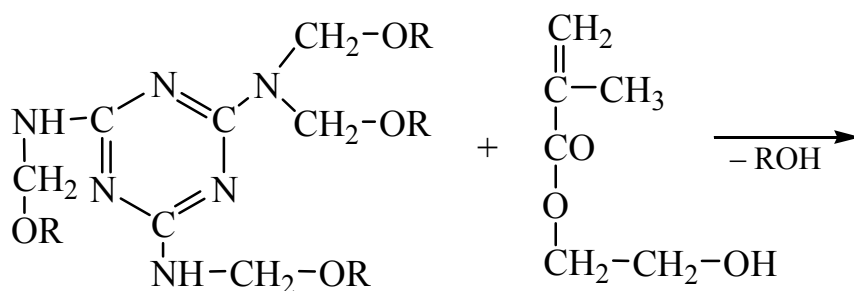
где R – углеводородная цепь жирной кислоты.

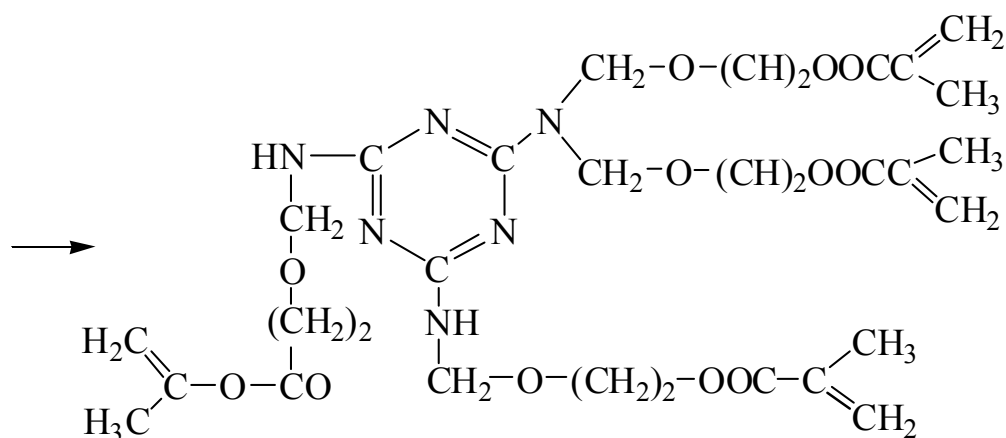
Таким способом можно получить соконденсаты меламиновых алкидных смол, которые обладают потенциальными преимуществами по сравнению с простыми смесями этих смол. Следует также ожидать, что в этом случае будет иметь место некоторый обмен бутоксильных групп с гидроксильными группами алкидов.

Эфиры метилолмеламинов с ненасыщенными жирными кислотами образуют покрытия в присутствии сиккативов. Покрытия с подобными свойствами можно получить, если приготовить простые эфиры метилолмеламина с ненасыщенными соединениями, например эфиры 2-бутен-1-ола:

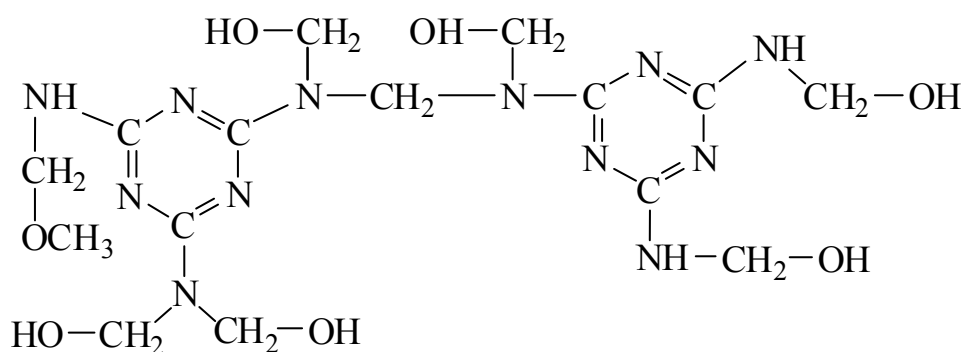


Они способны к окислительной полимеризации в присутствии кобальтовых сиккативов. Таким же путем получают простые аллиловые эфиры метилолмеламина, которые можно модифицировать ненасыщенными полиэфирами. Ненасыщенные метилолмеламины, кроме того, можно получить также обменным O-алкилированием с ненасыщенными сложными эфирами, содержащими в цепи гидроксильную группу:





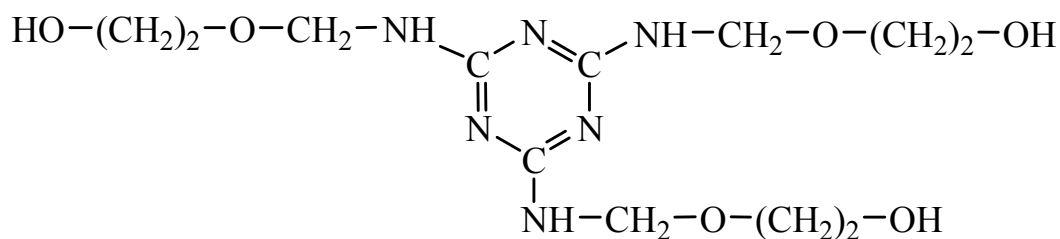
Меламиноформальдегидные смолы находят широкое применение в качестве отвердителей в водоразбавляемых лакокрасочных материалах. Первоначально водорастворимые меламиновые смолы были разработаны для использования в текстильной промышленности и в качестве клеев. Их получали растворением мелamina в щелочном растворе формалина (при соотношении формальдегида и мелamina около 4 : 1) с последующим нагреванием смеси, чтобы в некоторой степени прошла конденсация. Таким образом получают смолу, содержащую тетраметилолмеламин, у которого примерно каждая восьмая метилольная группа алкилирована присутствующим в формалиновом растворе метанолом:



Эти смолы обеспечивают очень высокие скорости отверждения водоразбавляемых композиций. Однако высокая реакционная способность такой меламиноформальдегидной смолы, обусловленная большим содержанием свободных метилольных групп и низким соотношением формальдегида и мелamina, приводит к недостаточной стабильности лакокрасочного материала при хранении: в результате самоконденсации меламиноформальдегидной смолы часто происходит выпадение осадка. Для повышения стабильности водных

растворов меламинаформальдегидных смол свободные метилольные группы превращают в простые эфирные, а для сохранения водорастворимости в состав смолы вводят гидрофильные группы.

Многоатомные спирты образуют растворимые в воде меламинаформальдегидные простые моноэфиры, которые имеют малую скорость отверждения, поскольку свободные гидроксильные группы в многоатомных спиртах менее реакционноспособны, чем метилольные группы. Кроме того, процесс обменного алкилирования также протекает медленно из-за того, что выделяющийся в ходе реакции многоатомный спирт малолетуч. Структура смолы при использовании в качестве многоатомного спирта этиленгликоля имеет следующий вид:



Для получения водорастворимых меламиновых смол были синтезированы алкоксиспирты. Однако эти смолы также относительно мало реакционноспособны, как и меламинаформальдегидные, модифицированные многоатомными спиртами.

Более стабильные водные растворы высокорекционноспособных меламиновых смол могут быть получены при увеличении соотношения формальдегида и меламина до 6 : 1, в итоге в структуре смолы у аминных групп не остается активных атомов водорода. Образующийся при этом гексаметилолмеламин О-алкилируют метиловым спиртом. Полученная смола остается водорастворимой (в присутствии небольших количеств спирта) благодаря короткой алкильной цепи метилового спирта. Подбирая соответствующие условия реакции, добиваются доминирования процесса О-алкилирования над конденсацией. При этом может быть получен даже почти чистый мономерный гексаметоксиметилмеламин – кристаллическое вещество.

Другие промышленные типы таких смол получают частичной конденсацией гексаметоксиметилмеламина, в результате которой он превращается из твердого вещества в вязкую жидкость.

Повышенная растворимость метоксиметилмеламинов по сравнению с метилольными соединениями является, по-видимому, ре-

зультатом отсутствия сильных межмолекулярных водородных связей, которые существуют в смолах со свободными метилольными группами.

Для получения лакокрасочных материалов представляют также интерес конденсационные полимеры формальдегида с другими триаминами, например производными меламина и гуанамина. При отверждении смесей таких полимеров с алкидными смолами получают глянцевые покрытия со значительно лучшей стойкостью к растворам щелочей и моющих средств по сравнению с покрытиями на основе меламиновых смол. Атмосферостойкость покрытий на основе триазиновых смол обычно хуже, чем покрытий на основе меламиновых смол.

8.2 Модифицирующие компоненты меламиноформальдегидных смол

Для получения лакокрасочных материалов меламиноформальдегидные смолы (МФС) используют преимущественно в сочетании с гидроксилсодержащими пленкообразователями, главным образом алкидными смолами, насыщенными полиэфирами, полиакрилатами. Эпоксидные смолы и некоторые виниловые полимеры применяют реже.

8.2.1. Алкидные смолы

Алкидные пленкообразователи – традиционные материалы, часто используемые в лакокрасочной промышленности для окраски транспортных средств, как в сочетании с другими пленкообразователями, так и самостоятельно. То, что алкидные лаки занимают ведущее место в ассортименте пленкообразователей для ЛКМ, обусловлено, прежде всего, удачным сочетанием комплекса свойств алкидных материалов (атмосферостойкость, блеск, эластичность, отличная смачиваемость подложки и пигментов, совместимость со многими пленкообразователями) с наличием развитой базы сырья для их выпуска. В частности, в России и в Беларуси созданы мощные производства полиспиртов (глицерин, пентаэритрит), фталевого ангидрида, жирных кислот таллового масла и дистиллированного таллового масла. Последние представляют собой побочные продукты производства целлюлозы и являются единственными

полноценными заменителями полувысыхающих растительных масел, таких как подсолнечное и соевое. Кроме того, для синтеза алкидных олигомеров используют растительные масла – воспроизводимый вид сырья, ежегодно выпускаемый из нового урожая семян, в отличие от сырья нефтяного происхождения. В то же время по выпуску акриловых мономеров и изоцианатов Россия и Беларусь существенно отстают от развитых стран, что сдерживает развитие производства и, соответственно, использование пленкообразователей на их основе в лакокрасочной промышленности.

Основной особенностью алкидных олигомеров является многообразие функциональных групп в их составе, что позволяет производить модификацию этих пленкообразователей физическими и химическими методами. Один из путей физической модификации алкидов – использование их в смеси с аминосмолами.

Алкидные пленкообразователи, олигоэфиры, полиакрилаты, содержащие функциональные группы (гидроксильные и карбоксильные), способны относительно легко реагировать с метилольными и алкоксиметилольными группами меламиноформальдегидных олигомеров (МФО), хорошо совмещаются с МФО, позволяя получать современные лакокрасочные материалы с широким диапазоном температур отверждения и комплексом ценных физико-механических свойств формируемых термореактивных покрытий. Физико-механические свойства покрытий из таких материалов определяются строением трехмерной сетки, которая в значительной степени зависит от характера и глубины протекания химических реакций.

В сочетании с МФС используют относительно низкомолекулярные типы алкидов с жирностью 25–50% (по массе), гидроксильным числом 50–150 мг КОН/г и кислотным числом 10–20 мг КОН/г. При горячей сушке гидроксильные группы алкидной смолы взаимодействуют с метилольными или метилолэфирными группами МФС.

Для модификации МФС применяют главным образом алкидные смолы на основе ненасыщенных жирных кислот (в основном синтетических жирных кислот). Именно они обеспечивают получение алкидов, не изменяющих цвет покрытий. Модификация МФС алкидами удобна по ряду причин: их взаимной совместимости, растворимости в общих для обеих смол растворителях, хорошему смачиванию подложки и пигментов. МФО способствует вы-

сокому наполнению лакокрасочных материалов и хорошему блеску получаемых покрытий. Алкидные смолы этого типа растворимы в ароматических углеводородах и сложных эфирах, совместимы со спиртами, чаще всего их поставляют в виде растворов в ароматических углеводородах, но они могут также содержать небольшие количества спиртов, сложных эфиров или эфиров гликолей.

Покрытия, полученные из смесей алкидной и меламиноформальдегидной смолы, обладают достаточно высокой твердостью и эластичностью. Они устойчивы к действию растворителей, проявляют высокую атмосферостойкость. Из материалов горячей сушки по показателям химической стойкости и атмосферостойкости с ними могут конкурировать лишь полиуретановые материалы.

Алкидные смолы на основе кислот касторового и соевого масел в сочетании с мочевиноформальдегидными смолами часто используют для получения грунтовок и шпатлевок горячей сушки. Такие материалы обладают рядом ценных эксплуатационных свойств: высокой стойкостью к действию растворителей, твердостью и абразивостойкостью, а также в зависимости от выбранной жирной кислоты – хорошей смачиваемостью подложки и удовлетворительной эластичностью. Для получения высоконаполненных абразивостойких покрытий с хорошей адгезией необходим правильный выбор пигмента. Грунтовки часто содержат цветные пигменты, при этом нередко удается достичь высокого наполнения.

Сочетание алкидных смол, модифицированных насыщенными жирными кислотами, с меламиноформальдегидными смолами составляет основу автомобильных материалов для получения классических глянцевых покрытий горячей сушки в Европе и России. Эмали отличаются хорошей растекаемостью, высокой наполняемостью пигментами, стабильностью цвета и высоким блеском покрытий. Для достижения таких свойств выбирают алкидные смолы, содержащие длинноцепные жирные кислоты. Однако в данном случае возможно снижение стойкости покрытий к пожелтению, особенно при перегреве.

Для материалов горячей сушки на основе алкидных и меламиноформальдегидных смол, отверждающихся при невысоких температурах (до 80°C), оправдано применение алкидных смол, модифицированных жирными кислотами касторового масла. Это позволяет получить покрытия с хорошей химической стойкостью даже при низких температурах сушки.

8.2.2. Насыщенные полиэферы

В большинстве случаев для модификации МФС применяют полиэферы с относительно низкой молекулярной массой, гидроксильным числом 80–150 мг КОН/г, кислотным числом 5–25 мг КОН/г. Их комбинации с МФС обеспечивают при горячей сушке получение покрытий с высокой твердостью и эластичностью. Такие смеси используют при получении шпатлевок, лаков для защиты жестяной тары, а также для окрашивания пластмасс. Сочетания насыщенных полиэферов и меламиноформальдегидных смол также широко применяют для получения эмалей горячей сушки. Покрытия на их основе обладают достаточно высокой атмосферостойкостью, что, однако, зависит от строения полиэфира. Присутствие ароматических звеньев, например изофталевой кислоты, снижает атмосферостойкость покрытий, а алифатические и циклоалифатические звенья, напротив, способствуют ее увеличению.

Особый класс насыщенных полиэферов – высокомолекулярные линейные полиэферы на основе ароматических поликарбоновых кислот и относительно короткоцепных диолов. По своей структуре они похожи на полиэферы для производства пластмасс и стеклопластиков, однако имеют более высокую среднюю молекулярную массу. Несмотря на низкое содержание реакционноспособных групп (гидроксильное число – примерно 5 мг КОН/г), в комбинации с меламиноформальдегидными смолами они образуют отвержденные покрытия с очень высокой твердостью и химической стойкостью, прежде всего, к действию растворителей. Кроме того, благодаря хорошей эластичности их применяют при окрашивании жести в производстве металлических банок.

8.2.3. Акриловые смолы

Для модификации МФС используют смолы, содержащие как гидроксильные, так и карбоксильные группы, получаемые путем взаимодействия акриловой и метакриловой кислот и их эфиров с последующей этерификацией моноспиртами или моноэфирами диолов. Смолы могут также содержать другие мономеры, легко вступающие в реакции сополимеризации, например стирол. Этот мономер способствует повышению твердости и блеска покрытий, однако снижает атмосферостойкость покрытий горячей сушки.

Акриловые смолы различаются по молекулярной массе и молекулярно-массовому распределению, гидроксильному числу, ти-

пу гидроксильных групп, кислотному числу и мономерному составу. Последний играет наиболее важную роль, так как определяет растворимость смолы, ее реакционную способность и, соответственно, твердость, эластичность и эксплуатационные свойства покрытий. Акриловые смолы, содержащие мономеры с короткими сложноэфирными цепями (высокая температура стеклования $T_{ст}$), образуют пленки с высокой твердостью, но имеют худшую растворимость и совместимость с МФС. Смолы с длинными боковыми цепями (низкая температура стеклования) обладают хорошей растворимостью и совместимостью: они формируют пленки с высокой эластичностью. Смолы с высоким содержанием эфиров метакриловой кислоты образуют более вязкие растворы, а получаемые на их основе покрытия имеют большую твердость и жесткость.

Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение существенно влияют на вязкость и тем самым на содержание нелетучих веществ в лакокрасочном материале. Количество гидроксильных групп (первичных или вторичных) определяет реакционную способность акриловых смол и оказывает каталитическое воздействие на реакцию с МФС, которые в сочетании с акриловыми смолами быстрее отверждаются и образуют покрытия с хорошей механической прочностью, химической и атмосферной стойкостью. Такие сочетания смол предпочтительны в производстве лакокрасочных материалов горячей сушки, применяемых в автомобильной промышленности.

Все вышеописанные смолы: алкидные, полиэфирные и акриловые – из-за наличия реакционноспособных групп в разных сочетаниях с МФС позволяют существенно варьировать свойства покрытий. Алкидные смолы обеспечивают лучшее смачивание пигментов и подложки, улучшают растекание, повышают степень наполнения составов и блеск покрытий. Предпочтительное их применение – получение пигментированных материалов горячей сушки, главным образом для атмосферостойких покрытий. Комбинации МФС с алкидами с низким содержанием жирных кислот с длинными цепями используют для изготовления грунтовок горячей сушки.

Смеси полиэфиров с МФС обеспечивают хорошее сочетание твердости, эластичности и химической стойкости получаемых покрытий. Их применяют для изготовления грунтовок горячей сушки, образующих покрытия с высокой механической стойкостью (например, антигравийные), а также лаков по жести и эмалей для

окраски металлических емкостей и других промышленных изделий и объектов.

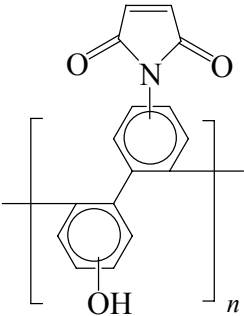
Акриловые смолы обеспечивают МФС повышенную скорость отверждения, а также получение покрытий с высокой адгезией, хорошей атмосферной и химической стойкостью. В Европе их используют для изготовления широкого ассортимента лакокрасочных материалов горячей сушки промышленного назначения, прежде всего эмалей для окраски автомобилей.

8.2.4. Имидосодержащие олигомеры

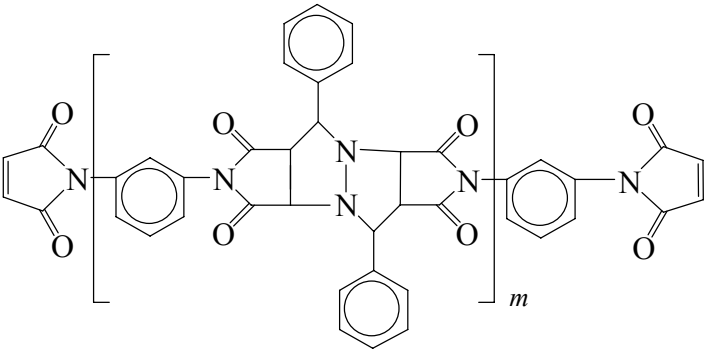
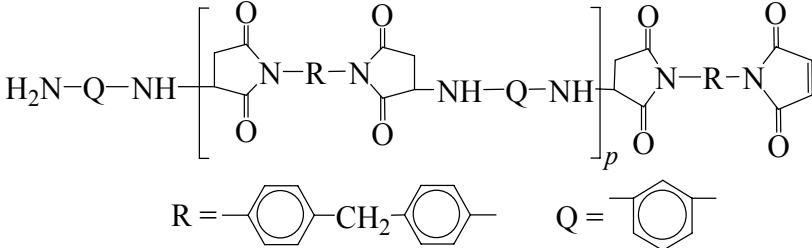
Перспективными модификаторами промышленно производимых меламиналкидных полимеров являются имидосодержащие полимеры и олигомеры. Их применение в ряде случаев позволяет существенно улучшить свойства формируемых покрытий горячего отверждения. Так, при модификации промышленно производимого меламиналкидного лака (марка МЛ-0136), который представляет собой раствор глицеринового полиэфира фталевой кислоты, модифицированного касторовым маслом с добавлением высокобутанализированной МФС, реакционноспособными имидосодержащими олигомерами, установлена их хорошая совместимость с растворами представленных в табл. 8.1 олигомерных соединений (композиции не расслаиваются при продолжительном хранении и хорошо формуруются в пленки).

Таблица 8.1

Имидосодержащие олигомерные модификаторы

Модификатор	Меламиноалкидный лак	Алкидный олигомер
Олигоmaleимидогидроксибензил (ОМИГФ) <div style="text-align: center;">  </div>	+	+

Окончание табл. 8.1

Модификатор	Меламино-алкидный лак	Алкидный олигомер
<p>Олигоимид на основе бензальзаина и <i>m</i>-фенилен-<i>бис</i>-малеинимида (ОИ)</p> 	+	-
<p>Полималеимидамин (ПМИА) на основе <i>N,N'</i>-дифенилметан-<i>бис</i>-малеинимида и <i>m</i>-фенилендиамина</p>  <p style="text-align: center;"> $R = \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{CH}_2 \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—}$ $Q = \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—}$ </p>	+	-

Найденные расчетным путем значения параметра растворимости Гильдебранда для вышеуказанных имидосодержащих олигомеров и алкидной и меламиноформальдегидной смол (табл. 8.2) незначительно отличаются друг от друга, что свидетельствует о термодинамической совместимости меламиноформальдегидной и алкидной смол со всеми имидосодержащими олигомерами и обеспечивает возможность их использования в качестве модифицирующих добавок.

Основные свойства имидосодержащих меламиноалкидных лаковых покрытий, модифицированных ПМИА, ОИ и ОМИГФ, представлены в табл. 8.3, из которой видно, что твердость всех образцов покрытий из лака МЛ-0136, модифицированного олигомерами, указанными в табл. 8.1, увеличивается примерно в 2 раза по сравнению с покрытием из немодифицированного лака.

Таблица 8.2

Параметры растворимости полимеров и модификаторов

Исследуемое вещество	Параметр растворимости, $(\text{Дж}/\text{м}^3)^{1/2}$
Алкидный олигомер	19,8
МФО	24,0–26,0
ПМИА	20,6
ОИ	20,5
ОМИГФ	20,7

Примечание. Для алкида средней жирности общий параметр растворимости составляет $19,8 (\text{Дж}/\text{м}^3)^{1/2}$; в состав меламиноалкидных лаков входит меламиноформальдегидная смола марки К-421-02, общий параметр растворимости которой находится в диапазоне $24,0\text{--}26,0 (\text{Дж}/\text{м}^3)^{1/2}$.

Прочность при ударе также возрастает приблизительно в 2 раза. Введение имидосодержащих модификаторов в определенной концентрации обеспечило достижение максимального балла по адгезии, определенной методом решетчатых надрезов. Метод по определению эластичности покрытий при изгибе не позволил зафиксировать различия между модифицированными и немодифицированными образцами – все образцы лаковых покрытий характеризуются высокой эластичностью. Покрытия не растрескиваются и не отслаиваются от подложек при перегибе их через стержень диаметром 1 мм.

Таблица 8.3

Основные свойства немодифицированных и модифицированных олигомерными имидосодержащими модификаторами меламиноалкидных покрытий, отвержденных при 130°C в течение 30 мин

Состав композиции	Твердость пленки, отн. ед.	Прочность при ударе, кгс · см	Адгезия к стали, балл	Эластичность, мм
Немодифицированный лак МЛ-0136	0,31	40	1	1
МЛ-0136 + 0,5% ПМИА	0,38	50	1	1
МЛ-0136 + 1% ПМИА	0,40	55	1	1
МЛ-0136 + 2% ПМИА	0,45	60	1	1
МЛ-0136 + 3% ПМИА	0,48	60	0	1
МЛ-0136 + 5% ПМИА	0,50	65	0	1
МЛ-0136 + 0,5% ОИ	0,38	60	1	1
МЛ-0136 + 1% ОИ	0,40	65	0	1
МЛ-0136 + 2% ОИ	0,45	70	0	1

Окончание табл. 8.3

Состав композиции	Твердость пленки, отн. ед.	Прочность при ударе, кгс · см	Адгезия к стали, балл	Эластичность, мм
МЛ-0136 + 3% ОИ	0,48	70	0	1
МЛ-0136 + 5% ОИ	0,52	85	0	1
МЛ-0136 + 0,1% ОМИГФ	0,59	50	0	1
МЛ-0136 + 0,3% ОМИГФ	0,62	50	0	1
МЛ-0136 + 0,5% ОМИГФ	0,65	55	0	1
МЛ-0136 + 0,7% ОМИГФ	0,67	55	0	1
МЛ-0136 + 1,0% ОМИГФ	0,68	60	0	1

На рис. 8.1 представлены экспериментальные данные, полученные при изучении кинетики отверждения покрытий, сформированных из немодифицированной смолы и из композиций путем измерения их относительной твердости в процессе отверждения при температуре 130°C.

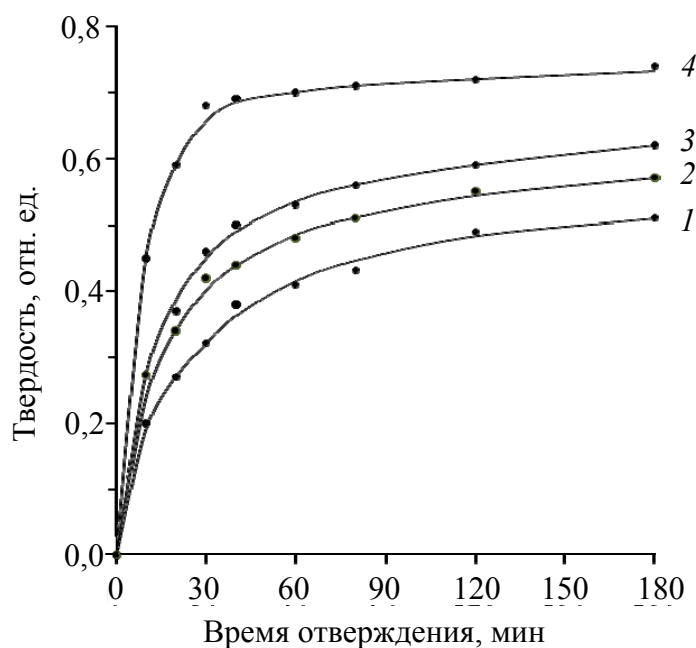


Рис. 8.1. Кинетика отверждения лака МЛ-0136, модифицированного имидосодержащими олигомерами:
 1 – без модификатора; 2 – ПМИА (3 мас. %);
 3 – ОИ (3 мас. %); 4 – ОМИГФ (1 мас. %)

Как показано на рис. 8.1, твердость покрытий для модифицированных образцов при одинаковом времени отверждения существенно

выше по сравнению с немодифицированным. Полученные данные свидетельствуют о том, что скорость отверждения немодифицированного лака МЛ-0136 значительно ниже, чем у образцов, модифицированных всеми предложенными олигомерами. Причем относительная твердость покрытия возрастает в ряду: МЛ-0136 < МЛ-0136 + ПМИА < МЛ-0136 + ОИ < МЛ-0136 + ОМИГФ.

Методом ИК-спектроскопии доказано, что при высокотемпературном отверждении меламиноалкидной смолы в присутствии имидосодержащих модификаторов структурирование полимерного покрытия происходит с участием двойных малеинимидных связей олигомеров. По-видимому, это связано с тем, что двойная связь в малеинимидных группах модификаторов, являясь электронодефицитной, благодаря соседству с карбонильными группами, может раскрываться при повышенной температуре, взаимодействуя с группами $>NH, -NH_2$ МФО с образованием пространственной полимерной структуры. Косвенно это предположение подтверждается и тем, что твердость покрытий, модифицированных ОМИГФ, имеющих реакционноспособные двойные связи в каждом элементарном звене, в отличие от других олигомеров, у которых эти фрагменты содержатся только в концевых группах, выше по сравнению с покрытиями, модифицированными ОИ и ПМИА.

Электронно-микроскопические снимки (увеличение в 1000 раз) показывают, что поверхность модифицированной ОМИГФ пленки (рис. 8.2, в), снятая с внешней стороны, является более ровной и гладкой по сравнению с покрытиями из немодифицированного меламиноалкидного лака (рис. 8.2, а). На микрофотографиях, снятых с внутренней поверхности пленок, четко видны кристаллы неорганической природы, вросшие в поверхность покрытия. Это, по всей вероятности, продукты коррозии – оксиды и гидроксиды железа. Заметно, что поверхность меламиноалкидной пленки, которая была получена нанесением модифицированной композиции на олигомерный подслой, заполнена кристаллами неравномерно, имеются участки чистого покрытия (рис. 8.2, з). При этом размер кристаллов достигает 6–9 мкм. В случае же нанесения немодифицированного меламиноалкидного покрытия непосредственно на металлическую пластину видны кристаллы другой формы, плотно покрывающие поверхность пленки (рис. 8.2, б).

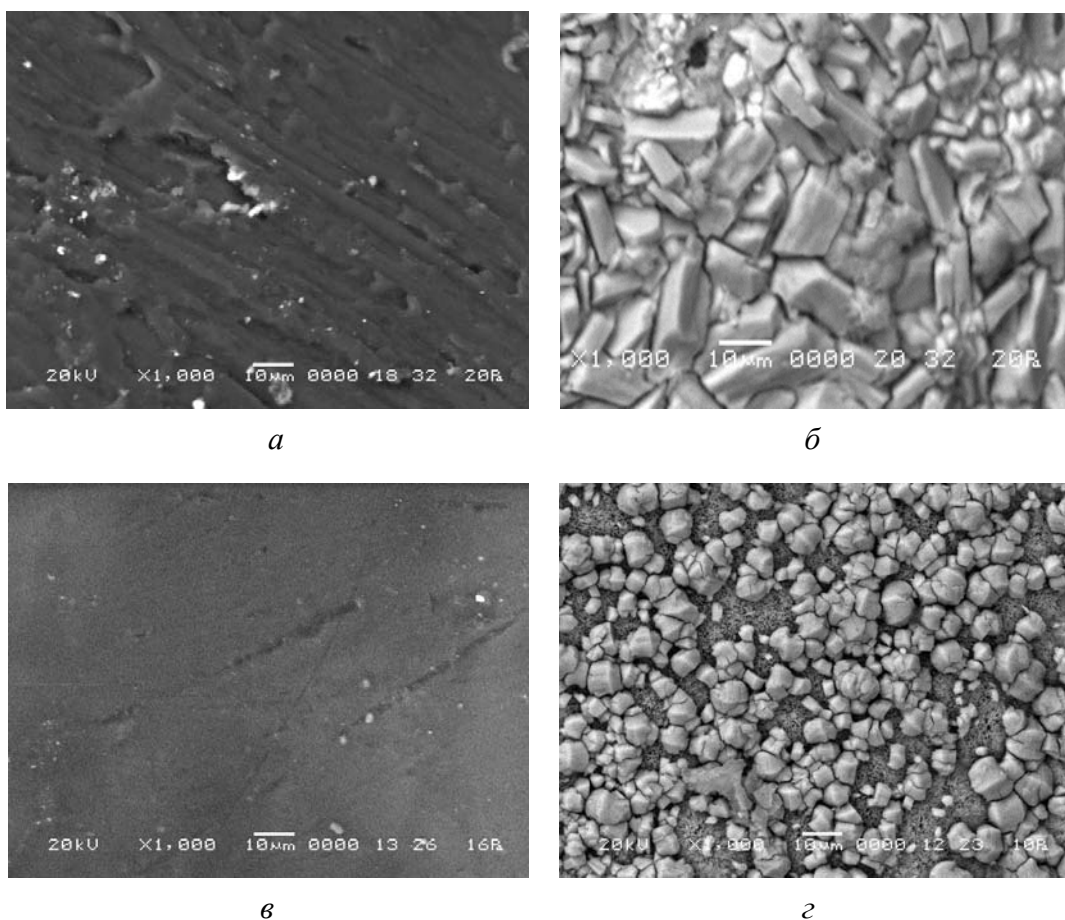


Рис. 8.2. Электронно-микроскопические изображения
меламиноалкидного покрытия:

- а, в* – внешняя сторона покрытия; *б, г* – внутренняя сторона покрытия;
а, б – покрытие из немодифицированного лака МЛ-0136;
в, г – покрытие из МЛ-0136, модифицированного 1 мас. % ОМИГФ,
нанесенного на олигомерный подслоя

При таком способе формирования покрытия увеличивается и средний размер кристаллов, достигая 15–20 мкм при одинаковом времени воздействия водной среды на образцы. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что ионы металла, которые мигрируют с подложки в полимерный слой, являются центрами роста подпленочной коррозии. Таким образом, использование имидосодержащего олигомера, имеющего в своем строении имидные фрагменты, функциональные группы, а также двойные связи в малеинимидных циклах, обеспечивающие улучшение адгезионных характеристик покрытия, замедляет процесс образования подпленочной коррозии на стальных субстратах.

8.3 Фенолоформальдегидные смолы

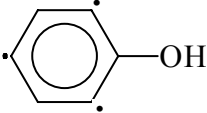
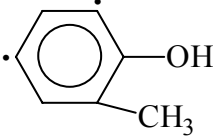
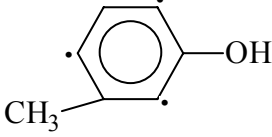
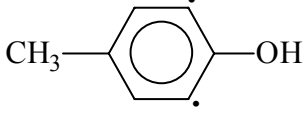
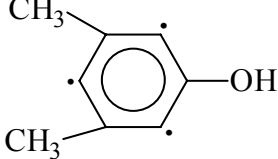
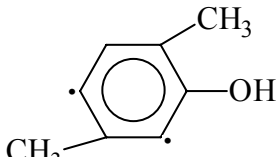
Из фенольных соединений для синтеза фенолоформальдегидных олигомеров используют фенол и его алкилзамещенные производные, а также некоторые двухатомные фенолы (табл. 8.4).

В зависимости от характера исходных мономеров, а также структуры и свойств образующихся продуктов, все фенолоформальдегидные олигомеры, выпускаемые промышленностью, можно разделить на следующие группы:

- немодифицированные;
- модифицированные;
- водорастворимые и водоразбавляемые.

Таблица 8.4

Соединения для синтеза фенолоформальдегидных пленкообразователей

Наименование	Структурная формула
Фенол	
Крезол	
<i>m</i> -Крезол	
<i>p</i> -Крезол	
3,5-Ксиленол	
2,5-Ксиленол	

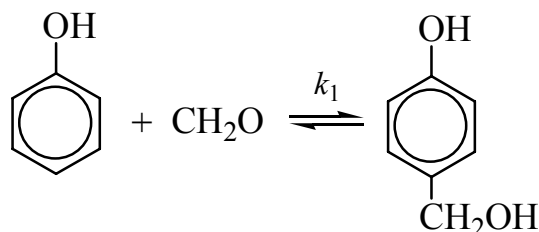
Окончание табл. 8.4

Наименование	Структурная формула
3,4-Ксиленол	
<i>n</i> -трет-Бутилфенол	
4,4'-Дигидроксидифенилпропан (дифенилолпропан)	
Резорцин	
Диметилфенил- <i>n</i> -крезол	
<i>n</i> -октилфенол	

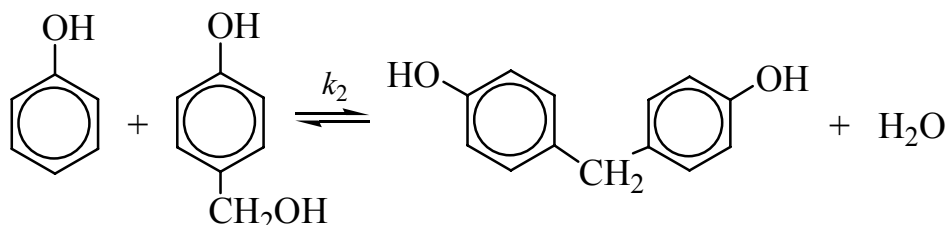
Примечание. • – активные реакционные центры, имеющие повышенную электронную плотность.

Поликонденсация фенола с формальдегидом – сложная совокупность последовательных и параллельных реакций. Наиболее типичные и многократно повторяющиеся – присоединение формальдегида к фенолу (гидроксиметилирование фенола) и поликонденсация образовавшихся метилолфенолов между собой и с олигомерными продуктами. При гидроксиметилировании формальдегид присоединяется к фенолу по орто- и параположениям, атомы углерода в которых имеют повышенную электронную плотность. По этим же активным центрам идут реакции поликонденсации с участием фенола.

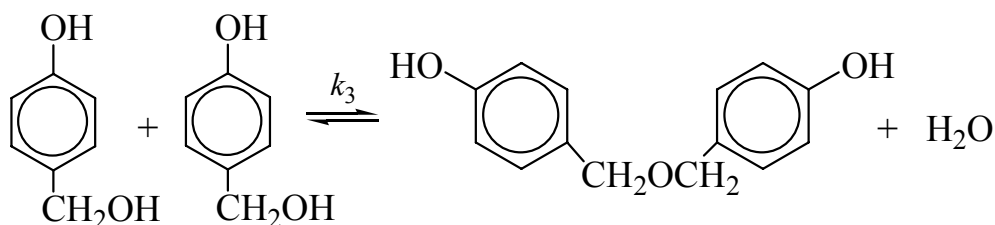
Основные реакции синтеза фенолоформальдегидных олигомеров, на примере протекающих в параположении, можно представить следующим образом. На первой стадии происходит образование метилольного производного фенола:



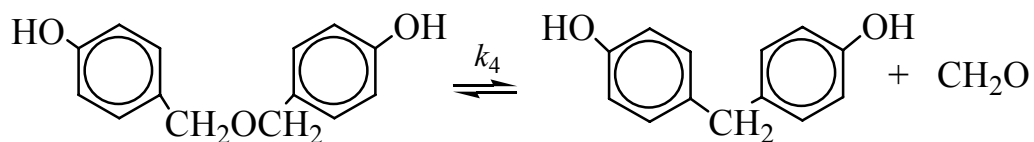
Монометилфенолы далее могут вступать в реакцию конденсации с фенолом с получением метиленовых мостиков между фенольными ядрами:



или друг с другом:



Кроме того, возможно разрушение диметиленэфирной связи $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ с выделением формальдегида, что также приводит к образованию метиленовых мостиков:



Превращения, аналогичные этим реакциям, протекают и по ортоположениям фенола. Процесс поликонденсации фенолов с формальдегидом в отсутствие катализаторов идет с невысокой скоростью. Поэтому реакцию чаще всего проводят при катализе

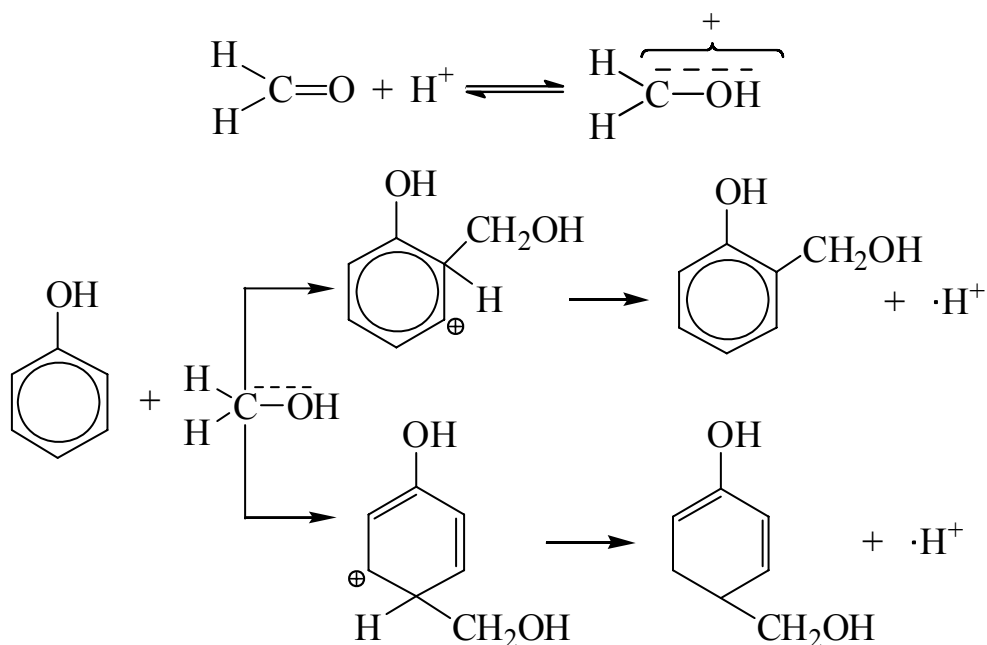
кислотами или основаниями. Иногда катализ осуществляется солями металлов.

8.3.1. Поликонденсация фенола с формальдегидом при кислотном катализе.

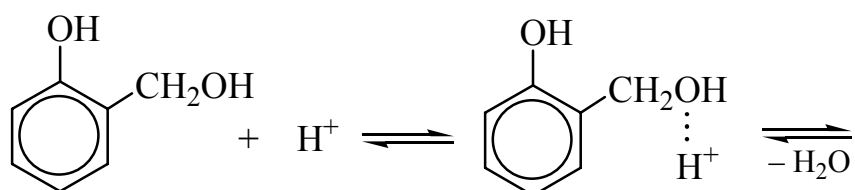
Новолаки

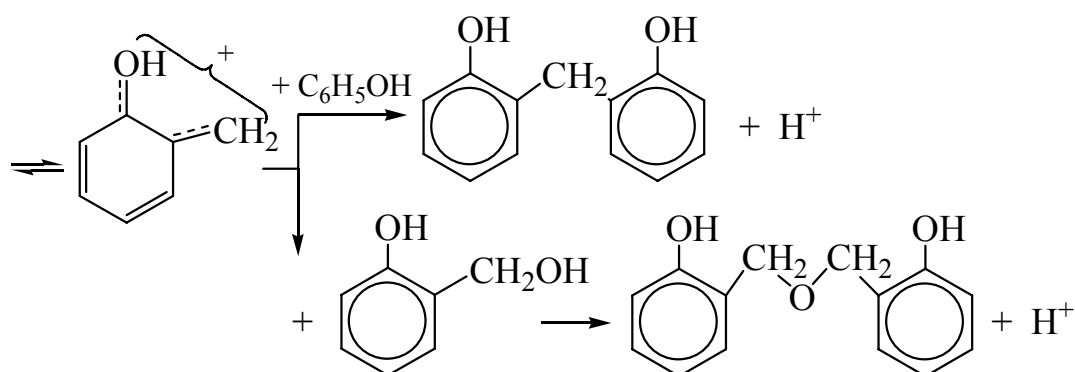
Кислотному катализу подвержены все основные реакции, идущие при поликонденсации фенола с формальдегидом. Это – гидроксиметилирование и конденсация, протекающая с участием метилольных производных.

Сущность кислотного катализа гидроксиметилирования – повышение электрофильности формальдегида за счет его протонирования:



В кислой среде *o*- и *n*-метилольные производные нестабильны и образуют сравнительно устойчивые и долгоживущие ионы карбония, которые, в свою очередь, реагируют как электрофильные агенты с фенолом или с метилольными производными. Возможная схема реакции *o*-метилольных производных показана ниже:





Аналогичным образом может быть представлено образование *o*-, *n*-дигидроксбензилового эфира и *o*-, *n*-дигидроксиdifенилметана. Образовавшиеся двухатомные фенолы вступают в аналогичные превращения, в результате которых получают олигомерные продукты.

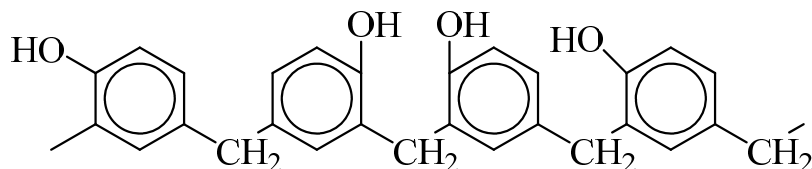
Кислотный катализ эффективен в области pH, равном 1–4. В более кислых средах проводить процесс нецелесообразно, поскольку в этих условиях снижается активность фенольного компонента в результате его протонирования по гидроксильной группе.

Все рассмотренные реакции протекают легко при довольно низких температурах и сопровождаются значительным выделением тепла (88 кДж/моль фенола, вступившего в реакцию).

При конденсации фенола с формальдегидом в кислой среде по достижении определенной степени конверсии (50–70% по формальдегиду) происходит расслоение реакционной массы. И далее процесс протекает в гетерогенной системе. После расслоения системы мономеры и продукты реакции не распределяются между фазами. Концентрация фенола больше в органической фазе, а формальдегида – в водной.

Структура продуктов конденсации фенола с формальдегидом определяется соотношением исходных веществ. При избытке формальдегида (мольное соотношение $\text{CH}_2\text{O} : \text{фенол} > 1$) нельзя получить плавкие растворимые продукты. Высокая функциональность фенола ($f = 3$) и нестабильность метилольных производных в кислой среде приводит к образованию полимера с неограниченно развитой пространственной структурой. Поэтому процесс синтеза фенолоформальдегидных олигомеров в кислой среде можно проводить лишь при недостатке формальдегида (т. е. при мольном соотношении $\text{CH}_2\text{O} : \text{фенол} < 1$). В этом случае получают термопластичные фенолоформальдегидные олигомеры, не содержащие

в своей структуре метилольных групп. Их обычно называют **новолачными**. Структура новолачного олигомера представляется следующим образом:



Изомерный состав новолачных олигомеров (соотношение *o,o*-, *o,n*- и *n,n*-структурных фрагментов) определяется соотношением скоростей реакций, протекающих по орто- и параположениям фенольных ядер. Следует иметь в виду, что реакционная способность параположения несколько выше, чем ортоположения. Это различие особенно значительно в случае реакции конденсации с участием метилольных производных, но с повышением температуры и pH среды оно уменьшается.

Молекулярная масса новолачных олигомеров определяется соотношением мономеров в исходной смеси, составляя 600–700 (среднечисловая молекулярная масса). Отношение \bar{M}_w / \bar{M}_n для этих олигомеров равно 2,0–2,4, что близко к наиболее вероятному распределению по Флори.

Отсутствие в структуре новолачного олигомера диметиленэфирных мостиков обусловлено низкой долей реакции конденсации метилольных производных из-за избытка фенола и склонностью дигидроксibenзильного эфира к гидролизу и деструкции с выделением формальдегида в кислых средах.

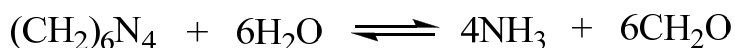
Спирторастворимые новолачные олигомеры – линейные продукты конденсации фенолов с формальдегидом. Их получают при проведении процесса с избытком фенола в кислой среде. Такие олигомеры не содержат в своей структуре реакционноспособных метилольных групп, и их принято рассматривать как термопластичные.

Это твердые, хрупкие продукты с температурой размягчения от 70 до 90°C. Небольшая молекулярная масса и относительно высокая доля полярных фенольных гидроксильных групп в структуре молекулы обуславливают хорошую растворимость этих олигомеров в спиртах. В то же время новолачные олигомеры не растворяются в неполярных органических растворителях. Относительно высокие температуры размягчения и растворимость в спиртах позволяют использовать новолачные олигомеры в виде спиртовых

лаков и политуры для получения термопластичных покрытий по дереву. Основное достоинство этих материалов – их дешевизна и широкая доступность, однако качество покрытий невысокое: они хрупкие, со временем приобретают красноватый оттенок за счет окисления свободного фенола, всегда присутствующего в небольших количествах (до 7 мас. %) в новолачных олигомерах.

Новолачные олигомеры могут быть использованы и как терморезактивные материалы. В этом случае они применяются в сочетании с другими компонентами (мономерными или олигомерными), способными реагировать с ними с образованием трехмерной структуры.

Новолачный олигомер может принимать участие в реакции отверждения за счет фенольных гидроксильных групп, а также за счет *o*- и *n*-положений ароматических ядер, оставшихся свободными при его синтезе. Так, например, новолачные олигомеры могут быть переведены в трехмерную структуру добавлением к ним уротропина (гексаметилен тетраамина), способного разлагаться при повышенных температурах в присутствии воды на формальдегид и аммиак:

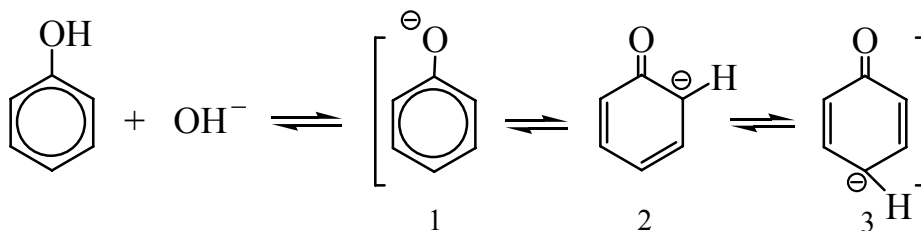


Выделяющийся формальдегид реагирует с новолачным олигомером по *o*- и *n*-положениям ароматических ядер, за счет чего образуются метилольные группы, способные в этих условиях к дальнейшей поликонденсации. Данный метод используется в промышленности пластических масс. В лакокрасочном производстве для их отверждения применяются эпоксидные олигомеры, которые реагируют с новолачными по фенольным гидроксильным группам. Способность новолачных олигомеров реагировать с эпоксидными положена в основу создания эпоксидно-новолачных лакокрасочных материалов, обладающих исключительно высокими механическими, защитно-декоративными свойствами.

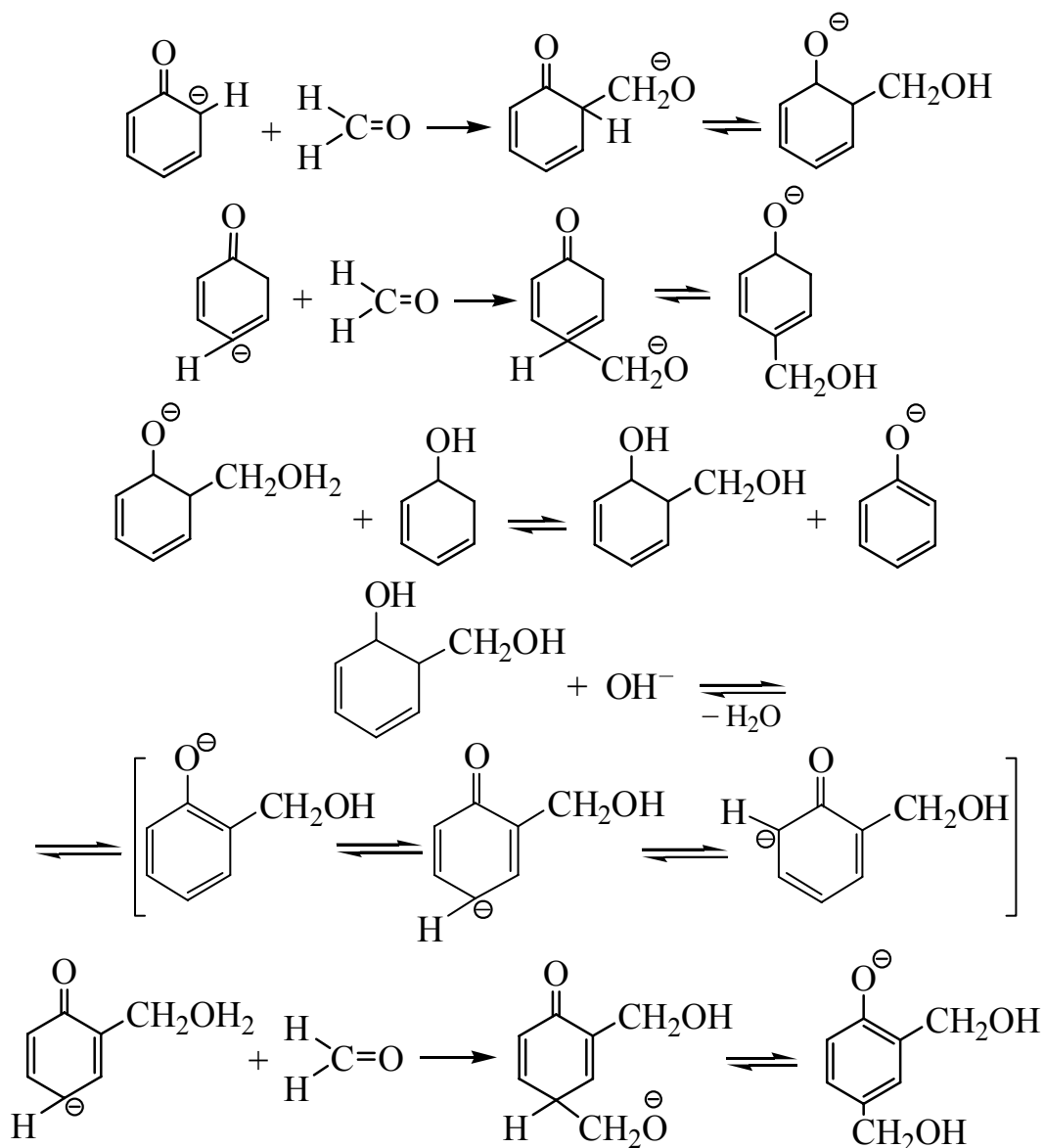
8.3.2. Поликонденсация фенола с формальдегидом при основном катализе. Резолы

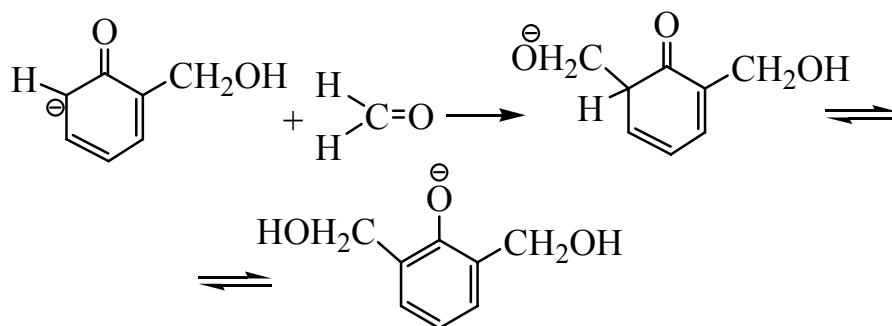
Основной катализ сводится к повышению активности фенола в реакции с электрофильными агентами (например, с формальдегидом). Эффективность основного катализа обусловлена, в первую очередь, способностью фенола реагировать с формальдегидом в форме псевдокислоты (С-Н-кислоты). Образование анионов псев-

докислоты с высокой нуклеофильностью можно представить следующей схемой:



Локализация отрицательного заряда в орто- и параположениях соответствующих анионов псевдокислоты (2 и 3) обеспечивает их высокую реакционную способность с формальдегидом:



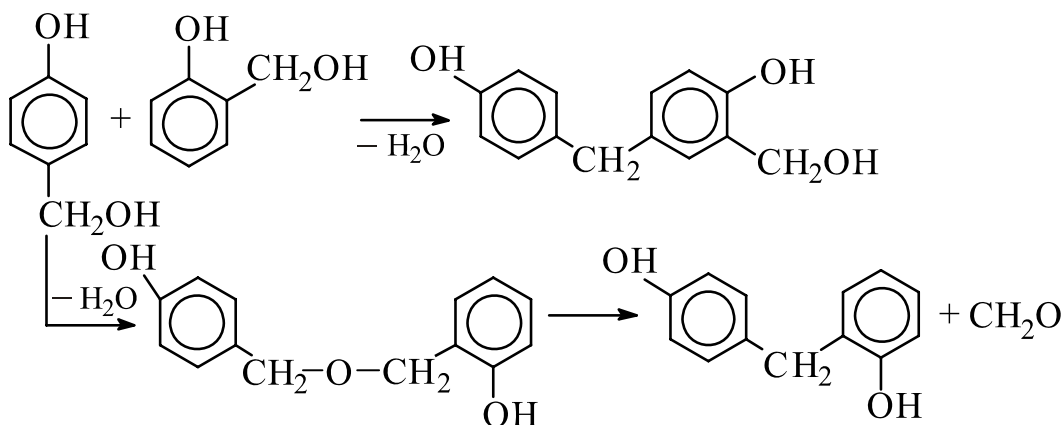


В результате этих реакций, которые протекают при взаимодействии фенола с формальдегидом в присутствии щелочи, и других аналогичных превращений могут образоваться моно-, ди- и триметилольные производные фенола.

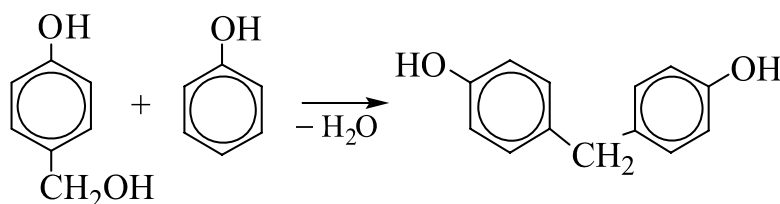
Следует отметить, что активность орто- и параположений метилрофенолов в щелочной среде выше, чем у исходного фенола, поэтому образование ди- и триметилольных производных происходит даже при избытке фенола в реакционной массе.

Образующиеся метилольные производные в щелочной среде (в отличие от кислот) вполне устойчивы до температуры примерно 60°C и не подвергаются дальнейшим превращениям. При более высоких температурах с их участием происходят реакции, показанные ниже на примере метилольных производных. Основной катализ эффективен при $\text{pH} \geq 9$.

Гомоконденсация метилольных производных:



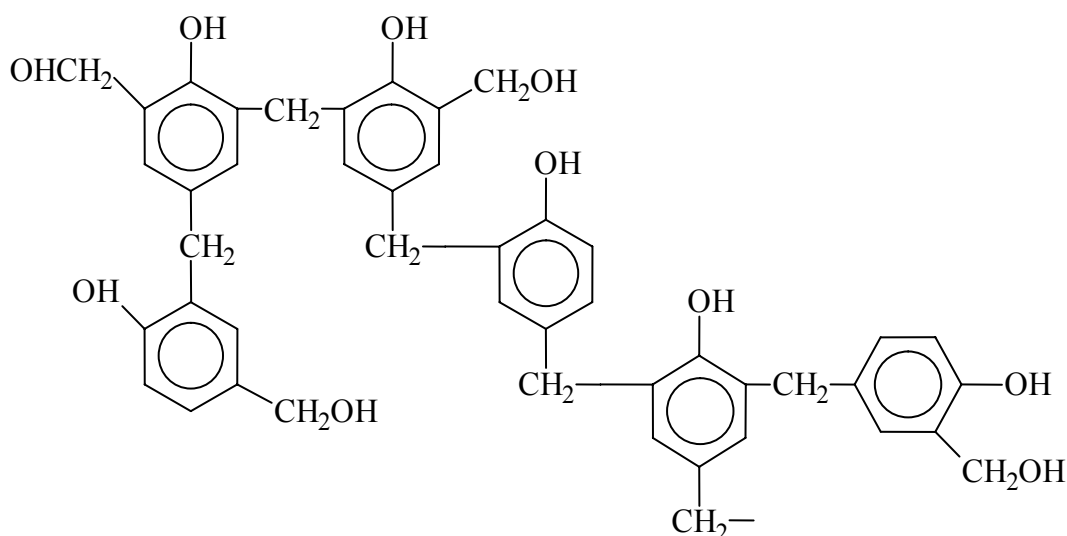
Конденсация метилольных производных с фенолом:



В полученных продуктах ароматические ядра связаны в основном метиленовыми мостиками. Образующиеся наряду с метиленовыми диметиленэфирные мостики в щелочной среде неустойчивы и разлагаются с выделением формальдегида.

Конденсация фенола с формальдегидом в щелочной среде – экзотермическая реакция, однако тепловой эффект ее (≈ 58 кДж/моль фенола) несколько ниже, чем в кислой среде. Относительная устойчивость метилольных производных в щелочной среде, особенно при невысоких температурах, позволяет легко управлять процессом синтеза олигомеров, останавливая его на любой стадии, вплоть до стадии образования ди- и триметиллфенолов.

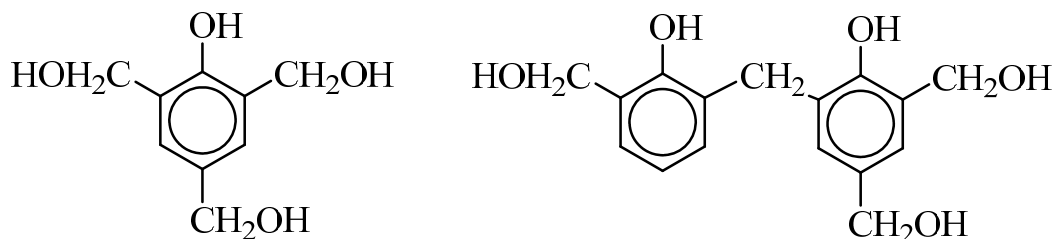
Синтез фенолоформальдегидных олигомеров в щелочной среде ведут обычно в избытке формальдегида (мольное соотношение формальдегид : фенол = 1,2–2,5), при этом получают разветвленные олигомеры, содержащие функциональные метилольные группы:



Резолы имеют молекулярную массу от 700 до 900. Молекулярно-массовое распределение довольно узкое и соответствует распределению по Флори.

Спирторастворимые резолы – продукты конденсации фенолов с формальдегидом преимущественно разветвленного строения. Получают их при проведении процесса с избытком формальдегида в щелочной среде. При использовании бифункциональных фенолов образуются резолы линейного строения с концевыми метилольными группами. Молекулярная масса и физические показатели получаемых продуктов определяются условиями проведения процесса. При сравнительно низких температурах ($\approx 70^\circ\text{C}$) образуются жидкие

олигомеры с невысокой молекулярной массой. По существу они представляют собой смесь различных одно- и двухъядерных метиллолфенолов с высоким содержанием метилольных групп:



Полярность и низкая молекулярная масса этих продуктов обуславливают их способность растворяться даже в воде. При повышении температуры поликонденсации (70–95°C) получают полиядерные олигомеры с молекулярной массой 700–900 и содержанием метилольных групп 10–15%. Это высоковязкие или твердые продукты с температурой размягчения 70–80°C. Резолы хорошо растворяются в спиртах, кетонах, эфирах, но не растворяются в неполярных органических растворителях и маслах. Используются резолы в лакокрасочной промышленности в виде спиртовых лаков с содержанием основного вещества 20–50% (бакелитовые лаки).

Разветвленные резолы – термореактивные олигомеры, способные переходить при нагревании в трехмерные структуры (отверждаться) за счет дальнейшего углубления реакции поликонденсации. Основные реакции при отверждении – гомоконденсация метилольных групп, а также взаимодействие метилольных групп по орто- и параположениям ароматических ядер, оставшихся свободными при синтезе резольных олигомеров. Отверждение протекает при температуре >100°C. При $T > 200^\circ\text{C}$ покрытия темнеют и их свойства ухудшаются за счет деструктивных процессов.

Отверждение резолов можно проводить и при более низкой температуре (до комнатной), в присутствии кислых катализаторов, повышающих реакционную способность метилольных групп. В качестве катализаторов используют соляную, серную, фосфорную, щавелевую кислоты и *n*-толуолсульфокислоту. Их добавляют до pH ≤ 4 незадолго до нанесения лака во избежание преждевременного отверждения. Наиболее активны серная и соляная кислоты. Но вводить их можно только в композиции, предназначенные для покрытий по дереву. В покрытиях по металлу эти кислоты вызывают коррозию.

Покрытия на основе таких лаков обладают высокой твердостью, однако другие их механические показатели невысокие. Они отличаются очень хорошей стойкостью к действию органических растворителей и кислотостойкостью. Щелочи разрушают покрытия (образование фенолятных групп). Резолы относительно термостойки, и их можно длительно эксплуатировать при 160–170°C. Атмосферостойкость покрытий невысокая. Под действием солнечного света и высоких температур покрытия темнеют и становятся более хрупкими. Основное применение резолов – антикоррозионная защита черных металлов и электроизоляционные покрытия. Кроме того, бакелитовые лаки используют в качестве клеев и пропиточных материалов.

В промышленности выпускаются *крезолоформальдегидные и фенолокрезолоформальдегидные полимеры* новолачного и резольного типов. В целом технология получения крезоло-, фенолокрезоло- и фенолоксиленолоформальдегидных полимеров не отличается от технологии производства фенолоформальдегидных полимеров.

В промышленном производстве *фенолоформальдегидных олигомеров* из двухатомных фенолов используют только резорцин. Присутствие двух фенольных гидроксиллов в одной молекуле придает резорцину весьма высокую реакционную способность по отношению к электрофильным агентам. Резорциноформальдегидные полимеры обладают более высокими теплостойкостью и твердостью, чем фенолоформальдегидные. Они имеют хорошую адгезию ко многим материалам. Из резорциновых поликонденсатов готовят клеи, водные дисперсии и замазки. Клеи отверждаются без нагревания и в отсутствие катализаторов, что позволяет использовать их при изготовлении крупногабаритных изделий. В отличие от фенольных, резорциновые полимеры нетоксичны, вследствие чего они находят применение в такой специфической области, как зубоврачебная техника (изготовление пломб).

Для снижения стоимости олигомеров часть резорцина в рецептуре заменяют фенолом. Такие резорцинофенолоформальдегидные олигомеры превосходят фенолоформальдегидные по твердости и теплостойкости.

Особое место занимают продукты конденсации *бисфенолов*. Продукты конденсации бисфенолов с формальдегидом, например 4,4'-дигидроксидифенилметан или фенолфталеин, образуют разветвленные олигомеры, дающие после отверждения полимеры, отличающиеся повышенной тепло- и термостойкостью, высокими значениями

коксового остатка. Конденсация при избытке формальдегида приводит к образованию ди-, три- и тетрагидроксиметильных производных. Часто для улучшения тепло- и термостойкости осуществляют совместную конденсацию фенола и бисфенолов с формальдегидом.

При взаимодействии *фенола с ацетальдегидом, масляным и бензальдегидом* образуются лишь термопластичные низкомолекулярные продукты. Они имеют низкие температуры размягчения и высокую хрупкость, поэтому не нашли практического применения. Ограниченно используются фенолоацетальдегидные олигомеры в сочетании с этилцеллюлозой (20%) и канифолью (15%) для приготовления спиртовых лаков. Несколько большее применение получили фенолофурфурольные олигомеры.

При конденсации с фенолом вместо альдегидов можно использовать *гексаметилентетрамин*. Поликонденсацию проводят при большом мольном избытке фенола (3–6/1) в водном или спиртовом растворе при температуре кипения массы либо в расплаве при 115°C. Получаемые фенологексаметилентетраминовые олигомеры содержат до 8% связанного азота в виде дигидроксидибензиламинов или тригидрокситрибензиламинов.

Отверждение олигомеров сопровождается выделением аммиака и превращением лабильных аминометиленовых групп в термически более стойкие метиленовые. Фенологексаметилентетраминовые олигомеры применяют в качестве связующих в производстве прессовочных порошков, слоистых пластиков, а также лакокрасочных материалов.

Модифицирование фенолоформальдегидных смол можно осуществлять и путем их *совмещения с другими полимерами*: эпоксидами, полиамидами, поливинилхлоридом, каучуками, поливинилбутиралем.

Полимеры, совмещенные с поливинилбутиралем. Фенолоформальдегидные олигомеры резольного типа совмещают с поливинилбутиралем для получения полимеров с высокой адгезией к коже, хлопчатобумажным и стеклянным тканям, древесине и т. д. Такие полимеры используют в качестве клеев в промышленности и быту. Они выпускаются под разными марками (БФ-1, БФ-2, БФ-3 и др.), различающимися соотношением фенолоформальдегидного олигомера и поливинилбутирала.

При покрытии серебряной амальгамы зеркал применяют зеркальную эмаль, представляющую собой фенолоформальдегидные

олигомеры резольного типа с добавками небольшого количества поливинилбутираля (1 мас. ч. на 5 мас. ч. олигомера). Технология производства зеркальной эмали не отличается от технологии изготовления клеев.

Кроме поливинилбутираля в производстве клеев находит применение поливинилформальэтилаль. Поливинилформальэтилаль растворяют при 45–55°C в смеси спирта с ацетоном. К полученному раствору добавляют стабилизатор – этиловый эфир ортокремневой кислоты, после чего вводят водно-спиртовой раствор резольного фенолоформальдегидного олигомера. Клей используют в качестве связующего в производстве стеклопластиков.

Полимеры, совмещенные с карбамидоформальдегидными и другими олигомерами. В промышленности широко применяют продукты совмещения фенолоформальдегидных олигомеров с карбамидо- и меламиноформальдегидными, получаемые как смешением соответствующих готовых олигомеров, так и совместной поликонденсацией фенола, карбамида, меламина или анилина с формальдегидом.

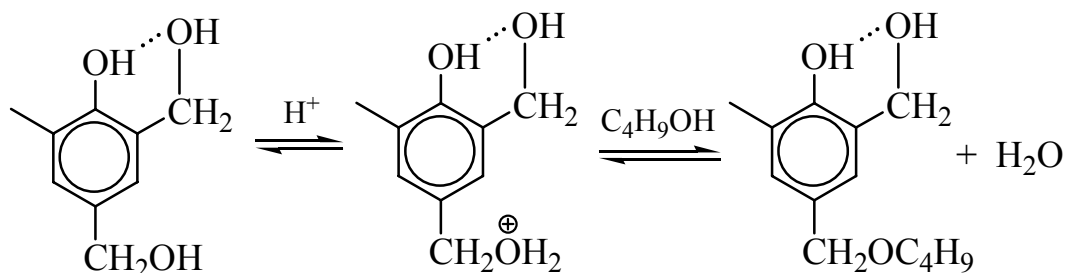
Следует отметить, что производство фенолоформальдегидных олигомеров (вместе с гомологами фенола) составляет более 95% от общего объема производства всех фенолоальдегидных олигомеров.

8.4 Модифицированные фенолоформальдегидные олигомеры

Цель модификации – улучшение физико-механических свойств фенолоформальдегидных олигомеров. Химическое взаимодействие модификатора с фенолоформальдегидными олигомерами возможно лишь с участием метилольных групп последних, поэтому для модификации используются олигомеры резольного типа.

Для получения этерифицированных фенолоформальдегидных олигомеров чаще всего применяют *n*-бутанол. Использование спиртов с меньшим числом атомов углерода не обеспечивает эластичности и достаточной растворимости олигомеров в ароматических углеводородах и маслосодержащих пленкообразующих веществах. Применение спиртов с более длинной алифатической цепью (например, гексилового) приводит к сильному снижению твердости покрытий.

Основная реакция при этерификации – взаимодействие метилольных групп резоло с бутанолом. В случае кислотного катализа она идет при 40°C. Наиболее активны при этом метилольные группы *n*-положения. В *o*-положении они менее реакционноспособны из-за внутримолекулярной водородной связи:



В случае основного катализа эта реакция протекает при более высокой температуре.

Для бутанолиза используют низкомолекулярные резолы или фенолоспирты, полученные в основном катализе при температуре 20–70°C. Бутанолизацию проводят в кислой (при 40°C) или щелочной среде (при 100–110°C). Способ определяется дальнейшим назначением бутанолизированного олигомера. При этом в обоих случаях протекает и процесс дальнейшей поликонденсации с участием метилольных групп по обычной схеме.

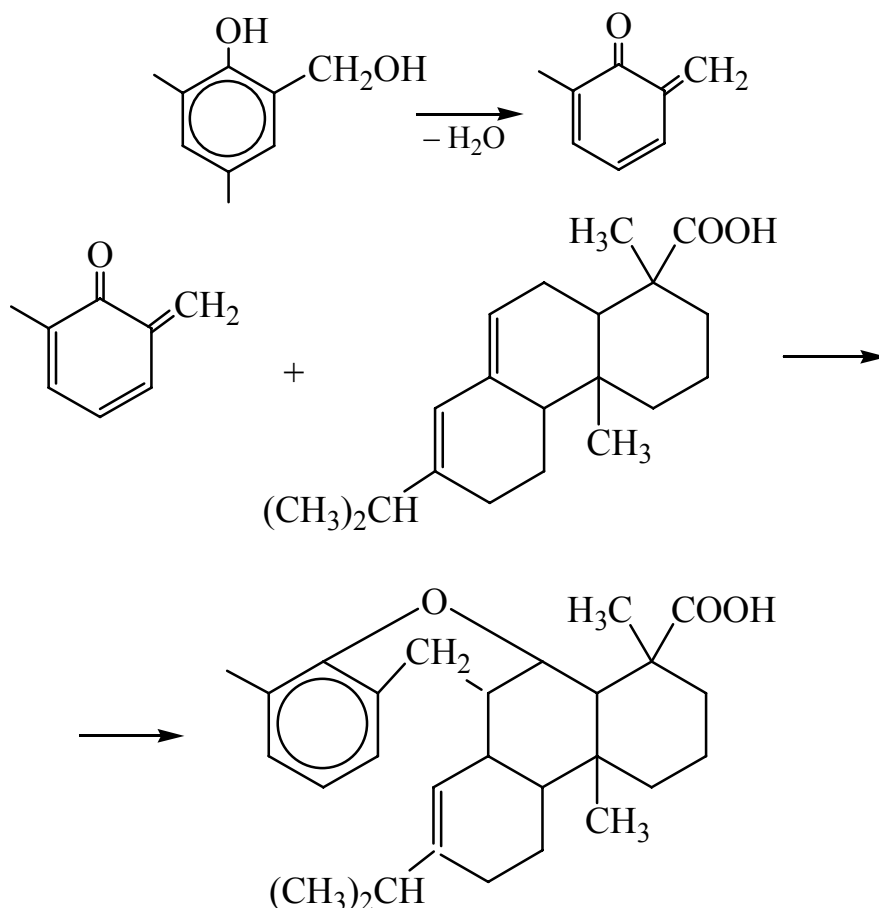
Бутанолизированные фенолоформальдегидные олигомеры получают с использованием самых различных фенолов – фенола, крезолов, ксиленолов, диоксидифенилпропана и их смеси. Этерифицированные спиртами резолы – термореактивные олигомеры. Они так же, как и немодифицированные резолы, способны отверждаться за счет дальнейшей конденсации с участием свободных метилольных групп. В этой реакции могут принять участие при ≈150°C и алкоксильные группы.

Этерифицированные олигомеры сами по себе не употребляются как пленкообразующие. Их используют в композициях с эпоксидными олигомерами. Такие материалы обладают высокой химической стойкостью в сочетании с хорошей эластичностью. Их применяют для защиты консервной тары и аэрозольных баллонов, предназначенных для продуктов бытовой химии.

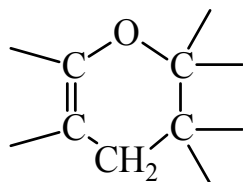
При взаимодействии фенолоформальдегидных олигомеров с канифолью получают высокоплавкие твердые продукты ($T_{пл} = 100–135^\circ\text{C}$) – так называемые искусственные копалы, которые используются как добавки к различным пленкообразующим

(маслам, алкидам, нитроцеллюлозе) для повышения твердости покрытий.

При нагревании (плавлении) резолов с канифолью ($T = 180^\circ\text{C}$) взаимодействие происходит по схеме:



Метилольные производные при нагреве превращаются в хинонметидные. Взаимодействие последних с канифолью по одной из ее двойных связей приводит к образованию хромановых колец:



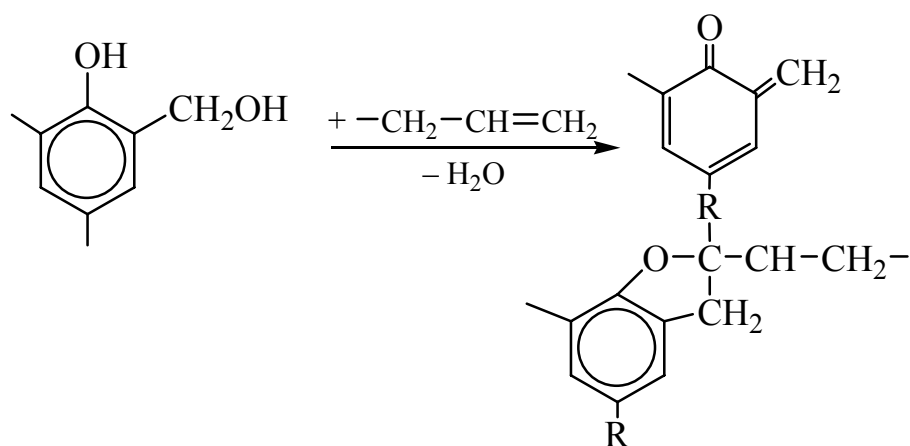
Канифолью обычно модифицируют маслорастворимые резолы. Сплавление резолов с канифолью проводят при большом избытке последней (до 80–90% от массы резола), что обуславливает высокое кислотное число полученных продуктов. Для снижения кислотного числа карбоксильные группы смоляных кислот канифоли

можно этерифицировать многоатомными спиртами (например, глицерином или пентаэритритом) при 200–205°C. Этерифицированные спиртами продукты имеют высокую температуру плавления (150–180°C) и отличаются повышенной водо- и щелочестойкостью.

Иногда для сплавления с канифолью используют и новолачные олигомеры. Однако из-за отсутствия в них метилольных групп происходит лишь диспергирование новолачного олигомера в канифоли, а не химическое взаимодействие.

Для модификации маслами применяются маслорастворимые фенолоформальдегидные олигомеры, как немодифицированные (на *n-трет*-бутилфеноле), так и модифицированные (этерифицированные спиртами и продукты взаимодействия с канифолью).

Совмещение с маслами олигомеров резольного типа на основе *n-трет*-бутилфенола и этерифицированных спиртами резолов не является простым физическим процессом взаимного растворения, а представляет собой химическое взаимодействие обоих компонентов, протекающее с участием метилольных групп резола и двойных связей масла. Как и в случае канифоли, эта реакция протекает при 170–180°C (через хинонметидные структуры с образованием хромановых колец):



В маслах в реакцию вступают лишь активированные сопряженным двойные связи. Протекание этих процессов возможно как при получении лакокрасочных материалов (высокотемпературное совмещение компонентов), так и при формировании покрытий на подложке в условиях высокотемпературного отверждения. Во всех случаях процесс отверждения покрытий на основе модифицированных маслами фенолоформальдегидов происходит, главным образом, за счет окислительной полимеризации по двойным связям растительных масел.

Глава 9

ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ, АКРИЛОВЫЕ И ВИНИЛОВЫЕ СМОЛЫ

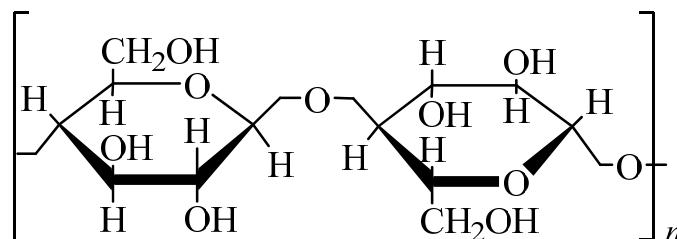
Для отделки мебели, автомобилей, приборов и т. п. широко применяются лакокрасочные материалы на основе термопластичных полимеров. Их преимущества заключаются в простоте нанесения и сушки.

Ускоренное высыхание пленкообразующих композиций на основе термопластичных смол обусловлено высокими значениями температуры стеклования используемых полимеров (как правило, выше комнатной). Поскольку растворы термопластичных полимеров при сравнительно низкой концентрации имеют высокую вязкость, обеспечивается быстрое практическое высыхание нанесенных покрытий.

9.1 Производные целлюлозы

Целлюлоза – это полимер, состоящий из элементарных звеньев ангидро-D-глюкозы, которые соединены в 1 и 4 положениях с помощью гликозидных связей в β -конфигурации.

Структура целлюлозы может быть представлена следующим образом:



Из-за наличия в системе макромолекул полимера сильных водородных связей целлюлоза плохо растворяется в большинстве органических растворителей. Это является причиной ограничения доступности реагентов ряда функциональных групп. В результате полимерные макромолекулы во многих химических реакциях претерпевают полимераналогичные превращения с образованием разнообразных функциональных групп в макромолекулярных цепях.

В лакокрасочной промышленности используются, главным образом, сложные или простые эфиры целлюлозы. При уменьшении числа свободных гидроксильных групп в макромолекулах целлюлозы межмолекулярные связи ослабляются и получаемые продукты приобретают растворимость в органических растворителях. В процессе химической обработки целлюлозы происходят как полимераналогичные превращения в ее макромолекулах, так и частичная деструкция полимерных цепей, приводящая к уменьшению молекулярной массы полимера и повышению его растворимости. Однако при этом снижается эластичность и ухудшаются механические свойства покрытий, формируемых на основе таких пленкообразующих.

Следовательно, для разработки качественных пленкообразующих необходимо в первую очередь установление четких корреляций между химическим строением, величиной молекулярной массы производных α -целлюлозы и свойствами растворов полимерных композиций, пригодных для формирования покрытий.

9.1.1. Нитрат целлюлозы

Процесс нитрования целлюлозы проводят смесью азотной и серной кислот в строго соблюдаемых технологических режимах.

Изменяя технологические параметры процесса нитрования, можно регулировать как степень деструкции, так и степень этерификации макромолекул целлюлозы.

В лакокрасочном производстве используются нитраты целлюлозы с содержанием азота 10,7–12,2%, что соответствует замещению 2,00–2,25 гидроксильных групп в каждом элементарном звене молекул целлюлозы.

Нитрат целлюлозы характеризуют величиной вязкости стандартных растворов. Нитрат целлюлозы с пониженной молекулярной массой образует растворы с повышенным содержанием сухого остатка (при стандартной вязкости), которые используют для приготовления лаков по дереву. Такие нитраты целлюлозы не рекоменду-

ются для применения в случаях, когда требуются высокая прочность и большая долговечность покрытия. Продукты же с повышенной молекулярной массой более пригодны для автомобильных лаков.

Температура стеклования нитрата целлюлозы равна 53°C, и поэтому для придания покрытиям необходимой эластичности, адгезии и блеска необходимо модифицировать полимер, вводя в лакокрасочный материал внешний пластификатор. Пластификаторами для нитратцеллюлозного пленкообразователя являются мономерные и полимерные эфиры алифатических и ароматических кислот. Например, эфиры себаценовой и адипиновой кислот обеспечивают повышенную эластичность покрытий при более низких температурах по сравнению с ароматическими соединениями, но, кроме того, эти вещества являются и стабилизаторами нитрата целлюлозы при защите от ультрафиолетового излучения. Для получения покрытий с комплексом заданных свойств часто используются смеси пластификаторов.

Для увеличения блеска и адгезии покрытий нитрат целлюлозы модифицируют добавлением различных смол (природных, синтетических). При этом увеличивается сухой остаток композиции при рабочей вязкости, поскольку молекулярная масса добавляемых смол обычно меньше, чем нитрата целлюлозы. Природные смолы, такие как шеллак, эфиры канифоли и др., в последние годы заменяются алкидными смолами на основе высыхающих и не высыхающих масел. По сравнению с не высыхающими, высыхающие алкиды придают покрытию повышенную прочность и препятствуют его охрупчиванию при тепловом старении. Но к высыхающим алкидам необходимо добавлять антиоксиданты для предотвращения процесса перекрестного сшивания макромолекул при окислении жирных кислот по месту двойных связей. Если не предотвратить структурирования, то покрытие может вспучиваться при нанесении последующих слоев.

Нитрат целлюлозы модифицируют и другими полимерами, включая поливинилацетат, поливинилацеталь и полиметакрилаты. Нитратцеллюлозы применяются в композиции с этими полимерами в тех случаях, когда необходимо формировать покрытия светлых тонов с высокой стойкостью к ультрафиолетовому излучению и слабым пожелтением.

9.1.2. Органические сложные эфиры целлюлозы

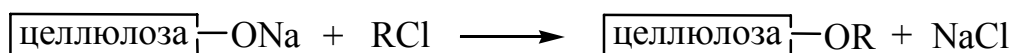
Среди сложных эфиров целлюлозы с органическими кислотами наиболее применима ацетилцеллюлоза, которую получают

каталитическим ацелированием целлюлозы уксусным ангидридом. В результате образуется высокомолекулярный триацетат целлюлозы, который затем превращают во вторичный ацетат, содержание ацетатных групп в котором эквивалентно этерификации 2,4 гидроксильных групп на звено макромолекулы.

Пропионат и бутират целлюлозы получают по аналогичным технологиям, но эти эфиры образуют довольно мягкие покрытия с малой прочностью. Смешанные эфиры целлюлозы получают для того, чтобы устранить сильную усадку ацетилцеллюлозы и малую твердость высших эфиров. Наибольшее практическое значение имеет смешанный эфир ацетобутират целлюлозы. Он имеет в расчете на элементарное звено 2,2 ацетильных, 0,6 бутиратных и 0,2 свободных гидроксильных групп. Ацетобутират целлюлозы используют в качестве пленкообразователя как самостоятельно, так и в смеси с другими полимерами.

9.1.3. Органические простые эфиры целлюлозы

Гидроксильные группы целлюлозы в процессе полимераналогичных превращений можно алкилировать. Химическое модифицирование целлюлозы путем алкилирования осуществляют обработкой целлюлозы в щелочной среде соответствующим галоидалкилом:



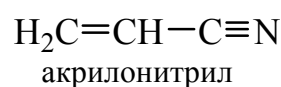
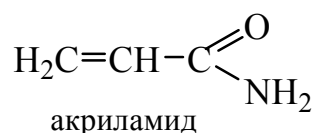
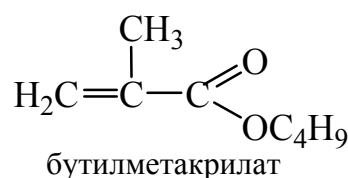
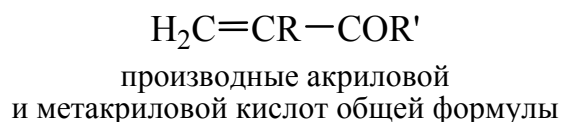
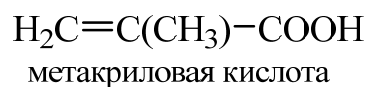
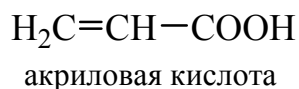
Для получения лакокрасочных материалов обычно применяют этилцеллюлозу, которую получают гидролизом триэтилцеллюлозы. Такая этилцеллюлоза содержит от 2,15 до 2,60 этоксильных групп на звено макромолекулы и совместима в процессе химической модификации со многими типами полимеров, пластификаторов и растворителей, что позволяет путем модифицирования расширять ассортимент производимых лакокрасочных материалов.

9.2 Акриловые полимеры и сополимеры

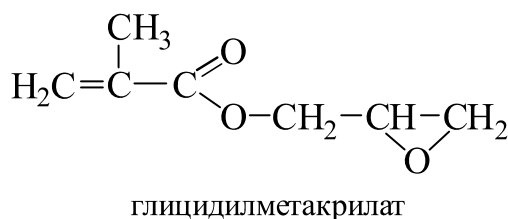
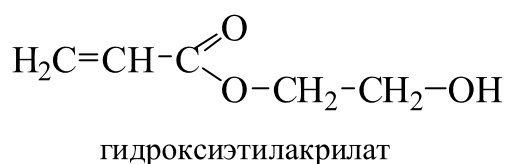
Полиакрилаты – полимеры и сополимеры акриловой и метакриловой кислот и их производных.

В качестве пленкообразующих используют сополимеры акриловых мономеров с различными непредельными соединениями.

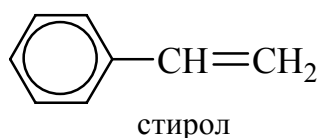
Мономеры:



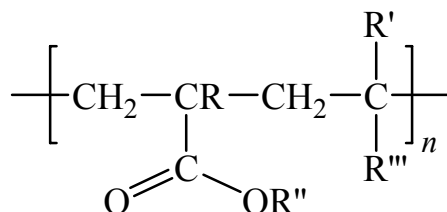
Применяются также эфиры метакриловой (акриловой) кислоты, в алкильном заместителе R' которых имеются функциональные группы (гидроксильные, эпоксидные): моноакриловые эфиры гликолей, глицидиловые эфиры акриловых кислот:



Из мономеров других типов при синтезе полиакрилатов чаще используют:



Схематически полиакрилатный сополимер можно представить следующей формулой:



где R, R' – H или алкил; R'' – алкил; R''' – $\text{—C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$, $\text{—C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$, $\text{—C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OAlk} \end{matrix}$, Ar и др.

Звенья производных акриловых кислот в составе сополимера придают пленке эластичность, причем этот факт усиливается с увеличением длины алкильного радикала.

Производные метакриловой кислоты придают сополимеру твердость и жесткость. По мере увеличения длины R от C₁ до C₁₄ и его разветвленности алкилакрилат превращается в пластифицирующий сомономер.

Получение акриловых лаков основано на использовании твердого ($T_{\text{ст}} = 105^\circ\text{C}$) соответствующим образом модифицированного полиметилметакрилата.

Полиметилметакрилат получают свободнорадикальной полимеризацией в растворе (смеси ацетона с толуолом) в присутствии пероксида бензоила в качестве инициатора при температуре 90–110°C под небольшим избыточным давлением. Изменением концентрации инициатора от 0,2 до 1,0% (от массы мономера) можно регулировать молекулярную массу полимера в пределах от 55 000 до 105 000, что соответствует значениям относительной вязкости 1,148–1,183. Для приготовления лаков чаще всего применяются полимеры с молекулярной массой около 90 000. Покрытия на их основе имеют очень устойчивый блеск при длительной эксплуатации.

На свойства раствора и получаемых покрытий большое влияние оказывает молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полиметилметакрилата. Растворы полимеров, средняя молекулярная масса которых превышает 105 000, при нанесении методом пневматического распыления склонны к образованию паутины или длинных волокон, тогда как из растворов низкомолекулярных полимеров образуются покрытия с плохими физико-механическими свойствами и малой долговечностью. Кроме того, повышение сохранности блеска с увеличением молекулярной массы полимера свыше 105 000 постепенно уменьшается и перекрывается снижением содержания сухого остатка лака при рабочей вязкости. Замечено, что добавление к обычным акриловым составам

небольших количеств (0,02–0,05%) полимера с очень высокой молекулярной массой облегчает пленкообразование при распылении.

Молекулярно-массовое распределение полиметилметакрилата зависит от условий его получения. При одновременном нагревании под давлением всех ингредиентов (мономер, растворитель и инициатор) образующийся полимер имеет более узкое молекулярно-массовое распределение, чем полимер, получаемый при постепенном добавлении мономера и инициатора в кипящий растворитель. Эмульсионная полимеризация в водных или в неводных средах также приводит к образованию полимера с более узким молекулярно-массовым распределением. Если раствор полимера получен методом эмульсионной полимеризации в неводных средах, необходимо отогнать только часть разбавителя, а затем концентрированную эмульсию растворить в подходящем растворителе.

Растворители для полиметилметакрилатных лаков должны подбираться таким образом, чтобы обеспечить необходимую вязкость системы и заданную скорость высыхания покрытия. Для уменьшения количества остающегося в покрытии растворителя следует применять растворители, не содержащие высококипящие фракции, и тщательно корректировать скорость испарения растворителей с размерами их молекул. Это обусловлено тем, что когда начинается образование покрытия (покрытие высыхает «от пыли»), скорость диффузии молекул растворителя сквозь верхнюю пленку сильно зависит от их размера. Для достаточно полного удаления из покрытия молекул растворителя их размер должен быть меньше имеющихся в пленке пор.

Процесс высыхания ускоряется при повышении температуры сушки. При этом снимаются возникшие в процессе пленкообразования внутренние напряжения. Обычно после такой сушки покрытие полируют для удаления «апельсиновой корки» (шагрени) и получения качественного зеркального отделочного покрытия.

Для повышения сопротивления растрескиванию на холоду, улучшения адгезии и эластичности полиметилметакрилатные композиции необходимо модифицировать добавками внешних и внутренних пластификаторов. К первым относятся бутил-бензилфталат и невысыхающие алкидные смолы на основе фталатов жирных кислот кокосового масла. При внешнем пластифицировании происходит полное удаление растворителя из покрытия, поскольку оно более длительное время остается в вязкотекучем состоянии.

При модификации за счет внутреннего пластифицирования могут быть использованы различные сополимеры метилметакрилата с другими акрилатами, имеющими $T_{ст}$ ниже, чем у самого полиметилметакрилата. С этой целью применяются длинноцепные акрилаты и метакрилаты, поскольку, как видно из приведенных в табл. 9.1 данных, они образуют полимеры с более низкой $T_{ст}$, чем у полиметилметакрилата.

Таблица 9.1

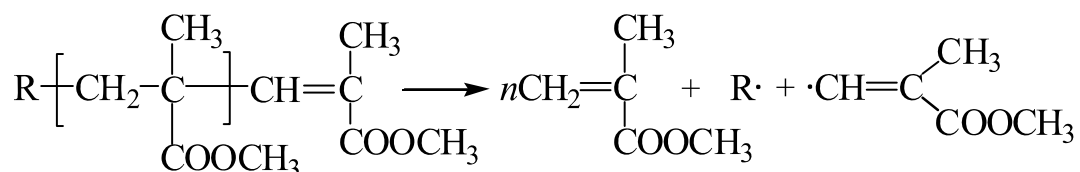
Температуры стеклования различных полимеров

Полимер	$T_{ст}, ^\circ\text{C}$
Полиметилметакрилат	105
Полиэтилметакрилат	65
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	22
Поли- <i>n</i> -гексилметакрилат	-5
Полиметилакрилат	-9
Полиэтилакрилат	-22
Поли- <i>n</i> -бутилакрилат	-56
Поли-2-этилгексилакрилат	-5

На основе таких сополимеров получают покрытия с улучшенной адгезией, повышенной коррозионной стойкостью, лучшей смачиваемостью и меньшей склонностью к деструкции.

Установлено, что благодаря подобному пластифицированию облегчается подбор растворителя, а образующиеся покрытия имеют при данной эластичности большую твердость, чем гомополимер. Модификация путем введения внешнего пластификатора (например, бутилбензилфталата) иногда применяется для того, чтобы облегчить удаление растворителя и улучшить адгезию покрытия к подложке.

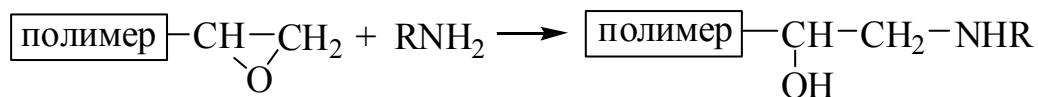
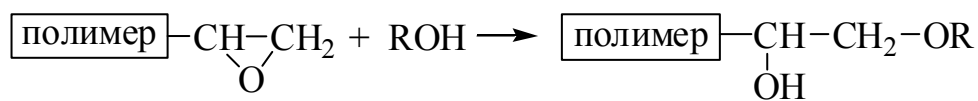
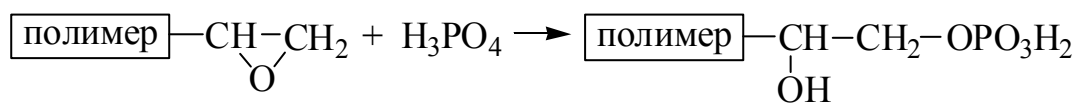
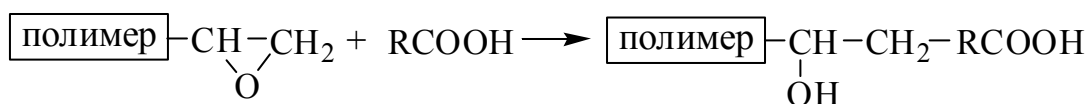
Под влиянием тепла или ультрафиолетового излучения происходит деструкция (деполимеризация) полиметилметакрилата по цепному механизму. Этот процесс можно рассматривать как обратный стадии роста цепи при образовании полимера:



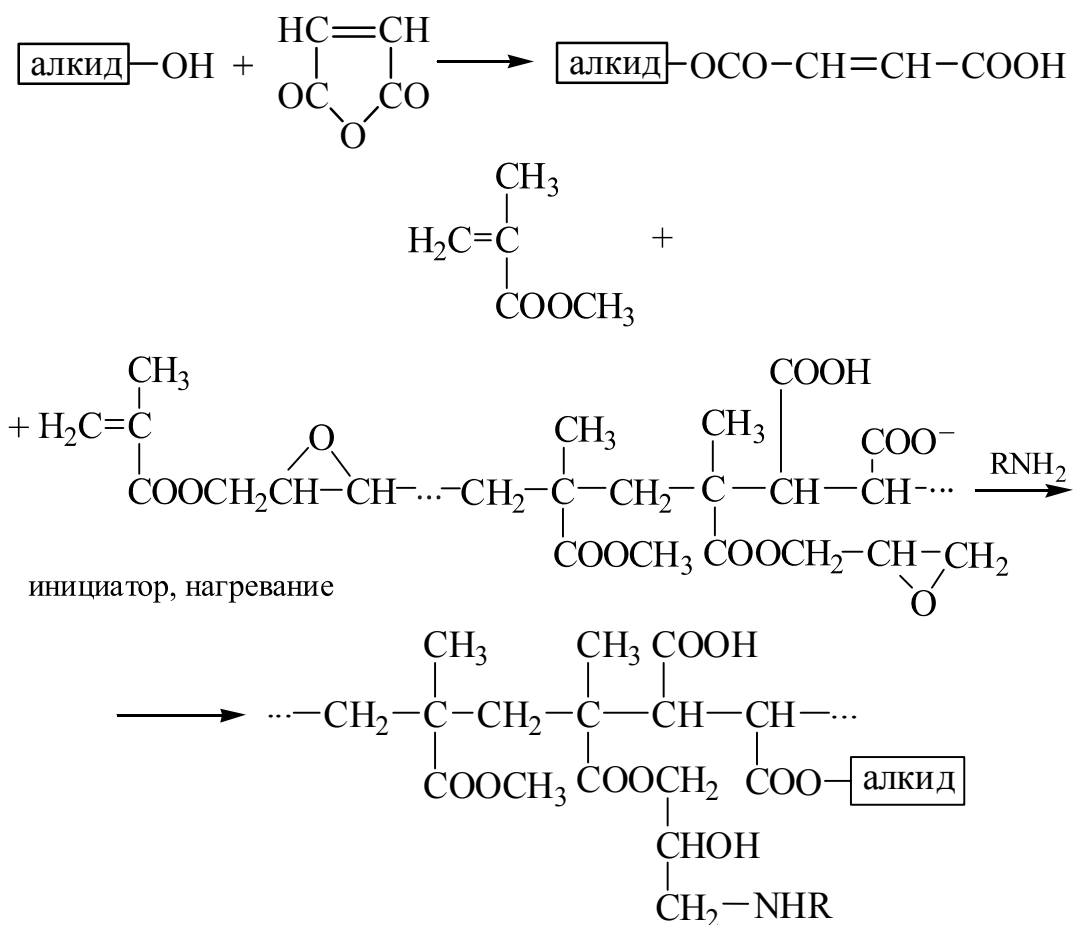
Ряд других полимеров не подвержен деполимеризации. Их деструкция происходит по другим механизмам, например в результате окисления по третичным атомам углерода. Соплимеры метилметакрилата с мономерами, звенья которых содержат третичные атомы углерода, часто отличаются значительно меньшей склонностью к деструкции; процесс деполимеризации останавливается у сомономерного звена, а окислительная деструкция сводится к минимуму из-за наличия в цепи на стадии синтеза значительной доли метакрилатных звеньев. Модификация путем введения в полимерную цепь 0,24 мол. % акрилонитрила, т. е. одного акрилонитрильного звена на каждые 410 звеньев метилметакрилата, позволяет существенно уменьшить образование мономера при термической деструкции.

Применяя сополимеры, содержащие небольшие количества полярных групп (гидроксильных, карбоксильных, аминных), можно значительно улучшить смачивающие свойства полиметилметакрилата. Эти группы можно вводить, используя такие сополимеры, как акриловая и метакриловая кислоты, оксиакрилаты, аминоэтилметакрилат и др.

Кроме того, функциональные группы этих сополимеров могут вступать в различные реакции. Например, в случае сополимеров, содержащих глицидилметакрилатные звенья, эпоксидная группа может вступать во взаимодействие с аминами, органическими и неорганическими кислотами, спиртами:



Разработана композиция, включающая алкидную смолу в качестве внутреннего пластификатора, и сополимер метилметакрилата, содержащий оксиаминные группировки:



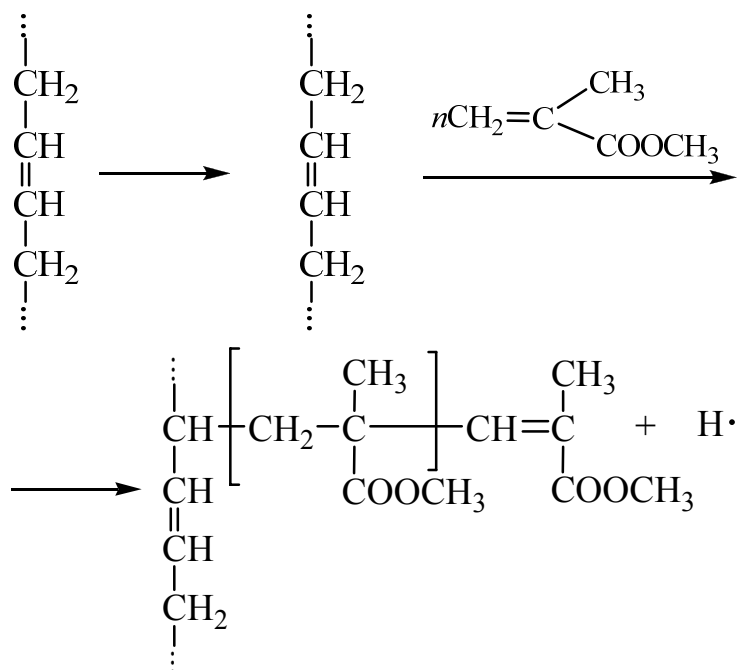
Эту композицию можно рассматривать как конкретный пример модифицирования акриловым полимером алкидной смолы. Применение такого пленкообразователя позволяет получать долговечные покрытия с хорошей адгезией.

Акриловые полимеры можно модифицировать производными целлюлозы и виниловыми смолами. Ацетобутират целлюлозы добавляют к акриловым лакам, чтобы устранить образование сквозных трещин; в свою очередь, акриловые полимеры с низкой температурой стеклования иногда используют в качестве модификаторов для нитрата целлюлозы. К последним относятся черные акриловые лаки, содержащие обычно в качестве модификатора полибутилметакрилат.

Обычные органозоли, преимущественно полимеров винилового типа, получают диспергированием полимерных частиц (полученных эмульсионной или суспензионной полимеризацией в водной среде) в органическом растворителе. Однако приготовленные таким способом акриловые органозоли не могут быть применены

в качестве автомобильных лаков из-за трудности регулирования размера частиц и предотвращения их слипания, а также вследствие плохого блеска получаемых покрытий. Эти недостатки связаны с наличием в полимере остатков гидрофильных коллоидов, использованных в качестве поверхностно-активных веществ при проведении полимеризации в водной фазе.

Отмеченные затруднения можно преодолеть, проводя эмульсионную полимеризацию в неводной среде в присутствии защитных коллоидов, растворимых в органических растворителях. Поскольку большинство стабилизаторов предназначено для водной среды, то возникла необходимость в синтезе подходящих поверхностно-активных веществ. В этой связи особый интерес представляют блоксополимеры и привитые сополимеры, которые содержат как полимерные сегменты, сольватируемые непрерывной (диспергирующей) средой, так и сегменты, взаимодействующие с дисперсной фазой. Например, при получении органозолей полиметилметакрилата применяют привитой сополимер каучука и полиметилметакрилата, который можно приготовить как до начала, так и на первой стадии эмульсионной полимеризации, используя инициаторы, способные атаковать молекулярные цепи каучука. Подходящим инициатором является пероксид бензоила, который способен вызывать привитую сополимеризацию в результате отрыва атома водорода либо раскрытия двойных связей молекул каучука, например:



После того как количество привитого сополимера станет достаточным для стабилизации образующихся частиц полимера, полимеризацию можно продолжать с помощью инициатора, не активирующего привитую полимеризацию, т. е. такого, свободные радикалы которого недостаточно активны для взаимодействия с каучуком, но вызывают полимеризацию мономера, например динитрила азо-*бис*-изомасляной кислоты.

Органозоли метилметакрилата так же, как и пленкообразователи, полученные из растворов, необходимо пластифицировать. Такие составы должны сушиться при температурах, превышающих температуру стеклования пластифицированной лакокрасочной композиции, для того чтобы обеспечить сплавление отдельных полимерных частиц и образование сплошного покрытия. В случае сушки при температурах ниже температуры стеклования полимера получаемые покрытия склонны к растрескиванию вследствие недостаточно полного сплавления полимерных частиц. Поэтому органозоли не применяют при ремонте покрытия; для подкраски органозольных акрилатных покрытий используют обычные акриловые лаки.

Для приготовления органозолей могут быть применены полимеры, не растворимые в обычных технических растворителях, например полиакрилонитрил.

Органозоли сополимеров также получают методом неводной эмульсионной сополимеризации. Регулируя присоединение соответствующих мономеров (многостадийным добавлением смеси мономеров с различным относительным содержанием отдельных компонентов), можно концентрировать определенные функциональные группы ближе к центру образующихся полимерных частиц. Этот способ полезен в том случае, когда разбавитель, пигмент или наполнитель могут вступать во взаимодействие с функциональными группами, например карбоксильными, что приводит к снижению стабильности лакокрасочного материала.

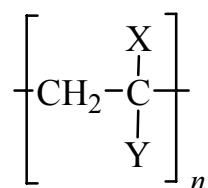
Следует ожидать, что тщательный подбор стабилизирующего блоксополимера или привитого сополимера, а также применение мономерных поверхностно-активных веществ даст возможность тонкого регулирования состава сополимера, которое невозможно в случае полимеризации в растворе. В результате усовершенствования процесса эмульсионной полимеризации в неводных средах можно ожидать появления новых типов сополимеров.

Молекулярно-массовое распределение полимеров и сополимеров, полученных методом эмульсионной полимеризации, является обычно более узким по сравнению с молекулярно-массовым распределением продуктов, полученных полимеризацией в растворе. Это, как было уже показано, приводит к улучшению свойств покрытий. Вероятно, органозоли термопластичных акриловых смол со временем заменят аналогичные лаковые акриловые смолы.

Отдельные преимущества лаковых и органозольных покрытий, по-видимому, соединяются при использовании микрогелей, которые представляют собой суспензии частиц коллоидных размеров (диаметром 0,05–1,00 мкм). Набухание микрогеля в органических растворителях можно регулировать тщательным контролем числа поперечных связей в частицах микрогеля. Раствор микрогеля имеет вязкость, характерную для полимерных дисперсий, но из него формируется сплошное покрытие такого же типа, как из раствора. Характерным примером микрогеля является сополимер метилметакрилата с 0,1 мол. % этиленгликольдиметакрилата.

9.3 Виниловые полимеры и сополимеры

Описываемые ниже виниловые смолы характеризуются следующей структурой:



где X и Y – различные заместители, включая атомы водорода, галлоидов, алкильные радикалы и т. д.

Полиэтилен. Простейшим представителем этого типа полимеров является полиэтилен, который получают полимеризацией этилена под влиянием свободнорадикальных инициаторов (при умеренных и сверхвысоких давлениях), металлоорганических комплексных катализаторов или окислов металлов.

В зависимости от условий полимеризации можно получить ряд полимеров – от практически линейного и высококристаллического

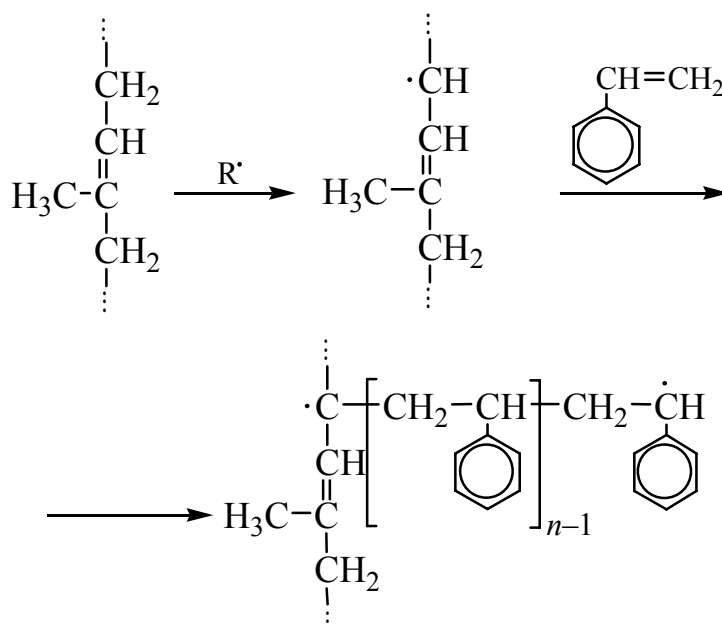
качестве временных консервационных защитных покрытий. Для этого полиэтилен нагревают в среде подходящего растворителя выше температуры плавления, а затем быстро охлаждают. При этом образуется стабильная дисперсия, которую обычно применяют для нанесения консервационных покрытий на окрашенные детали.

Модифицирование полиэтилена позволяет получить смолы, хорошо совмещающиеся с обычными лаковыми пленкообразователями. Например, сополимеры этилена с винилацетатом лучше совмещаются с рядом лакокрасочных смол, в том числе с канифолью, производными эластомеров и хлорированными дифенилами.

Полистирол. В лакокрасочной промышленности наиболее широко применяется полистирол, получаемый по радикально-цепному механизму, благодаря этому он хорошо растворяется в различных растворителях, химически стоек, но обладает плохой адгезией.

Полистирол ограниченно используется в качестве пленкообразующего для лакокрасочных материалов. Применяют его сополимеры в термореактивных композициях для лакокрасочных материалов.

Для модификации полимеров последующей внутренней пластификацией обычно получают статистические сополимеры стирола с акрилатами и привитые сополимеры с каучуками. При полимеризации стирола в присутствии каучука под действием гидропероксида третичного бутила как инициатора происходит привитая сополимеризация, протекающая, вероятно, по следующему механизму:

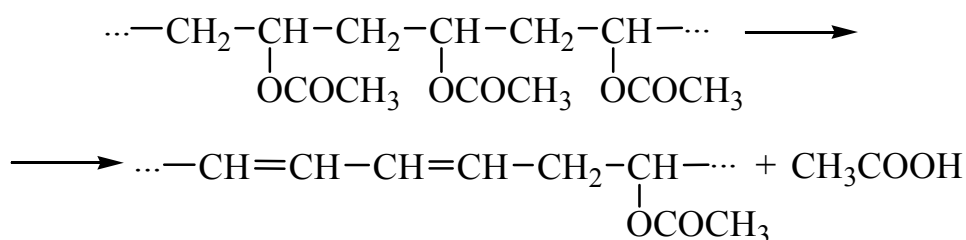


По сравнению с аналогичной смесью двух полимеров, полученных простым смешением, привитые сополимеры имеют повышенные механические свойства. Используются также бутадиенстирольные сополимеры (в виде эмульсии).

Фторсодержащие полимеры. Политетрафторэтилен получают свободнорадикальной полимеризацией мономера при повышенных температурах в присутствии воды. Методы его нанесения обычно подобны способам формования изделий из твердых полимеров и керамики. Выпускаются также водные эмульсии политетрафторэтилена.

Поливинилфторид получают свободнорадикальной полимеризацией мономера в водной суспензии. В настоящее время его выпускают в виде инертного эластичного пленочного материала с высокой жесткостью, прочностью и атмосферостойкостью. Эту пленку применяют для отделки строительных материалов, склеивая ее с отделяваемой поверхностью. В условиях Флориды (США) срок службы такой пленки превышает 10 лет.

Поливинилацетат. Поливинилацетат обычно получают по механизму свободнорадикальной полимеризации в растворе или эмульсии. Его используют главным образом в качестве пленкообразующего в водных эмульсионных красках, грунтовках и как полупродукт для получения других полимеров. Температура стеклования поливинилацетата равна 30°C, он течет даже при комнатной температуре. Винацетатные смолы растворимы в кетонах, сложных эфирах, хлорированных углеводородах, нитропарафинах и низкокипящих ароматических углеводородах. Они заметно гидрофильны: при продолжительном воздействии воды они набухают и размягчаются. Длительная выдержка в воде при 65–70°C приводит к деструкции поливинилацетата вследствие отщепления уксусной кислоты и появления в полимерной цепи системы сопряженных двойных связей, с возникновением которых связывают изменение окраски полимера:



Сополимеры винилацетата получают в тех случаях, когда необходима внутренняя пластификация пленкообразующего. Недавние фундаментальные исследования сополимеров винилацетата с алкилмалеатами и алкилфумаратами позволили однозначно установить влияние сомономера и его распределения в полимерной цепи на свойства образующегося продукта. При одинаковом содержании сомономера эфир фумаровой кислоты является более эффективным внутренним пластификатором, чем соответствующий малеинат. Полагают, что вращение относительно ординарной связи в эфире янтарной кислоты не является полностью свободным, вероятно, в результате действия стерических факторов и вступления фумарата в полимерную цепь до изомеризации. В этих условиях алкильные боковые цепи малеинатных звеньев ближе друг к другу, чем фумаратных.

Заметное влияние на свойства получаемого сополимера оказывает его однородность по составу, поскольку показатели свойств однородного и неоднородного (по составу) сополимера могут отличаться друг от друга на величину до двух порядков. Получение однородных (с равномерным распределением звеньев по цепи) сополимеров является наиболее эффективным методом использования сомономера. Из табл. 9.2 видно, что с увеличением равномерности ввода сомономера в процессе сополимеризации (повышением однородности сополимера) изменяются механические свойства сополимера винилацетата с ди-(2-этилгексил)-фумаратом (соотношение 80 : 20).

Таблица 9.2

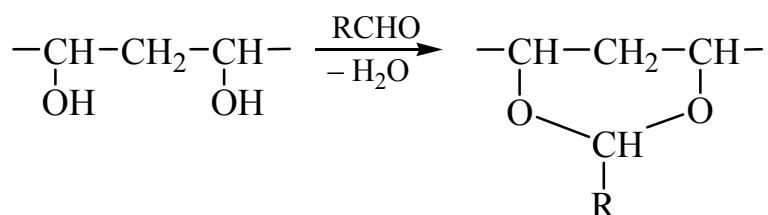
Влияние порядка введения ди-(2-этилгексил)-фумарата на физические свойства сополимера винилацетата с ди-(2-этилгексил)-фумаратом

Порядок введения ди-(2-этилгексил)-фумарата	Модуль упругости, кгс/см ²	Температура, при которой модуль упругости равен 9 500 кгс/см ² , °С	Предел прочности при растяжении, кгс/см ²	Относительное удлинение, %
Не вводился	21 300	28,5	358	2
Одновременно	4 500	24,0	217	5
В два приема	4 360	21,5	150	14
В три приема	4 000	-4,0	112	360
Постепенно по мере расходования	114,6	-8,0	51	550

При введении звеньев малеинового ангидрида в сополимеры винилацетата улучшается адгезия сополимера. Однако в присутствии пигментов щелочного характера происходит отщепление карбоксильных групп с образованием двойных связей, что вызывает изменение окраски покрытия.

В результате химической обработки поливинилацетата получают ряд его производных. При гидролизе (или алкоголизе) поливинилацетата образуется поливиниловый спирт, причем получаемые продукты могут различаться по величине молекулярной массы и степени гидролиза. Поливиниловый спирт растворим в воде и водно-спиртовых смесях. Он используется для отделки бумаги и текстиля с целью придания им стойкости к действию масел и жиров, а также в качестве защитных коллоидов, диспергаторов и загустителей для водных дисперсий.

При взаимодействии поливинилового спирта с альдегидами в кислой среде образуются поливинилацетали:



Наибольшее применение находят поливинилформаль, поливинилэтираль и поливинилбутираль. Поливинилбутираль используют в качестве клея при производстве бесосколочного (слоистого) стекла, в порозаполняющих и окрасочных составах для отделки древесины и связующего в реактивных грунтовках.

Практически поливинилацетали получают без промежуточного выделения поливинилового спирта нагреванием поливинилацетата с водно-метанольной смесью в присутствии сильной кислоты с последующей отгонкой метилацетата и добавлением воды и альдегида. В получаемом полимере, как правило, содержится некоторое количество ацетатных и гидроксильных групп. Например, в обычном промышленном продукте содержится 80,7% поливинилбутираля, 19,0% поливинилового спирта и 0,3% поливинилацетата. Остающиеся в продукте гидроксильные группы способствуют растворимости полимера в спиртах и простых эфирах гликоля, что позволяет проводить реакции отверждения с амино- и фенолформальдегидными смолами.

Полимеры винилхлорида. Винилхлоридные полимеры обычно называют «виниловыми смолами», хотя с химической точки зрения этот термин имеет более широкий смысл. Винилхлорид является дешевым мономером, а полимеры и сополимеры на его основе широко применяются как для производства пластических масс, так и лакокрасочных материалов. Эти полимеры имеют хорошую эластичность, химическую стойкость, легко окрашиваются, не имеют привкуса. Поэтому их используют в качестве пленкообразователя в лакокрасочных материалах для пищевой консервной тары, отделки бумаги и окраски металлической фольги и проволоки.

Виниловые (винилхлоридные) смолы получают по механизму свободнорадикальной полимеризации в блоке, растворе, эмульсии или суспензии. Блочные полимеры редко применяются для приготовления лакокрасочных материалов. Обычно используются полимеры, получаемые эмульсионной полимеризацией или полимеризацией в растворе. Полимеризацию в растворе проводят под давлением. Реакцию заканчивают при неполной конверсии мономерной смеси, и образовавшийся полимер выделяют осаждением с последующей промывкой и сушкой. Если соотношение реакционных способностей мономеров не благоприятствует равномерному распределению мономерных звеньев в сополимере, то для преодоления возникающих затруднений можно использовать метод многостадийной загрузки смеси мономеров с постепенно меняющимся соотношением загружаемых мономеров. Поэтому полимеризацией в растворе можно получить более однородный полимер по сравнению с суспензионной полимеризацией, а некоторое повышение стоимости производства перекрывается улучшением качества продукта.

Для производства виниловых смол наиболее широко применяется суспензионная полимеризация. Основными проблемами, связанными с этим процессом, являются образование полимера с довольно широким молекулярно-весовым распределением и неоднородным химическим составом, а также загрязнение полимерных частиц гидрофильным стабилизатором. В результате эмульсионной полимеризации получают полимерные частички меньших размеров, чем при суспензионном методе. Используют эмульсионные полимеры главным образом для производства органозолей и пластизолей.

Сополимеры винилхлорида могут быть пластифицированы добавлением внешних пластификаторов (обычно производных фталевой кислоты) или сополимеризацией с алкилакрилатами.

Однако и при внутренней пластификации желательное введение некоторого количества пластификатора, так как виниловые смолы сильнее удерживают растворитель по сравнению с поливинилацетатом и полиметилметакрилатом.

Для улучшения растворимости и адгезионных свойств в полимерные молекулы часто вводят полярные группы, например гидроксильные (гидролизом ацетатных остатков) или карбоксильные (введением некоторого количества непредельного держащего мономера в исходную смесь мономеров). Добавление уже 1% метакриловой кислоты или малеинового ангидрида в сополимер, состоящий из 80% винилхлорида и 19% винилацетата, заметно повышает его адгезионные свойства. Адгезия часто улучшается после горячей сушки покрытия, но при этом необходимо добавлять стабилизаторы, предотвращающие деструкцию полимера при нагреве. Возможность горячей сушки представляет также интерес при применении термореактивных сополимеров винилхлорида.

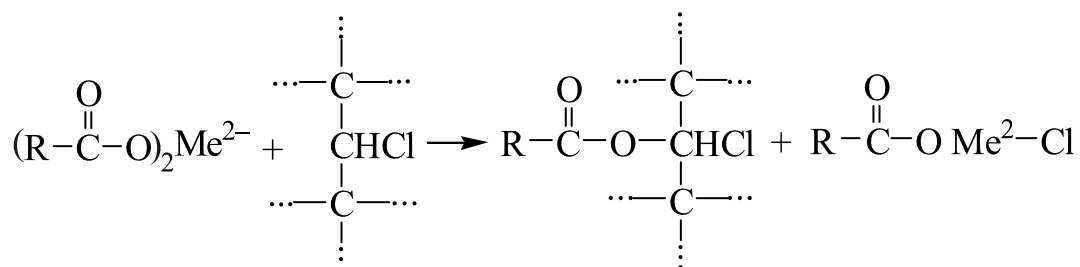
Ранее указывалось, что один из основных недостатков термопластичных лаковых пленкообразователей заключается в необходимости ограничивать молекулярную массу полимера для того, чтобы получить желаемое соотношение сухого остатка и вязкости раствора. Тем не менее содержание сухого остатка лаков на основе термопластичных полимеров всегда меньше, чем лаков на основе термореактивных полимеров. Этот недостаток можно преодолеть, используя дисперсии полимеров либо в разбавителе (органозоли), либо в пластификаторе (пластизоли). Твердый сухой полимер, полученный эмульсионной полимеризацией, диспергируют в органической жидкости, которая обычно является смесью разбавителя и растворителя, подобранной таким образом, чтобы обеспечить получение состава минимальной вязкости. Слишком большое содержание разбавителя приводит к увеличению вязкости из-за флокуляции полимерных частиц, тогда как при избытке растворителя повышение вязкости происходит вследствие набухания полимерных частиц. На вязкость получаемых органозолей влияет тип применяемого разбавителя: алифатические углеводороды являются более сильными осадителями, чем ароматические.

Пленкообразование из органозолей протекает так же, как и в случае лаковых покрытий, с тем отличием, что для образования однородной пленки отдельные полимерные частицы должны коалесцировать. Сплавление частиц облегчается при повышении тем-

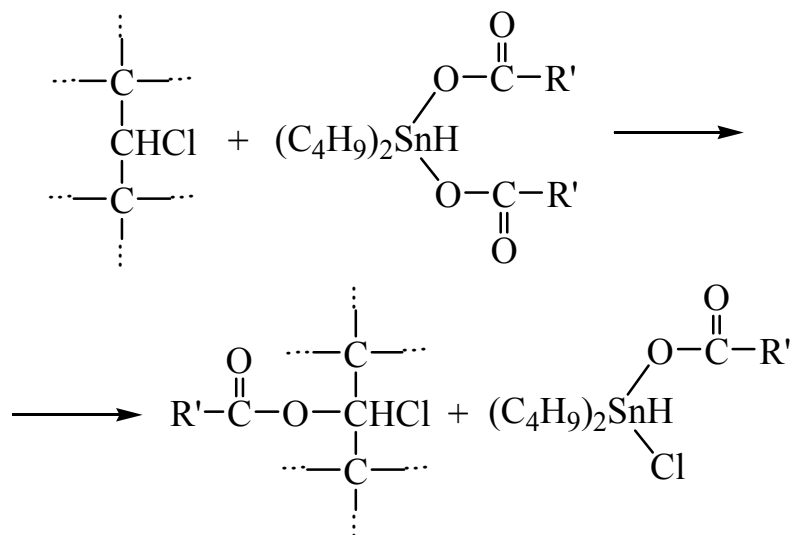
пературы и особенно в присутствии пластификаторов, эффективность действия которых быстро возрастает с температурой.

При нагревании, действии ультрафиолетового облучения или окислении винилхлоридные полимеры подвергаются деструкции, которая представляет собой цепной процесс отщепления хлористого водорода и приводит к образованию окрашенных продуктов.

Поэтому для того чтобы обеспечить возможность искусственной сушки и повысить долговечность полимера, в него необходимо вводить стабилизаторы. Отщепление хлористого водорода начинается у активных центров, находящихся в α -положении к ненасыщенным концевым группам или остаткам инициатора, либо у атомов хлора, присоединенных к третичным атомам углерода (возникающим в результате разветвления цепи):



где $\text{R} = \text{C}_7\text{H}_{15}$;

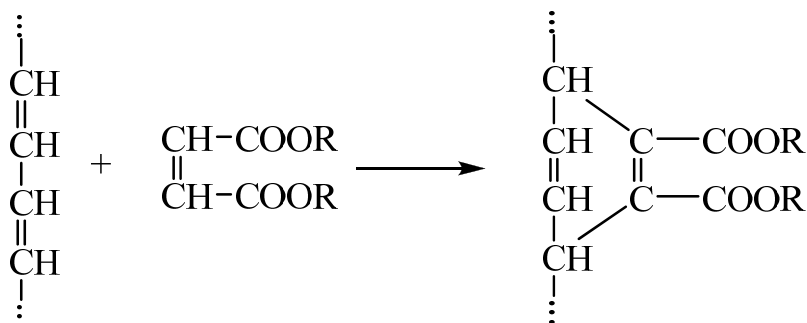


где $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5-\overset{|}{\text{CH}}-\text{C}_4\text{H}_9$

В соответствии с приведенным механизмом предполагается, что отщепление карбоновой кислоты из полимеров, содержащих сложноэфирные группы, является менее вероятным, чем выделение HCl из хлорсодержащих полимеров.

Соединения, содержащие эпоксигруппы, используются как «акцепторы хлористого водорода», но их стабилизирующее действие является результатом не столько взаимодействия с хлористым водородом, сколько присоединения эпоксисоединения к двойной связи, возникающей в результате отщепления хлористого водорода. В присутствии диэпоксидов в полимерах могут возникнуть трехмерные сшитые структуры. Имея в виду расширение применения эпоксидных стабилизаторов, можно синтезировать сополимеры, уже содержащие эпоксидные группы (используя глицидиловые простые и сложные эфиры с ненасыщенностью винильного или аллильного типа). Такие сополимеры характеризуются высокой термо- и светостойкостью. Пластификаторы, содержащие эпоксидные группы, выполняют функцию как пластификатора, так и стабилизатора. К их числу относятся мономерные соединения (эфиры окиси 4,5-тетрагидрофталевой кислоты) и полимерные эпоксиды, синтезированные на основе диглицидиловых эфиров дифенилолпропана.

Рассмотренная теория механизма стабилизации виниловых смол поглотителями хлористого водорода основана на том, что действие стабилизаторов состоит в удалении активных центров из полимерной цепи, в то время как просто поглощение хлористого водорода не стабилизирует полимер и не препятствует процессу дальнейшего отщепления хлористого водорода. Механизм действия другой группы веществ, сочетающих пластифицирующее и стабилизирующее действие, также состоит в химическом присоединении их к полимерной цепи, но на этот раз к структуре сопряженных двойных связей, возникающей в результате отщепления хлористого водорода. К числу наиболее распространенных стабилизаторов этого типа относятся мономерные и полимерные эфиры малеиновой и фумаровой кислот:



В результате такой реакции цепной процесс отщепления хлористого водорода обрывается. Предполагают также, что выделяю-

щийся хлористый водород присоединяется по двойным связям фумарата или малеината.

Оловоорганические соединения, например *бис*-(монометил-малеинат)дибутилолово, при термической диссоциации отщепляют малеиновый ангидрид, который затем может присоединяться к диеновым структурам полимерных цепей. Другие оловоорганические соединения действуют как антиоксиданты и способствуют стабилизации полимера в результате уменьшения окислительной деструкции. Могут использоваться и обычные антиоксиданты. Деструкция под действием ультрафиолетового облучения может быть уменьшена введением специальных поглотителей ультрафиолетового излучения, а также применением соответствующих пигментов.

Таким образом, стабилизация винилхлоридных полимеров может протекать по следующим механизмам:

- 1) замещение подвижного атома хлора на более стабильные группировки;
- 2) присоединение реагентов по местам одиночных или сопряженных двойных связей, возникающих в полимере при отщеплении HCl;
- 3) поглощение выделяющегося хлористого водорода;
- 4) деструкция гидропероксидов или реакционноспособных по отношению к кислороду групп полимера;
- 5) поглощение ультрафиолетового излучения.

Различие в механизмах стабилизации приводит к тому, что для обеспечения оптимальных свойств покрытия обычно используют сразу несколько стабилизаторов различных типов.

Глава 10 ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ АКРИЛОВЫХ СМОЛ

Многообразие термопластичных виниловых и акриловых полимеров интенсифицировало создание терморезактивных лакокрасочных материалов на их основе. Такие полимерные системы растворяются в более дешевых растворителях, обеспечивают получение материалов с высоким содержанием сухого остатка при заданной рабочей вязкости, образуют покрытия с хорошим внешним видом, высокой химической и термической стойкостью.

Терморезактивные смолы обычно применяют для получения двухкомпонентных лакокрасочных материалов, поскольку однокомпонентные составы часто обладают малой жизнеспособностью.

Ранее полагали, что повышенная температура, необходимая для отверждения терморезактивных акриловых композиций, ограничит их использование. Однако в настоящее время созданы модифицированные термопластичные акриловые полимерные композиции для автомобильной промышленности, температура размягчения которых выше температуры, необходимой для отверждения терморезактивных акриловых смол. К тому же условия отверждения таких композиций сравнимы с параметрами отверждения смесей алкидной и меламиноформальдегидной смол.

Термин «терморезактивные акриловые смолы» в данном учебном пособии будет употребляться для обозначения как виниловых, так и акриловых сополимеров, содержащих реакционноспособные функциональные группы. По большей части это материалы, содержащие полимеры и сополимеры винилхлорида, поливинилацетата, поливинилового спирта, полимеров и сополимеров

акриловых соединений, хлоркаучука, фторопластов, хлорсульфированного полиэтилена, получаемых полимеризацией виниловых мономеров (>C=CH_2). Такое определение позволяет не делать различий между сополимерами, содержащими одинаковые функциональные группы, но полученные различными приемами. Например, гидроксильные группы можно ввести в полимерные цепи как гидролизом винилацетатных звеньев, так и в результате сополимеризации мономеров с аллиловым спиртом или с оксиэтилметакрилатом, но во всех случаях сополимеры, содержащие гидроксильные группы будут вступать в однотипные химические реакции, характерные для этих групп, в процессе пленкообразования.

Причем реакционноспособные функциональные группы могут присутствовать либо только в молекулах акриловых сополимеров (каждая в молекулах отдельного сополимера), либо одна в акриловом сополимере, а другая в полимерном сшивающем агенте-модификаторе, играющем роль отвердителя системы. Обычно оба вида функциональных групп не вводят в состав одной и той же полимерной молекулы, поскольку условия полимеризации акриловых мономеров (например, 4 ч при 130°C) часто одинаковы или даже более жесткие, чем условия, необходимые для последующего отверждения (например, 1 ч при 130°C), в результате чего при получении таких акриловых сополимерных систем может наступить быстрое гелеобразование, которое ухудшит свойства формирующегося покрытия. По возможности, используют смесь акриловых полимеров. Но как правило, к термореактивной акриловой смоле добавляют модификатор-отвердитель, который не относится к акриловым полимерам и обладает сравнительно небольшой молекулярной массой. Таким образом, возможно получение модифицированных композиций с более высоким сухим остатком (при рабочей вязкости), поскольку общая молекулярная масса полимерной системы при этом оказывается меньшей, чем композиций, включающих лишь акриловые полимеры.

Для отверждения термореактивных акриловых смол используют реакции самых различных функциональных групп, присутствующих в полимерной системе в результате осуществления химической модификации исходного пленкообразующего вещества мономерными или олигомерными соединениями различного химического строения. Так реагируют эпоксидные группы, N-метилольные группы и их простые эфиры, а также изоцианатные группы с аминными,

гидроксильными и карбоксильными группами; эпоксидные группы с N-метилольными, ангидридными и фенольными фрагментами, а также N-метилольные группы и их простые эфиры друг с другом.

Функциональные группы можно ввести в пленкообразователи, используя мономеры, представленные в таблице.

Мономеры, содержащие различные функциональные группы

Функциональная группа	Мономер
Эпоксидная	Глицидилакрилат, глицидилметакрилат, аллилглицидиловый эфир
Аминогруппа	Диметиламиноэтилметакрилат, винилпиридин, <i>трет</i> -бутиламиноэтилметакрилат
Ангидридная	Малеиновый или итаконовый ангидриды
Гидроксильная	Аллиловый спирт, моноаллиловые простые эфиры многоатомных спиртов, оксиэтилметакрилат, оксипропилакрилат, оксипропилметакрилат
Амидная	Акриламид, метакриламид, малеинамид
Метилоламидная и оксиалкильная	N-метилолакриламид, N-метиололметакриламид и соответствующие простые эфиры
Изоциантная	Винилизоцианат, аллилизотианат

В ряде случаев, возможно, проще получить акриловый сополимер определенного химического строения в результате полимераналогичных превращений более стабильного или экономически более доступного исходного сополимера. Примером такого подхода к синтезу новых акриловых сополимеров является образование карбоксильных групп из содержащихся в исходном сополимере ангидридных групп или образование гидроксильных групп путем этерификации карбоксилсодержащего сополимера реагентами, содержащими эпоксидные группы, либо в результате гидролиза сложноэфирных групп.

10.1

Способы модификации акриловых смол

Большинство термореактивных акриловых композиций используют в виде растворов. Ввиду того, что растворение твердых полимеров часто протекает медленно и с трудом, то оправдано получать растворы полимеров непосредственно при проведении

процесса полимеризации в растворе. Растворители для полимеризации подбирают с таким условием, чтобы их растворяющая способность и температура кипения соответствовали требованиям, которые предъявляются к готовым лакокрасочным материалам. Полимеризацию проводят в присутствии инициаторов свободно-радикального типа в соответствии с общим механизмом радикально-цепных реакций. Для получения композиции с сухим остатком 40–50% (при рабочей вязкости) величину молекулярной массы полимеров необходимо поддерживать в пределах 20 000–30 000. Это, например, возможно при использовании относительно высоких концентраций инициатора (около 2% из расчета на массу мономера) и повышенных температурах процесса (100–140°C) или в полимеризующую систему необходимо вводить регуляторы роста цепи. Важно также, чтобы растворитель не взаимодействовал с функциональными группами как акрилового полимера, так и модифицирующего олигомера-отвердителя. В этом отношении наиболее подходящими растворителями служат углеводороды, например ксилол.

В ряде случаев термореактивные акриловые смолы применяют в виде дисперсий или латексов, получаемых при синтезе полимеров методом эмульсионной полимеризации мономеров различного химического строения.

Состав смеси исходных мономеров для со- и полимеризации (кроме модификатора-мономера с функциональной группой) определяется свойствами, которые требуется придать композиции и формируемому на ее основе покрытию, а также и их стоимостью. В тех случаях, когда для потребителя наиболее важны стойкость к щелочам и моющим средствам, предпочтительны углеводородные мономеры (стирол, винилтолуол), а не эфиры (метилметакрилат); если же требуется повышенная долговечность покрытия, то необходимо использовать такие мономеры, как метилметакрилат.

Для термореактивных систем пленкообразователей обычно применяют модификацию за счет внутренних пластификаторов, химически связанных с трехмерной полимерной сеткой. При этом модификатор – пластифицирующий компонент может входить в состав сшивающего агента и акрилового сополимера. В качестве пластификаторов акриловых смол часто выступают акрилаты и длинноцепные метакрилаты; модифицирующий компонент при этом входит в состав обычного статистического

сополимера или же в состав боковых цепей (при образовании привитого сополимера).

Подбор мономерной смеси для атмосферостойких акриловых эмалей уже систематизирован, и в настоящее время возможно прогнозировать составы композиций, обеспечивающих получение покрытий с максимальной долговечностью и заданными механическими свойствами с учетом их минимальной стоимости. Например, такая систематизация проведена для акриловых сополимеров, содержащих в цепи звенья акриламида, и модифицирующей (отверждающей) мочевиноформальдегидной смолы. Полагают, что ее результаты и теоретические положения, по-видимому, могут быть распространены на все терморезистивные акриловые смолы. Так, установлено, что сополимеры ряда мягких и твердых мономеров имеют повышенную атмосферостойкость. При смешении же сополимеров, образующих в отдельности покрытия с повышенной долговечностью, получают материалы также с повышенной долговечностью.

Следовательно, изучая композиции простых сополимеров, можно подобрать рецептуры с заданным комплексом свойств.

Так, концентрация функциональных групп в акриловых полимерах может составлять от 3 до 25%, причем оптимальное их количество определяется молекулярной массой полимера, функциональностью сшивающего агента-модификатора и активностью реакционноспособных групп. При использовании полимера с большой молекулярной массой для отверждения лакокрасочного материала требуется меньше функциональных групп, но это не всегда удается осуществить, так как необходимо сочетать требуемый высокий сухой остаток (который уменьшается с возрастанием молекулярной массы) с приемлемой скоростью отверждения. Естественно, также следует иметь в виду, что в полимерную цепь необходимо вводить минимально допустимое количество функциональных групп, поскольку мономеры, которые содержат эти функциональные группы, обычно сравнительно дороги. Распределение функциональных групп вдоль полимерной цепи сильно влияет на требуемое их количество, и это важно учитывать особенно в тех случаях, когда мономер, содержащий функциональную группу, имеет неодинаковую по сравнению с другими сомономерами скорость присоединения к растущей полимерной цепи. Применяя смеси с соответствующим содержанием отдельных мономеров и посте-

пенно добавляя более реакционноспособный мономер, можно получить сополимеры с более равномерным распределением функциональных групп в мономерных звеньях по сравнению с сополимерами, полученными при одновременной загрузке всех сополимеризующихся мономеров.

При использовании для формирования покрытий полимеров с нерегулярным распределением функциональных групп по длине макромолекулы содержание функциональных групп должно быть выше, чем требовалось бы при их равномерном распределении. Кроме того, если при нерегулярном распределении функциональных групп в сополимере некоторые его фрагменты содержат избыточное по сравнению с необходимым для оптимального отверждения количество функциональных групп, то это приводит к ухудшению стабильности композиции при хранении.

По аналогии с растворами термопластичных полимеров можно предполагать, что равномерное распределение функциональных групп в сополимере приведет к более эффективной химической модификации. Поэтому при подборе мономерной смеси важно обращать внимание на вероятное распределение мономерных звеньев в готовом полимере. Естественно, что при необходимости в процессе синтеза возможно многократное добавление в зону реакции более реакционноспособного мономера. Такой прием может рассматриваться как метод получения модифицированного сополимера с более равномерным распределением мономерных звеньев.

10.2 Химические реакции отверждения терморезактивных акриловых смол

Подбор функциональных групп в мономере, полимере и отвердителе для терморезактивных лакокрасочных материалов зависит от заданных свойств получаемого покрытия, условий проведения процесса отверждения, стоимости и т. д.

Степень отверждения, как правило, определяют по набуханию покрытия в соответствующих растворителях, его долговечности, механическим свойствам, электропроводности, а также путем наблюдения за протеканием процесса отверждения с помощью инфракрасной спектроскопии или газовой хроматографии.

Стирольные звенья этого сополимера придают покрытию твердость и стойкость к гидролизу, этилакрилат является модификатором (внутренним пластификатором), а акриловая кислота дает функциональные группы, необходимые для последующего сшивания.

При получении сополимера путем одновременного введения всей смеси мономеров в кипящий растворитель распределение кислотных групп в макромолекулах очень неравномерное, так как акриловая кислота быстрее присоединяется к растущей цепи, чем оба других мономера. Регулируя последовательное введение акриловой кислоты, можно достичь более равномерного распределения кислотных групп по цепи и лучших свойств сополимера.

Сравнение сополимеров, отличающихся по молекулярной массе и содержанию карбоксильных групп, показало, что оптимальная степень отверждения достигается, если в каждой молекуле сополимера содержится около 25 карбоксильных групп. Для обеспечения хорошего распыления лакокрасочного материала молекулярная масса сополимера не должна превышать 30 000, а содержание карбоксильных групп не должно быть ниже 6%.

Ввиду того, что эмаль предназначена для получения покрытия, стойкого к щелочам, в качестве сшивающего агента применяют бисфенольную эпоксидную смолу. Гидролитически нестойкими участками возникшей трехмерной полимерной сетки являются сложноэфирные связи, образующиеся между эпоксидной смолой и акриловым полимером. Гидролиз других эфирных групп, находящихся в боковой цепи, существенно не сказывается на свойствах покрытия.

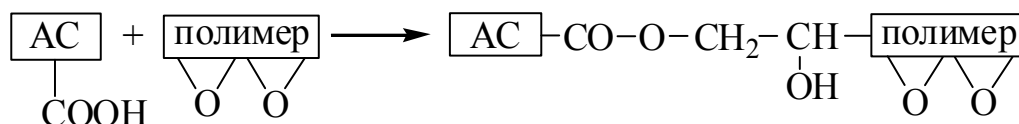
Теоретически каждая эпоксидная группа способна прореагировать с одной карбоксильной группой, однако не все карбоксильные группы доступны для участия в реакции из-за стерических препятствий. Поэтому количество добавляемой эпоксидной смолы может быть меньше эквивалентного, что важно в связи с ее высокой стоимостью.

Для взаимодействия эпоксидных и карбоксильных групп необходим прогрев композиции при 150°C в течение примерно 0,5 ч в присутствии щелочного катализатора, например додецилтриметиламмонийхлорида, три-(диметиламинометил)-фенола, комплекса трехфтористого бора с пиперидином. Кроме того, в качестве катализатора можно применять меламиноформальдегидную смолу, которая одновременно является модификатором и отвердителем,

так как ее N-метилольные группы легко взаимодействуют с эпоксидными и карбоксильными группами.

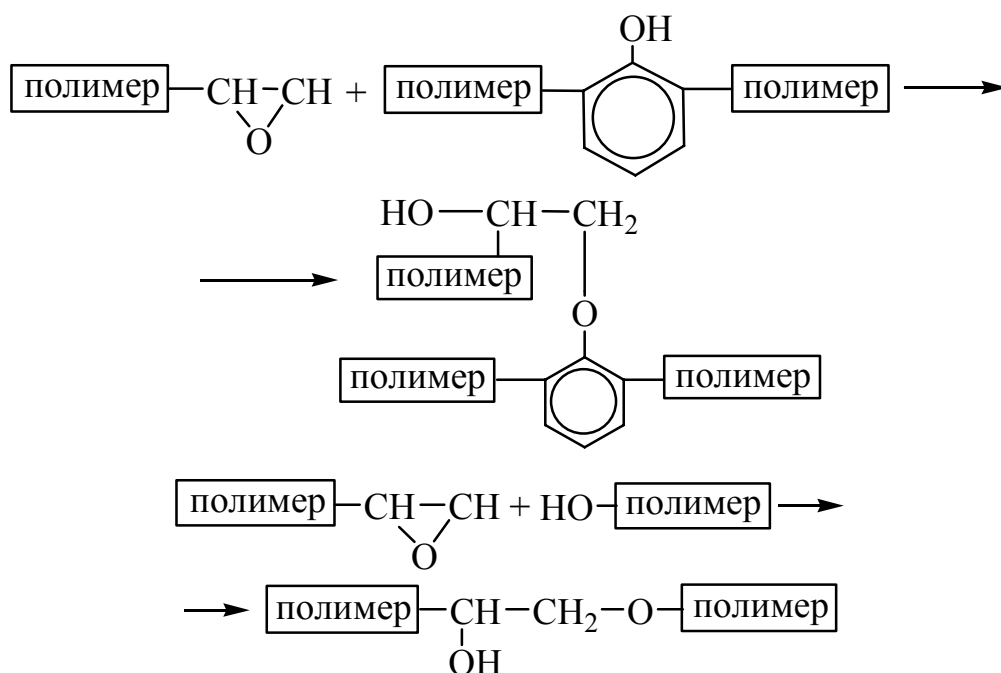
Если возможно, щелочной катализатор вводят в смесь непосредственно перед употреблением; композиция, в которой содержатся эпоксидные и карбоксильные группы, имеет ограниченную жизнеспособность после добавления катализаторов и поэтому обычно выпускается в виде двухкомпонентных составов. В качестве примера можно привести свойства эмалевого покрытия на основе термореактивной акриловой смолы для окраски приборов. Пленкообразующим в такой эмали служит сополимер, который получают при взаимодействии 72 мас. ч. винилтолуола, 20 мас. ч. этилакрилата и 8 мас. ч. смеси акриловой кислоты с бисфенольной эпоксидной смолой. Получаемое покрытие имеет достаточную эластичность, очень хорошую адгезию к фосфатированным и оксидированным поверхностям; блеск его равен 93 (по блескомеру с углом освещения 60°), а твердость (по карандашу) – 3Н. Такое покрытие выдерживает воздействие смеси хлопкового масла и олеиновой кислоты в течение 15 сут при 60°C; покрытие толщиной 37 мкм выдерживает воздействие моющего препарата «Тайд» при 80°C на протяжении 200 ч, а толщиной 56 мкм – в течение 1000 ч. Заметное ухудшение свойств покрытия наступает лишь после выдержки на воздухе на протяжении 6 ч при 157°C.

Другим способом активирования реакции кислотных и эпоксидных групп является введение в состав сополимера небольших количеств (0,1–0,2%) винилпиридина. Возможны также многочисленные видоизменения рассмотренной выше композиции. С целью увеличения жизнеспособности композиций, содержащих карбоксильные и эпоксидные группы, в присутствии катализатора проводят взаимодействие в растворе карбоксилсодержащего акрилового сополимера с эпоксидной смолой, причем на каждую карбоксильную группу вводят две эпоксидные группы:



где АС – акриловая смола.

Образующиеся на основе такой композиции покрытия отверждаются в результате взаимодействия эпоксидных и гидроксильных групп:

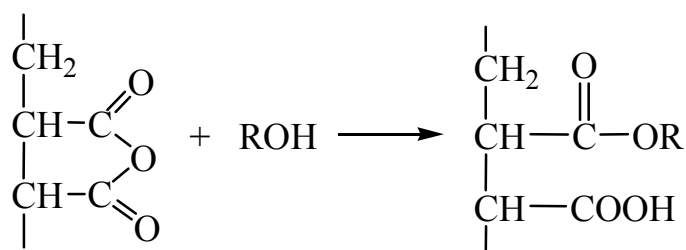


Для предотвращения кратерообразования в составе сополимера стирол заменяют на винилтолуол или осуществляют внутреннюю пластификацию, модифицируя сополимер 2-этилгексилакрилатом. Однако включение в состав сополимера длинноцепных акрилатов приводит к композициям с низкой стойкостью к воздействию жиров и образованию пятен. Вследствие этого необходимо находить оптимальные соотношения между защитными свойствами покрытия и склонностью композиции к образованию кратеров. Если же стойкость к щелочам и моющим средствам не очень важна, строение основного полимера может быть изменено для достижения других специфических свойств. Так, винилацетат вводят в состав сополимера для получения покрытий по легким металлам, стали и дереву, поскольку этот мономер относительно доступен; метилметакрилат используют в тех случаях, когда необходимы покрытия с хорошей атмосферостойкостью.

Изучались и другие методы внутренней пластификации путем модификации акриловых полимеров. Так, прививка к полиэтилакрилату стирола и акриловой кислоты, образующих сополимерные боковые цепи, позволяет получить покрытия (при отверждении эпоксидной смолой) более эластичные, чем при использовании статистического сополимера аналогичного состава. С другой стороны, при получении покрытий с одинаковой эластичностью привитой сополимер содержит меньше этилакрилата, и, следовательно-

но, он дешевле, чем статистические сополимеры. Каучукоподобные полимеры являются намного более дешевым средством для пластификации путем привитой сополимеризации. Еще один метод модификации за счет пластификации композиций с эпоксидными и карбоксильными группами состоит в этерификации гидроксильных групп эпоксидного компонента длинноцепными кислотами.

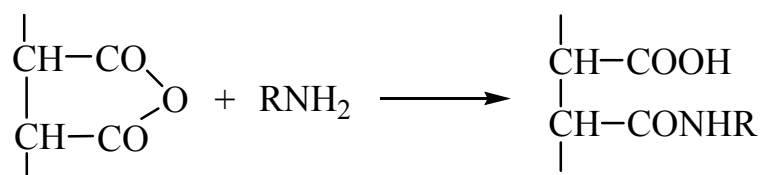
С целью введения карбоксильных групп в термореактивные акриловые смолы обычно используют акриловую и метакриловую кислоты, но последние достижения по регулированию сополимеризации с малеиновым ангидридом позволяют обоснованно предполагать, что малеиновый ангидрид может стать более дешевым источником карбоксильных групп. Обработывая спиртом сополимер, содержащий ангидридные группы, легко получается моноэфир:



В результате этой реакции полимераналогичных превращений образуются карбоксильная группа и участок цепи, эквивалентный акрилатному звену, а следовательно, происходит внутренняя пластификация полимера. Моноэфир малеиновой кислоты можно приготовить и заранее, до проведения процесса сополимеризации, что к тому же способствует улучшению растворимости малеинового ангидрида.

Введение эфирных групп путем раскрытия ангидридного цикла имеет преимущество и в том, что пластифицирующие группы оказываются распределенными по полимерной цепи равномерно и всегда расположены по соседству с карбоксильной группой. Кроме этого, сополимер, содержащий ангидридные группы, можно подвергнуть декарбоксилированию, нагревая его в присутствии воды, или превратить его в карбоксилсодержащий полимер реакцией с амином, в результате которой образуются рядом карбоксильная и амидная группы:

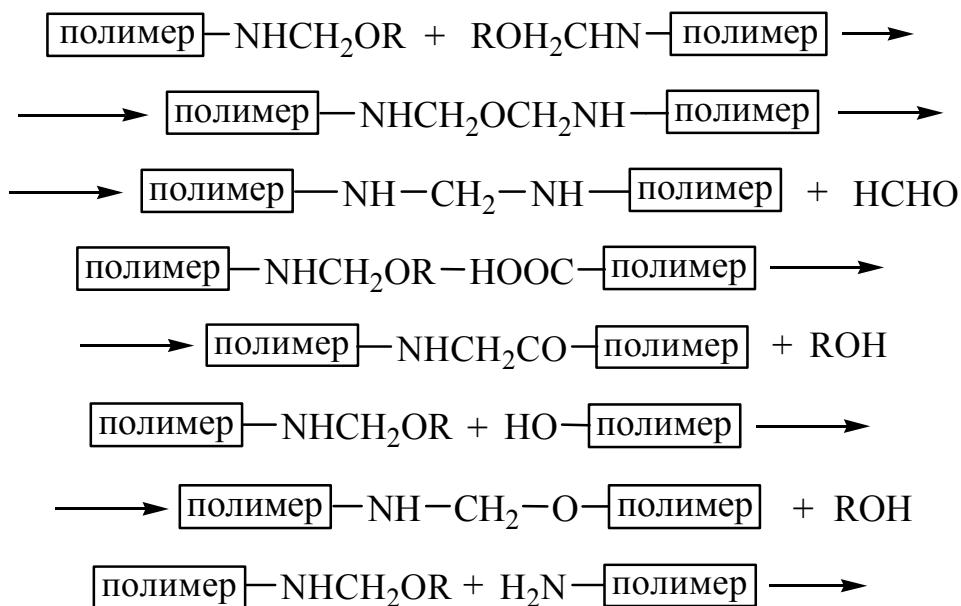


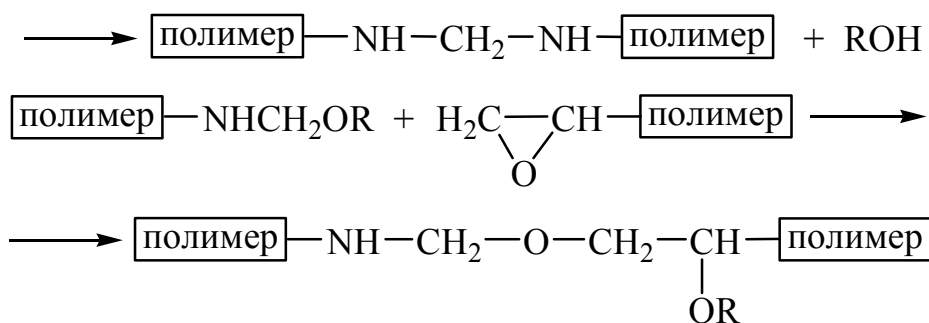


С целью отверждения карбоксилсодержащих полимеров предложено использовать диэпоксидные соединения, отличающиеся по строению от обычных эпоксидных смол. Это необходимо и целесообразно особенно в тех случаях, когда желательнее повысить стойкость покрытия к ультрафиолетовому излучению. В число подходящих для этой цели соединений входят диэпоксидвинилциклогексен, диглицидилазелаинат и диглицидилсебацат. Можно применять и акриловые сополимеры, содержащие эпоксидные группы.

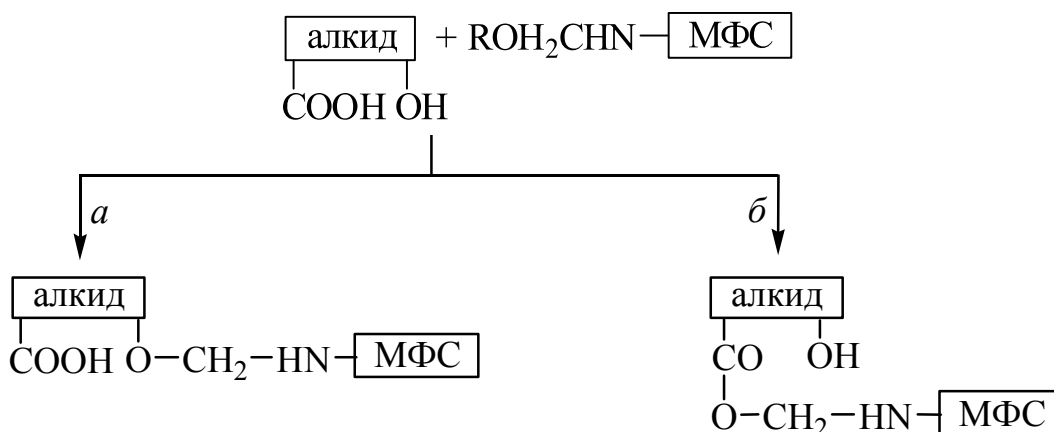
Реакции N-метилольных групп и их простых эфиров. При рассмотрении реакций полимеров, содержащих N-метилольные ($-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$) группы, необходимо иметь в виду, что эти группы в отличие от простых спиртов обладают значительно более кислым характером и намного более реакционноспособны. Аналогично простой эфир N-метилольной группы менее стабилен и более реакционноспособен, чем обычный простой диалкиловый эфир.

Наиболее значимы реакции этих групп друг с другом, а также с карбоксильной, гидроксильной, аминной и эпоксидной группами других молекул:





Эти реакции протекают в процессе формирования покрытия. Так, при отверждении алкидной смолы меламина- или мочевиноформальдегидной смолой протекают реакции гидроксильных (а) и карбоксильных (б) групп алкидной смолы с N-метилольными группами:



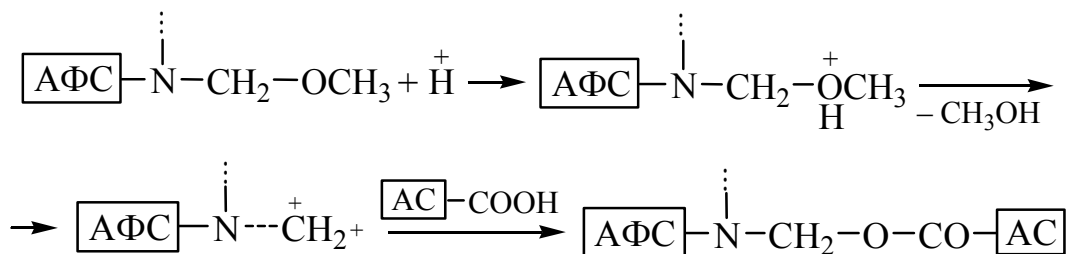
где R – H или алкильный радикал.

Подобные химические превращения можно осуществить и в акриловых смолах, перспективных для производства автомобильных эмалей и промышленных покрытий общего назначения. Данные полимерные системы можно рассматривать как химически модифицированные смеси алкидных и меламиноформальдегидных олигомеров путем замены одного или даже обоих компонентов в них на акриловый сополимер, содержащий такие же функциональные группы.

При получении алкидной смолы необходимо иметь в реакционной смеси реагенты, содержащие как гидроксильные, так и карбоксильные группы, поскольку те и другие участвуют в реакциях образования олигоэфира. Это исключает затруднения в случае акриловых смол, так как сравнительно просто получить сополимеры, содержащие только карбоксильные или гидроксильные группы,

или даже оба вида функциональных групп одновременно. Поэтому при получении акриловых смол гораздо проще регулировать тип и количество функциональных групп, а также молекулярную массу полимера, чем при получении алкидных смол. Возможность замены алкидной смолы на акриловые сополимеры обеспечила создание ряда полимерных систем пленкообразователей, отличающихся по соотношению гидроксильных и карбоксильных групп, молекулярной массе и др.

Химически модифицированные акриловые сополимеры с карбоксильными группами можно получить любым из вышеописанных методов. Последующее модифицирование этих полимеров мочевино-, меламино-, бензогуанамино-, формальдегидными смолами (взаимодействие N-метилольных производных с карбоксильными группами) используют для получения термореактивных акриловых эмалей, предназначенных для покрытий общего назначения. Подтверждением протекания реакций подобного типа служит появление в инфракрасных спектрах отверждаемых пленок полос поглощения, характерных для эфирных связей; возможно, что катализируемая кислотой реакция протекает следующим образом:

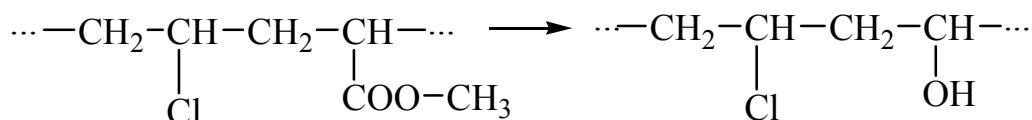


где АФС – аминоформальдегидная смола.

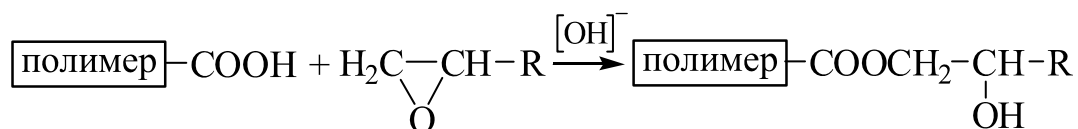
Обычными условиями структурирования подобных термореактивных систем является нагрев в течение примерно 0,5 ч при 150°C. При этой температуре взаимодействие метилольных и карбоксильных групп протекает медленно и в значительной мере происходит самоконденсация аминоформальдегидной смолы. При более длительном нагревании наблюдаются дальнейшие изменения свойств покрытия; это означает, что не все функциональные группы вступают в реакции в тех условиях, которые обычно используют для отверждения покрытий. Функциональность модификатора-отвердителя также отличается от ожидаемой величины, вероятно, вследствие того, что сразу после начала поперечного

сшивания молекулы модификатора-отвердителя утрачивают подвижность. Так, установлено, что 1 моль шестифункционального гексакис-(метоксиметил)-меламин реагирует лишь с 1,5 моль кислотных групп сополимера.

По сравнению с карбоксилатными сополимерами наличие в акриловом сополимере гидроксильных групп существенно облегчает взаимодействие полимера с аминоформальдегидной смолой. Акриловые полимеры с гидроксильными группами в цепи легко получают введением при полимеризации оксиакриловых или оксивиниловых мономеров или в результате химической обработки подходящих по строению полимеров. Гидролиз сополимеров винилацетата, в которых преобладают винилхлоридные звенья, является простым способом введения гидроксильных групп в полимерную цепь:

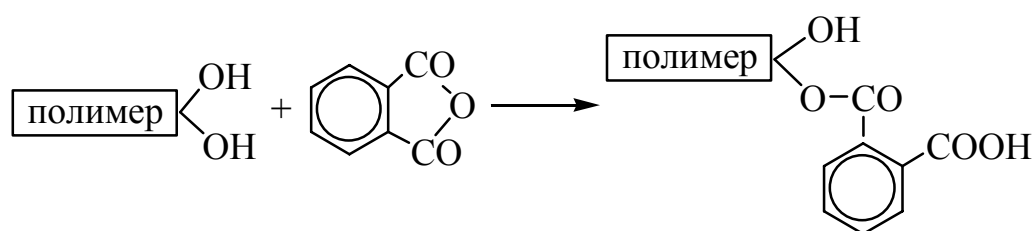


Гидроксильные группы, кроме того, можно вводить в акриловый полимер этерификацией карбоксильных групп в полимерной цепи монофункциональным эпоксидным соединением в условиях, исключающих дальнейшую этерификацию возникших гидроксильных групп непрореагировавшими карбоксильными группами. Реакцию обычно проводят при температуре, не превышающей 50°C, в присутствии щелочных катализаторов:



Примером взаимодействий, имеющих большое промышленное значение, могут служить реакции взаимодействия полимеров, содержащих в цепи звенья моноэфира малеиновой кислоты, с моноэпоксидным соединением. Такой способ является наиболее экономичным для модификации (пластификации) полимера с одновременным введением реакционноспособных гидроксильных групп. Взаимодействие эпоксидных групп с карбоксильными протекает гораздо быстрее, чем с ангидридными. Поэтому реакцию рекомендуется проводить в следующей последовательности:

кислотного катализатора может получиться композиция с малой жизнеспособностью при хранении. Поэтому обычно предпочитают включать некоторое количество карбоксильных групп в состав основной цепи полимера, которые действуют как внутренний катализатор и в меньшей степени как реакционноспособные группы, участвующие в реакциях поперечного сшивания. Для введения карбоксильных групп можно использовать подходящий мономер с карбоксильной группой или провести частичную этерификацию гидроксильных групп в полимерной цепи ангидридом. Таким способом можно получить полимеры, содержащие как карбоксильные, так и гидроксильные группы:



Термореактивные акриловые сополимеры, содержащие как карбоксильные, так и гидроксильные функциональные группы и отвержденные аминокформальдегидными смолами, описаны во многих патентах. Композиции на основе акриловых или метакриловых сополимеров позволили получить покрытия с удовлетворительной атмосферостойкостью даже в условиях Флориды (США), а из композиций на основе высокостирольных сополимеров получили покрытия с высокой стойкостью к моющим средствам.

Описаны термореактивные акриловые системы типа органоэполей, в которых применяются реакции карбоксильных или гидроксильных групп сополимеров с меламинаформальдегидной смолой. Для того чтобы расплавить частицы органоэполя при достаточно низкой температуре, необходимо использовать внешний пластификатор-модификатор композиции, причем часто в избытке по сравнению с количествами, необходимыми для достижения оптимальных свойств пластифицированного готового покрытия. Поэтому обычно применяют высокорекционноспособный пластификатор-модификатор, который при отверждении может реагировать с полимером.

При этом можно получить композицию с достаточно низкой температурой размягчения и образующую покрытия с хорошими эксплуатационными свойствами.

При изготовлении автомобильных эмалей используют смеси сополимера на основе метилметакрилата, содержащего гидроксильные и карбоксильные группы, модифицированные меламиноформальдегидной смолой, к которой в качестве пластификатора добавляют монооксиэфир. Добавляя карбоксилсодержащий мономер в начале процесса приготовления органозоля, можно сконцентрировать карбоксильные группы внутри частиц образующегося сополимера; при этом реакция отверждения не будет протекать вплоть до момента расплавления частиц. После оплавления органозоля образуется покрытие, в котором с помощью меламиноформальдегидной смолы соединены в единую структуру модификатор-пластификатор и метакриловый сополимер.

Другой метод отверждения акриловых смол, полученных методом полимеризации в растворе, состоит в химической модификации N-метилольных групп или их простых эфиров в состав акриловой смолы. Для этой цели акриловый полимер сополимеризуют с подходящим мономером. Сополимеризацию в этом случае следует проводить в мягких условиях, чтобы избежать самоконденсации метилольных групп и образования геля. Однако лучше получить акриловый сополимер с амидными группами и затем модифицировать его введением N-метилольных групп и их простых эфиров.

Получение амидных сополимеров при правильном выборе растворителя не вызывает затруднений. В процессе сополимеризации с акриламидом в качестве растворителя часто применяют бутиловый спирт, так как впоследствии его можно использовать для O-алкилирования метилольных групп. Амидоакриловые сополимеры способны сшиваться аминокформальдегидными смолами, но эта реакция протекает в гораздо более жестких условиях, чем отверждение акриловых смол, содержащих метилоламидные группы.

Одной из новых областей применения химически модифицированных смесей амидных сополимеров и аминопластов является получение матовых покрытий, низкий блеск которых является результатом микронеровности поверхности, а не высокой степени наполнения пигментом. Установлено, что такие покрытия отличаются повышенной стойкостью к царапанию по сравнению с обычными отделочными покрытиями. Величину микронеровности регулируют использованием скрытого катализатора (солей серной

Реакции пленкообразования амидоакриловых сополимеров, модифицированных формальдегидом, не отличаются от тех, которые протекают в случае меламинаформальдегидной смолы. Эти олигомеры могут вступать в реакции самоконденсации (в соответствии с приведенными выше уравнениями) или образовывать сшиваемые структуры при взаимодействии с другой аминокформальдегидной смолой. Для взаимодействия с меламинаформальдегидным олигомером сополимер должен содержать главным образом простые эфиры, N-метилольные группы, поскольку при наличии свободных этилольных групп композиции плохо отверждаются, а покрытия имеют пониженный блеск.

Реакции отверждения катализируются кислотами. Для этой цели предложено применять карбоксилсодержащие сополимеры, внешние катализаторы и скрытые катализаторы, например соль толуолсульфокислоты с морфолином. Пигментированные композиции требуют более высоких температур сушки для достижения степени отверждения, эквивалентной степени отверждения непигментированных композиций.

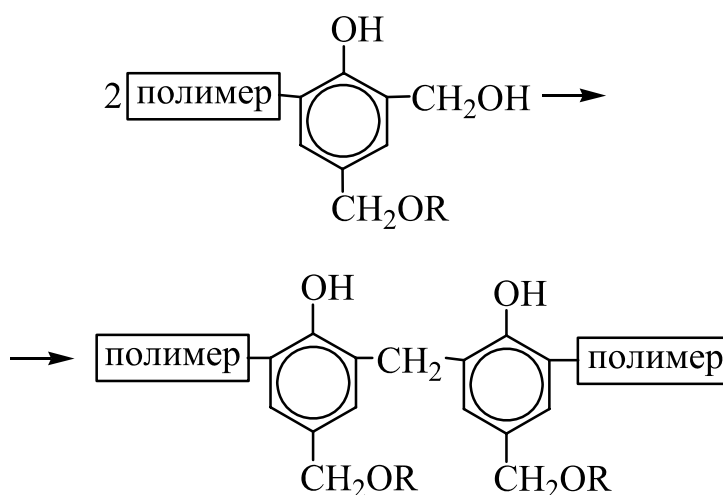
Сополимеры с N-метилолаמידными группами легко реагируют с многоатомными спиртами, в качестве которых обычно используют алкидные смолы и неполные эфиры многоатомных спиртов, например моноглицериды. Реакция с эпоксидной смолой реже протекает по гидроксильным группам, но, кроме этого, возможно присоединение по эпоксидной группе алкилированных метилольных фрагментов. Протекание этой реакции, требующей кислотного катализатора, подтверждается данными инфракрасной спектроскопии. Рецептуры такого типа применяются в качестве эмалей для окраски приборов, так как оба полимера (акриловый и эпоксидный) не содержат сложноэфирных связей в главных цепях макромолекул и, следовательно, являются стойкими к гидролизу.

Реакции, протекающие при отверждении смеси смол. Для достижения необходимых свойств покрытий часто используют смеси различных смол. Химические реакции поперечного сшивания, протекающие в этих смесях, являются сочетанием рассмотренных выше реакций. Так, например, в качестве пленкообразующего в эмалях для окраски приборов и автомобилей предложена смесь карбоксилсодержащего акрилового сополимера, фенолоформальдегидной и эпоксидной смол и бутилированной мелами-

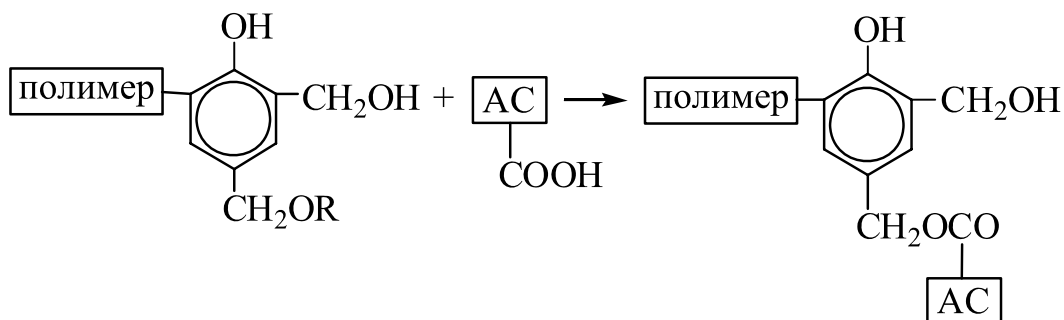
ноформальдегидной смолы в качестве катализатора. В процессе отверждения покрытия из этой композиции будут протекать следующие реакции:

1. Взаимодействие акрилового сополимера, содержащего карбоксильные группы, с полиэпоксидом в присутствии катализатора меламинаформальдегидной смолы.

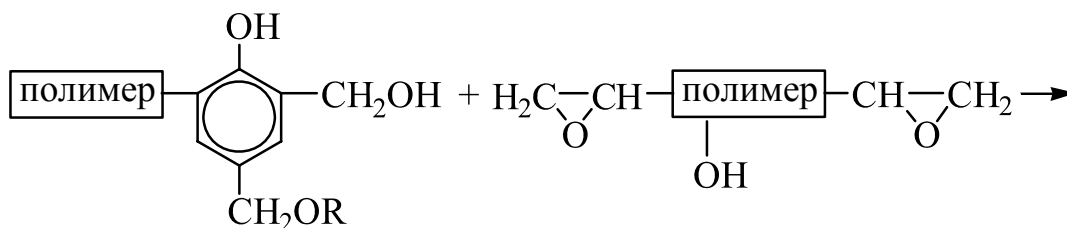
2. Самоконденсация фенольной смолы, катализируемая карбоксильными группами акрилового полимера:

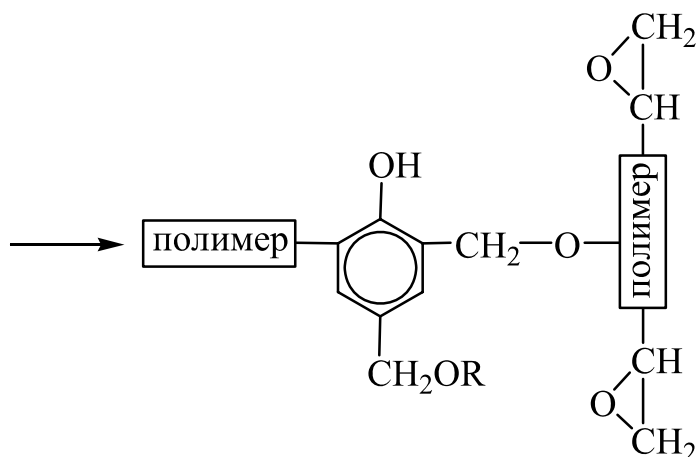


3. Взаимодействие фенольной смолы с карбоксильными группами акрилового полимера:

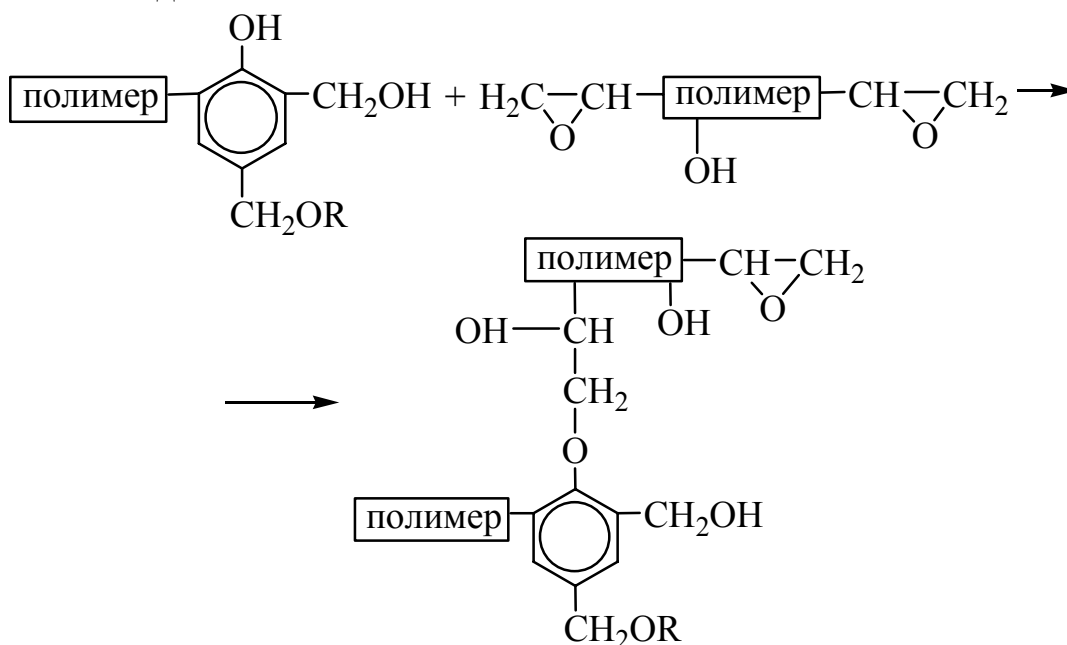


4. О-алкилирование и переалкилирование фенольной смолы гидроксильными группами полиэпоксидных соединений:



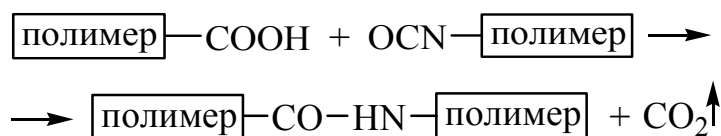


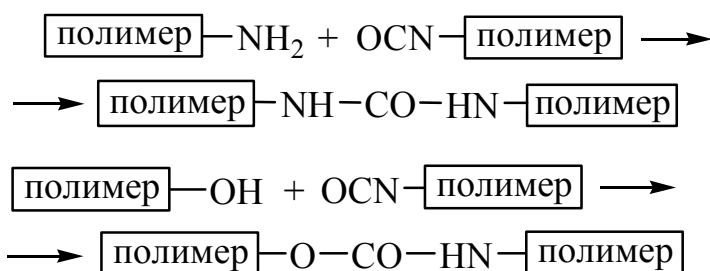
5. Присоединение фенольной смолы по эпoxidным группам полиоксида:



6. Присоединение меламиноформальдегидной смолы к акриловому полимеру (через карбоксильную группу), фенольной и эпoxidной смолам.

Другие реакции поперечного сшивания. Для отверждения композиций на основе акриловых полимеров предлагается использовать реакции карбоксильной аминной и гидроксильных групп с изоцианатами:

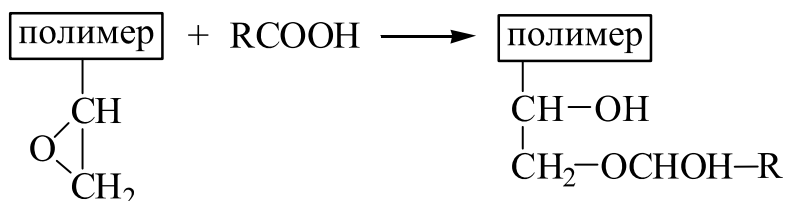




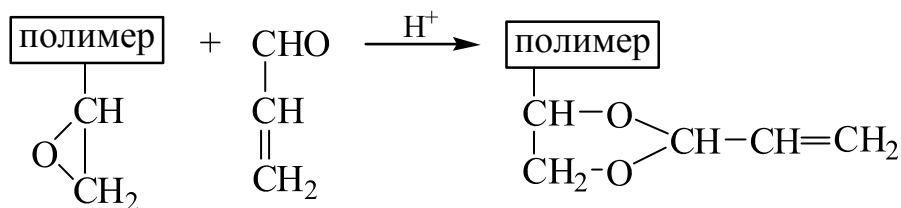
Как изоцианатные, так и другие реакционноспособные группы можно ввести в состав акриловых сополимеров подбором соответствующих мономеров или отвердителей. Подробнее эти реакции рассмотрены в главе 7.

Для ряда термореактивных акриловых смол можно осуществить фотохимическое поперечное сшивание в присутствии фотосенсибилизатора. Например, полиакрилат, содержащий в качестве сенсибилизатора 2-метилантрахинон, после облучения светом длиной волны 365 нм становится нерастворимым в жидкостях, растворяющих необлученный полимер. Отверждение, по-видимому, протекает по подвижным атомам водорода у третичных атомов углерода, так как полиметилметакрилат при аналогичной обработке не подвергается заметному воздействию.

Описан ряд акриловых смол, подвергающихся аутоокислительной полимеризации при комнатной температуре или небольшом нагреве. Механизм протекающих при этом реакций подробно описан при рассмотрении процессов аутоокисления высыхающих масел; действительно, некоторые акриловые полимеры можно считать аналогами масел, в которых глицерин заменен полимерным гидроксилсодержащим акриловым производным. Для получения таких полимеров вначале путем свободнорадикальной полимеризации синтезируют сополимер, включающий эпоксидный мономер, например аллилглицидиловый эфир или глицидилметакрилат, а затем присоединяют жирную кислоту путем раскрытия эпоксидного кольца. При этом получают полиакриловый эфир жирной кислоты, по строению напоминающий растительное масло, но с гораздо большей функциональностью:

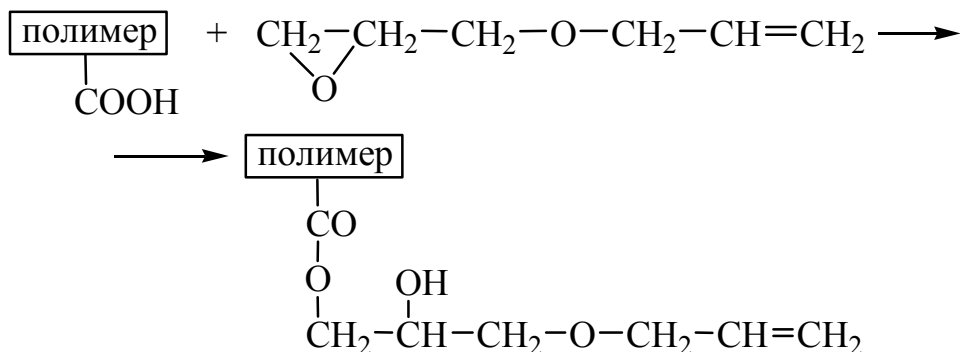


Эпоксидный сополимер взаимодействием с акролеином в кислой среде можно превратить в диоксолан:



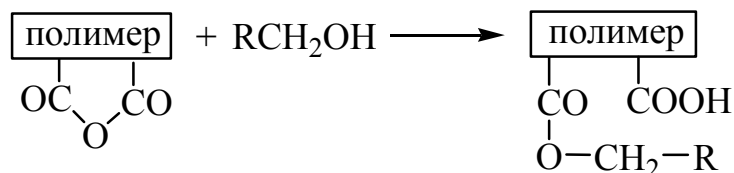
Реакции получающихся продуктов с кислородом были рассмотрены ранее в главе 5.

Для получения акриловых смол, способных к аутоокислению, используют также реакцию карбоксилсодержащих сополимеров с ненасыщенными мономерами, содержащими эпоксигруппу, например с аллилглицидиловым простым эфиром:

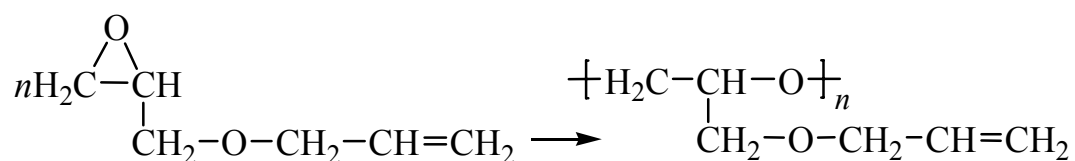


В молекулах аллилглицидилового эфира содержатся активные метиленовые группы, которые, как было показано выше, легко вступают во взаимодействие с кислородом.

Сополимеры стирола с малеиновым ангидридом можно превратить в способный к аутоокислению материал в результате этерификации ненасыщенными жирными спиртами, причем получающиеся продукты формально подобны рассмотренным выше полиакриловым эфирам жирных кислот.



Катализируемая основаниями полимеризация аллилглицидилового простого эфира является еще одним возможным путем синтеза аутоокисляющихся акриловых полимеров:



Реакция их отверждения протекает с участием активной метиленовой группы в α -положении к двойной связи.

Полимеры, образующие трехмерную структуру в результате окисления, получают и путем полимеризации виниловых простых эфиров жирных спиртов (см. гл. 4).

Одним из возможных путей модификации акриловых смол является введение в полимерную цепь двойных связей путем взаимодействия с малеиновой или фумаровой кислотой. Такая модификация по аналогии с композициями ненасыщенных полиэфиров должна повысить степень сшивания полимера в результате реакций, механизмы которых рассмотрены в главе 5.

Глава 11 **ВОДНЫЕ ДИСПЕРСИИ ПОЛИМЕРОВ. ВОДРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ**

Использование органических растворителей или разбавителей для получения растворов или дисперсий полимеров с необходимым комплексом свойств связано с рядом проблем. Летучие органические соединения огнеопасны и токсичны, загрязняют окружающую атмосферу, повышают стоимость материала. Эти проблемы можно решить, если в качестве растворителя или разбавителя полимерной композиции применять воду. Кроме того, при использовании водоразбавляемых композиций облегчается очистка технологического оборудования, применяемого для их получения и нанесения. Однако использование воды в качестве растворителя вызывает необходимость модифицирования обычных полимеров для придания им способности растворяться или диспергироваться в воде. Кроме того, вода плохо смачивает одни поверхности, взаимодействует с другими или вызывает их набухание. Также вода имеет высокую скрытую теплоту испарения (по сравнению с органическими растворителями) и определенную температуру кипения, поэтому скорость ее испарения достаточно сложно регулировать по сравнению со скоростью испарения смесей органических растворителей.

Создание разбавляемых водой полимерных систем реализуется в двух направлениях:

- 1) получают дисперсии полимера в воде – латексы;
- 2) структуру полимера и другие компоненты композиции подбирают таким образом, чтобы получить водорастворимую систему.

Дисперсии и растворы полимеров обычно обладают различным комплексом свойств, и поэтому в зависимости от необходимости используют тот или другой тип композиции.

Лакокрасочные материалы на основе водорастворимых полимеров можно получать точно так же, как в случае пленкообразующих, растворимых в органических растворителях. Поэтому основные принципы составления рецептур, используемые для растворов полимеров, применимы и в данном варианте. Сравнительно просто получают также и дисперсии пигментов, причем можно получить глянцевые покрытия при определенном соотношении пигмента и пленкообразующего.

Однако разработка на основе водных дисперсий лакокрасочных материалов, образующих глянцевое покрытие, затруднительна. Плохой глянец формируемых покрытий, в случае использования водных дисперсий, объясняется резким изменением реологических свойств системы в процессе испарения воды. Положительным является то, что на основе латексных (эмульсионных) систем можно создать композиции с гораздо более высоким сухим остатком при рабочей вязкости, чем для растворов полимеров. Кроме того, исключается необходимость проведения химической модификации полимера с целью придания ему гидрофильности. Поэтому на основе латексов проще получить водостойкие пленки, чем из водных растворов полимеров.

11.1 Водные дисперсии полимеров

Дисперсию органического полимера в воде можно приготовить двумя способами:

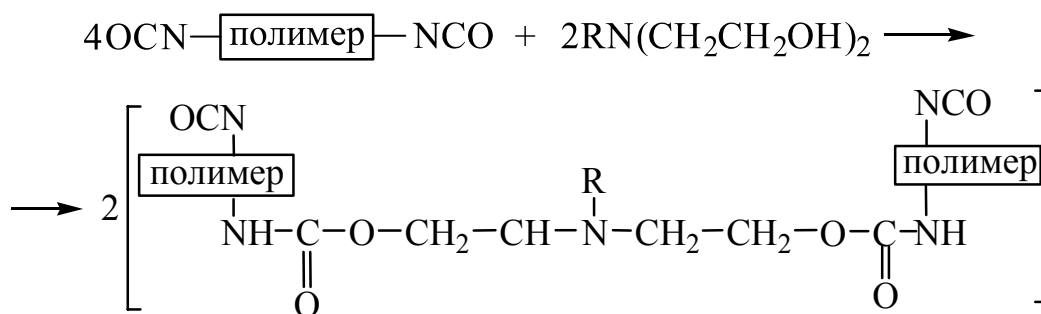
- диспергированием в воде готового полимера;
- получением полимера методом эмульсионной полимеризации в водной среде.

Выбор метода для получения дисперсии определенной полимерной системы зависит от природы полимера и от его температуры стеклования. Следует отметить, что дисперсии полимеров поликонденсационного типа получают диспергированием готовых полимеров, в то время как дисперсии виниловых и акриловых полимеров – путем эмульсионной полимеризации мономеров.

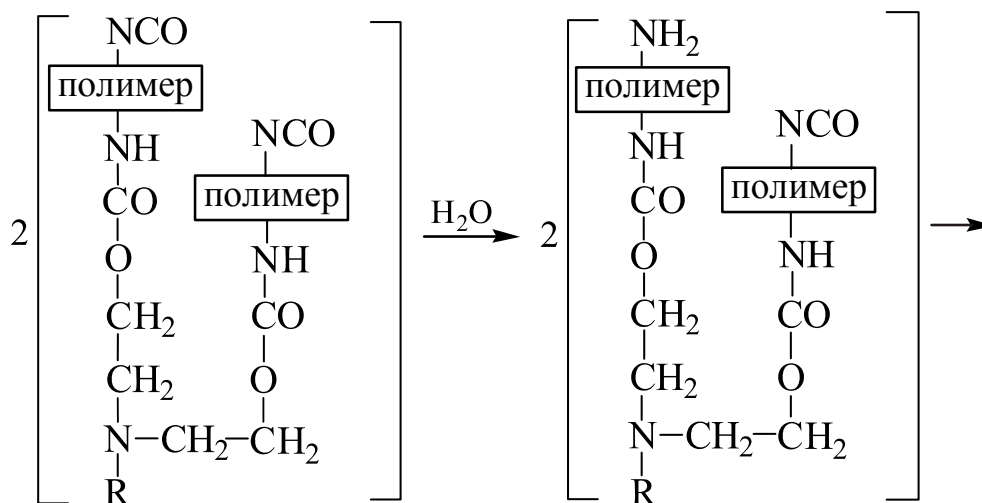
Дисперсии полимеров конденсационного типа. Растительные масла, полиэфирные и алкидные смолы эмульгируют в воде при высоких скоростях сдвига. Для стабилизации получаемых дисперсий в систему пленкообразующих вводят поверхностно-активные

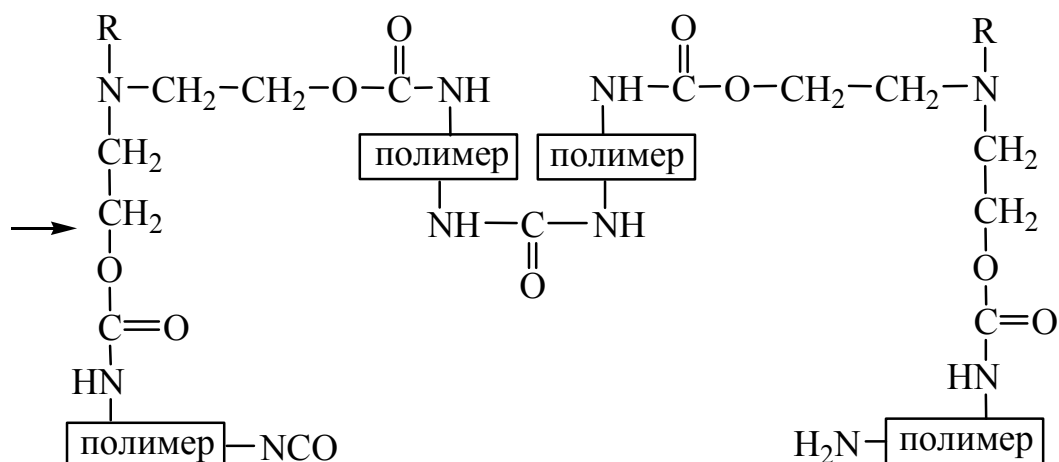
вещества и коллоидные стабилизаторы, если поверхностно-активное вещество не входит в состав самих полимерных молекул. Для полиэфиров и алкидных смол с целью стабилизации системы используют полиэтиленгликоль, рассматривая его в качестве компонента смеси многоатомных спиртов, применяемых при поликонденсации, или превращают свободные карбоксильные группы в полимерных молекулах в аминные соли. Можно использовать и реакционноспособные поверхностно-активные вещества (например, аминные соли ненасыщенных жирных кислот); их преимущество состоит в том, что формируемые покрытия становятся устойчивыми к действию воды после окончания процесса пленкообразования.

Катионные латексы готовят, вводя в состав полимера группы основного характера (например, полиуретановый латекс). Для получения полиуретанового лака изоцианатный форполимер подвергают взаимодействию с алкилдиэтаноламином:



При диспергировании полученного продукта в водном растворе уксусной кислоты формируется трехмерная структура полимера в результате реакций свободных изоцианатных групп с водой, которая диффундирует внутрь полимерных глобул:





Формирование покрытий из водных дисперсий масел, алкидных смол и других пленкообразующих осуществляется в процессе испарения воды, коалесценции полимерных частиц, сопровождающейся при этом серией химических реакций, приводящих к отверждению. Следует отметить, что принципы образования трехмерных структур в процессе отверждения покрытий во многом аналогичны рассмотренным при описании покрытий, получаемых из растворов полимеров: ненасыщенные участки молекул могут подвергаться аутоокислению, возможно взаимодействие между гидроксильными и карбоксильными группами одного полимера с простыми эфирами N-метилольных групп другого, часто присутствующего в водной фазе, полиэпоксидные соединения могут вступать в реакции самопроизвольной полимеризации и многие другие реакции.

Дисперсии виниловых и акриловых полимеров. Эмульсионная полимеризация виниловых и акриловых мономеров протекает по радикальному механизму. Характерная особенность радикального механизма – наличие трех отдельных стадий процесса: инициирования, роста и обрыва цепи. Кроме того, используемые при эмульсионной полимеризации инициаторы процесса должны быть растворимыми в водной среде. Свободные радикалы в водном растворе образуются в результате термического или каталитического (окислительно-восстановительные системы) их распада. Образовавшийся свободный радикал при распаде инициатора атакует солюбилизированную в мицеллах эмульгатора молекулу мономера. Не исключено также присоединение нескольких мономерных молекул к радикалу инициатора в водной фазе; при этом свободный радикал должен стать менее гидрофильным и легче мигрировать внутрь мицеллы. Рост полимерной цепи происходит

внутри мицеллы, причем необходимый для этого мономер диффундирует через водную фазу из других капель солюбилизированного мономера. Цепь растет до тех пор, пока к ней не присоединится другой радикал инициатора и не произойдет обрыв цепи рекомбинацией.

Образующиеся в процессе полимеризации латексные частицы стабилизируются в результате адсорбции эмульгатора на их поверхности. При полимеризации, инициируемой персульфатом, на концах образующихся макромолекул находятся группы $-O-SO_3^-$, способствующие стабилизации латексных частиц (эмульгированных глобул полимера). Кинетическими исследованиями установлено, что молекулярная масса полимера зависит от концентрации латексных частиц и обратно пропорциональна концентрации инициатора.

К числу наиболее распространенных инициаторов эмульсионной полимеризации относятся водорастворимые персульфаты и окислительно-восстановительные системы, например смесь пероксида водорода и солей двухвалентного железа. Окислительно-восстановительные системы, генерирующие радикалы инициатора при комнатной температуре, представляют особый интерес в тех случаях, когда эмульсия неустойчива при повышенных температурах и если структура полимерных цепей зависит от температуры полимеризации. В случае эмульсионной полимеризации бутадиена или при сополимеризации бутадиена с другими мономерами количество *транс*-1,4-мономерных звеньев в полимерной цепи возрастает с понижением температуры процесса. Преобладание *транс*-структуры сказывается на физических свойствах полимера, и с увеличением ее содержания в полимере (при условии постоянства прочих переменных) возможно повышение его стойкости к термоокислительной деструкции.

В процессе эмульсионной полимеризации иногда используют защитные коллоиды или вместе с обычными поверхностно-активными веществами, или в качестве единственного стабилизатора. Например, поливиниловый спирт, часто применяемый в качестве защитного коллоида при синтезе поливинилацетатных латексов, в процессе полимеризации подвергается химической модификации с образованием привитых сополимеров. Такие сополимеры могут формироваться по двум механизмам – в результате отрыва атома водорода от цепи поливинилового спирта:

определенной степени зависит от способности добавляемого пластификатора проникать сквозь защитный слой, состоящий из привитого сополимера.

Предполагаемый механизм превращения дисперсии полимера в сплошную пленку до конца не ясен. Некоторые исследователи полагают, что он заключается в следующем: в результате испарения воды (непрерывной фазы) полимерные частицы сближаются и вступают в контакт друг с другом. Затем происходит удаление воды из капилляров, которые образованы поверхностями контактирующих друг с другом глобул полимерных частиц. Силы, возникающие при испарении воды из этих капилляров, способствуют заполнению веществом глобул пустот, образовавшихся вследствие сравнительно слабого слипания глобул на первой стадии пленкообразования. Очевидно, что пленкообразование в результате коалесценции глобул возможно лишь в том случае, когда полимер в глобулах достаточно эластичен, т. е. при условии если минимальная температура пленкообразования примерно равна температуре высыхания. Но другие исследователи в настоящее время разделяют сформулированные С. С. Воюцким представления о протекании процесса пленкообразования в три стадии. На первой стадии происходит испарение воды и сближение глобул друг с другом до обратимого соприкосновения. На второй стадии процесса наблюдается тесное соприкосновение глобул; при этом они деформируются и оставшаяся влага удаляется из пространства между глобулами. На третьей стадии, развивающейся после потери основной массы влаги, благодаря аутогезии глобул образуется более или менее однородная полимерная пленка.

Минимальная температура пленкообразования полимерных частиц зависит от химического строения аморфного полимера, определяющего его температуру стеклования, которая в свою очередь связана с температурой пленкообразования. Гомополимеры винилацетата, метилметакрилата и стирола являются слишком твердыми для образования пленок из соответствующих дисперсий при комнатной температуре, следовательно, их необходимо пластифицировать (размягчать).

Одним из известных приемов изменения пленкообразующих свойств дисперсий является сополимеризация мономеров, гомополимеры которых имеют низкую температуру стеклования. Помимо этого, в систему можно вводить внешний пластификатор

(например, дибутилфталат), способный мигрировать из водной фазы в полимерную глобулу.

Температура пленкообразования зависит также от молекулярной массы полимера и от распределения звеньев сополимеризующихся мономеров вдоль полимерной цепи. Благодаря широкому молекулярно-массовому распределению и неоднородности химической структуры сополимеров они имеют более широкий температурный интервал стеклования по сравнению с полимерами более однородными по составу и молекулярной массе. Широкий температурный интервал стеклования в данном случае необходим в связи с тем, что кроме того, что латексная краска должна образовывать непрерывную пленку, она должна выдерживать температурные изменения размеров подложки, проявляя каучукоподобные свойства, и не захватывать излишней грязи, проявляя свойства застеклованного материала. Неоднородность по химическому составу в полимерных глобулах способствует пленкообразованию в тех случаях, когда звенья более эластичного полимера расположены преимущественно на поверхности латексных частиц. Например, латексы, в частицах которых поливинилхлоридные участки сосредоточены в середине, а алкилакрилатные звенья – на поверхности глобул, обладают лучшими пленкообразующими свойствами по сравнению с обычными латексами такого типа. Причиной пленкообразования считают также протекание локальной диффузии на поверхности глобул подвижных сегментов полимера, наличие которых связано с температурным переходом при температурах более низких, чем температура стеклования полимера.

Для улучшения способности латекса к низкотемпературной коалесценции, розлива, стойкости к замораживанию, оттаиванию в латексные краски добавляют растворители, чаще всего это высшие гликоли или их простые эфиры.

В процессе высыхания пленки, формируемой из водных дисперсий, возможна значительная флокуляция глобул, особенно в присутствии некоторых синтетических загустителей, добавляемых для получения дисперсии требуемой вязкости. Можно предполагать, что флокуляция уменьшает долговечность получаемого покрытия и для достижения максимальных эксплуатационных характеристик необходимы модификаторы, не вызывающие флокуляции. Этим требованиям, как полагают, отвечает специальный сорт коллоидного диоксида кремния (аэрогель).

Латексные краски получают на основе как термопластичных, так и терморезистивных полимеров. Термопластичные полимеры применяют в составе красок для окраски изделий, эксплуатируемых внутри помещений. Для получения таких материалов используют поливинилацетат и его сополимеры с малеинами, фумаратами и акрилатами; метилметакрилатные сополимеры, содержащие этилакрилат в качестве внутреннего пластификатора; сополимеры стирола с бутадиеном. Иногда сополимер модифицируют небольшими количествами карбоксилсодержащего мономера для того, чтобы добиться самозагущения дисперсии в результате образования солей при последующем добавлении аммиака. Помимо этого, можно использовать водорастворимые загустители, например полиакрилат аммония.

Терморезистивные эмульсионные полимеры можно синтезировать, включая в состав макромолекул заданные функциональные группы. Иногда для облегчения реакций отверждения к дисперсии полимера добавляют водорастворимый полимер. Дисперсии бутадиен-стирольного сополимера подвергаются аутоокислению при комнатной температуре в присутствии металлических сиккативов (например, солей кобальта). Модифицированный таким образом полимер после отверждения образует покрытия, обладающие повышенным сопротивлением к истиранию и стойкостью к растворителям по сравнению с термопластичными полимерами. Латексы бутадиеновых полимеров, содержащих карбоксильные группы, способны отверждаться под действием модификаторов (алюминатов щелочных металлов в результате образования алюминиевых солей).

Для отверждения латексных систем можно использовать реакции N-метилольных групп или их простых эфиров с гидроксильными, аминными и карбоксильными группами. Как N-метилольные группы, так и их простые эфиры могут присутствовать либо в глобулах дисперсии, либо в водорастворимой аминформальдегидной смоле (обычно это гексаметоксиметилмеламин). Реакции отверждения протекают после сплавления глобул (образования сплошного покрытия). Повышение температуры способствует не только реакциям отверждения, но и получению сплошной пленки с меньшими остаточными напряжениями по сравнению со многими водно-дисперсионными покрытиями естественной сушки. Регулируя распределение реакционноспособных групп в глобулах, можно достичь их экранирования вплоть до момента сплавления

латексных частиц, что способствует значительному увеличению стабильности дисперсионной системы.

В последнее время для нанесения водоразбавляемых полимерных систем используется метод электрофореза. С точки зрения полимерного состава композиции затруднения состоят в том, чтобы добиться осаждения покрытия того же состава, как и находящегося в растворе или дисперсии. Поэтому композиции, состоящие из смеси смол, следует применять только после тщательного предварительного исследования. Так, установлено, что для смеси алкидной и меламиноформальдегидной смол последняя имеет скорость осаждения ниже, чем алкидная смола; поэтому в данном случае лучше использовать соконденсаты олигомеров. В частности, удовлетворительные результаты получены при применении комплексов алкидной и фенольной смол.

11.2 Водорастворимые полимерные системы

Для того чтобы органический полимер растворялся в воде, полимер должен иметь полярные группы, обладающие сильным сродством к воде, типичными среди которых являются гидроксильные, простые эфирные, карбоксильные (в том числе и ионизированные), амидные. Растворимость в воде увеличивается также при применении полимера с низкой молекулярной массой (по сравнению с полимерами, которые растворяются в органических растворителях). Для снижения вязкости раствора, регулирования скорости удаления растворителя, улучшения розлива и смачивающей способности в полимерную систему часто добавляют смешивающийся с водой органический растворитель.

Допущение о том, что большинство водорастворимых полимеров образуют в воде истинные растворы, оспаривается. Считают, что в ряде случаев полимер присутствует в воде в виде коллоидной дисперсии, но в связи с тем, что размер ее частиц меньше видимых простым глазом, то такая дисперсия прозрачна и поэтому называется «раствором».

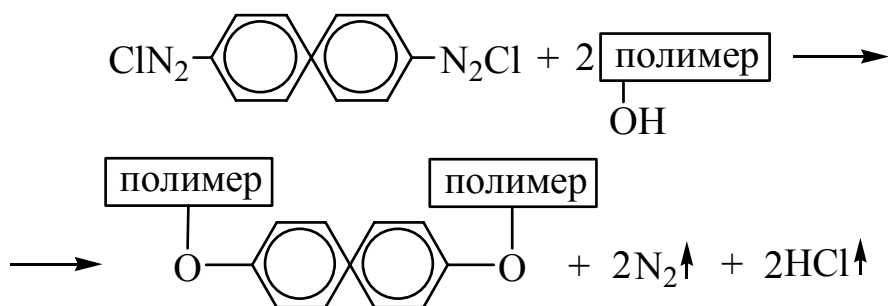
Термопластичные водорастворимые полимеры практически не находят применение в лакокрасочной промышленности, поскольку

они формируют покрытия, чувствительные к воздействию воды. Чаще водорастворимые композиции для покрытий получают на основе термореактивных полимеров. Проблемы использования таких систем заключаются в том, что необходимо, во-первых, придать полимеру достаточную гидрофильность для того, чтобы он растворялся в воде, и во-вторых, получить из водорастворимого полимера водостойкое и долговечное покрытие.

11.2.1. Водорастворимые виниловые и акриловые смолы

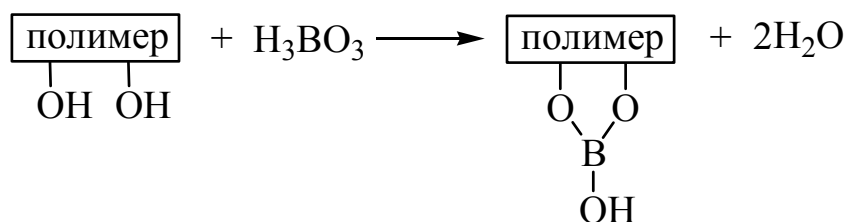
Низкомолекулярный поливиниловый спирт растворяется в воде, и на его основе формируются покрытия с хорошей маслостойкостью. Но низкая водостойкость этих покрытий ограничивает широкое применение поливинилового спирта. Водостойкие пленки на основе поливинилового спирта или других полимеров с большим числом гидроксильных групп можно получить, если полимер отверждается или гидрофобизируется в результате реакций по гидроксильным группам.

Для получения материалов, образующих нерастворимые в воде покрытия, поливиниловый спирт модифицируют добавлением светочувствительных соединений или веществ, химически взаимодействующих с гидроксильными группами. Например, диазониевые и тетразониевые соли, взаимодействуя с гидроксильными группами, образуют трехмерные структуры, поперечные связи в которых содержат фенилоксигруппы:

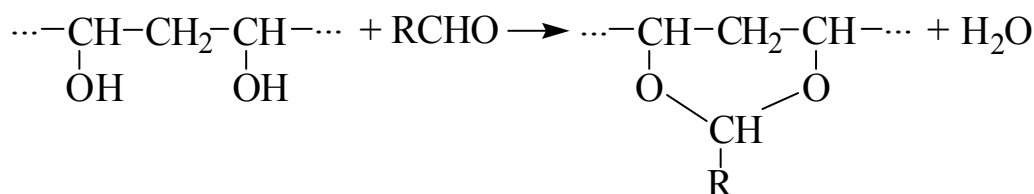


При модификации поливинилового спирта соединениями хрома (например, бихромата калия) также возникает трехмерная структура в результате образования координационных связей атомов хрома с гидроксильными группами в полимерных цепях. Поливиниловый спирт отверждают также в присутствии солей других металлов. При модификации борной кислотой поливиниловый

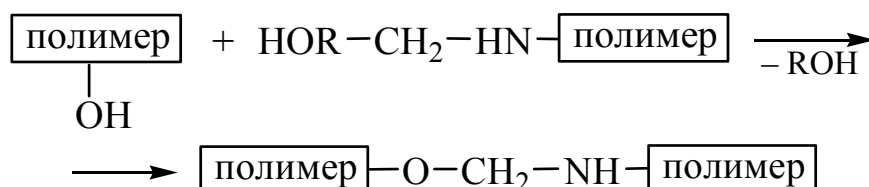
спирт образует с ней циклический комплекс, в результате удаляются гидрофильные гидроксильные группы:



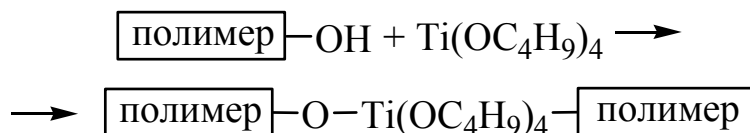
К удалению гидроксильных групп приводят также реакции с альдегидами и диальдегидами, в результате которых образуются ацетали:



Например, смесь диметилолмочевины и хлористого аммония можно использовать для того, чтобы выделить формальдегид в реакционной среде во время реакции для получения поливинилацетата при комнатной температуре. При повышенных температурах диметилолмочевина и другие amino- и фенолоформальдегидные смолы взаимодействуют с гидроксильными группами при каталитическом действии кислот:



Среди других модификаторов для поливинилового спирта необходимо отметить тетрабутилтитанат (бис-(3-метоксипропилен)-пентаэритрит), в его присутствии, например тетрабутилтитаната, отверждение полимера протекает следующим образом:



До сих пор наиболее приемлемым методом придания полимеру водорастворимости является введение в его состав карбоксильных

групп, которые затем нейтрализуют органическим или неорганическим основанием. Солюбилизация в результате солеобразования обычно приводит к получению при данной вязкости более концентрированного раствора, чем можно было бы достичь при наличии лишь неионизированных гидрофильных групп. Для введения в состав полимера карбоксильных групп используют такие методы, как:

- 1) введение ненасыщенных кислот (акриловой, метакриловой) в состав мономерной смеси при проведении процесса сополимеризации;
- 2) проведение гидролиза подходящих группировок (эфирных, амидных, нитрильных) с образованием карбоксильных групп;
- 3) окисление до карбоксильных групп двойных связей в полимерной цепи;
- 4) этерификация гидроксильных групп в полимерных цепях поликарбонowymi кислотами или полиангидами поликарбонowych кислот.

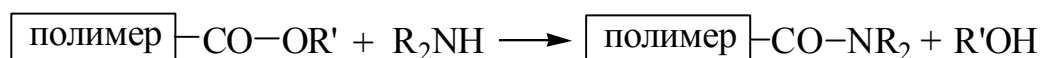
Количество карбоксилсодержащего мономера в водорастворимых полимерах составляет от 6 до 25 мас. %. Вблизи нижнего предела содержания карбоксилсодержащего мономера очень важным является распределение карбоксильных групп вдоль полимерной цепи. Полимеры с более равномерным распределением карбоксильных групп (более однородные полимеры) обладают повышенной растворимостью и большей агрегативной устойчивостью при добавлении электролитов.

Растворимость полимеров, содержащих карбоксильные группы, обусловлена различными факторами. По мере возрастания молекулярной массы полимера его растворимость в воде уменьшается, а вязкость растворов увеличивается. В этой связи следует ограничивать величину молекулярной массы полимера, например, проводить полимеризацию в присутствии регуляторов полимеризации, в частности меркаптанов (тиогликолевой кислоты, бутилмеркаптана) или спиртов (изопропанола).

На растворимость полимеров влияет также присутствие в молекулярных цепях полимера, кроме ионизированных, карбоксильных и других гидрофильных групп; иногда эти группы влияют на растворимость полимера не меньше, чем карбоксильные анионы.

Выбор основания для нейтрализации карбоксильных групп и солюбилизации полимера базируется на том, что вязкость раствора полимера подбором подходящего основания можно изменить.

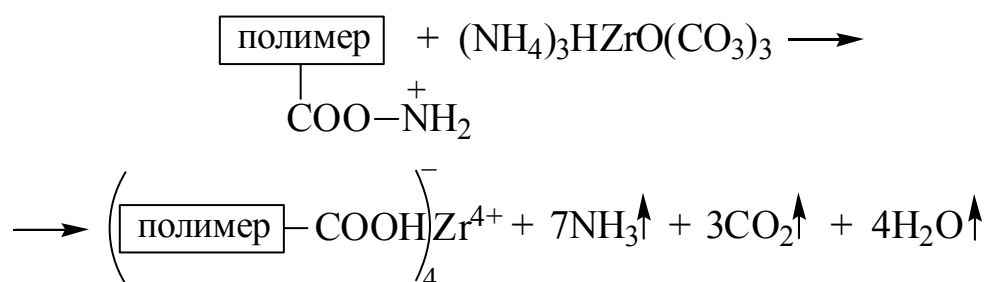
В то же время необходимо помнить, что основание должно легко удаляться из пленки в процессе сушки для того, чтобы в ней не оставалось гидрофильных участков и могли бы протекать реакции отверждения. Кроме того, система, содержащая солюбилизованный полимер, должна быть стабильной. Устойчивость системы повышается при использовании третичных аминов. При их применении исключаются побочные реакции, имеющие место в случае использования первичных и вторичных аминов, такие как деполимеризация введенных отвердителей или аминолит сложноефирных связей:



Для получения водостойких покрытий из водорастворимых карбоксилсодержащих полимеров можно применять различные методы. Механизм отверждения при этом определяется условиями сушки и структурой полимера. Понижение водорастворимости связано с удалением летучего основания. Однако легкость, с которой этот процесс протекает, зависит от структуры полимера и типа введенного основания. Например, сополимер стирола и малеинового ангидрида, солюбилизованный аммиаком, после сушки при 105°C остается растворимым в воде, тогда как сополимер стирола и мономера малеиновой кислоты после аналогичной обработки не растворяется в воде. Это, по-видимому, обусловлено образованием амидо-имидной структуры в случае ангидридсодержащего сополимера и моноамидной структурой в случае моноэфира. В то же время сополимеры акриловой кислоты, солюбилизованные аммиаком, при нагревании не образуют амида, а регенерируют свободную кислоту. Можно ожидать, что применение в качестве солюбилизирующего основания третичных аминов способствовало бы регенерации карбоксильных групп в сополимере, так как образование амида в этом случае исключается. Но на практике одного только удаления основания недостаточно. Для придания пленке удовлетворительной водостойкости необходимо осуществить реакции конденсации присутствующих в полимерных молекулах гидроксильных групп.

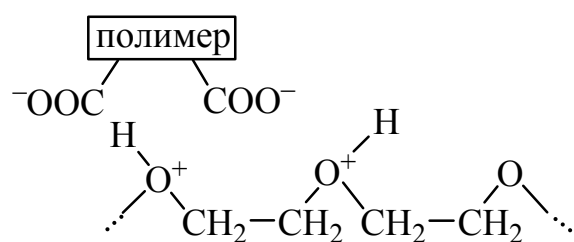
При необходимости отверждения полимерной композиции при комнатной температуре для формирования трехмерных структур используют реакции солеобразования или каталитического

окисления ненасыщенных групп макромолекул. Для солеобразования можно применять модификацию ионами двухвалентных металлов; последние могут содержаться либо в полимерном растворе в виде стабилизированного комплекса, либо в подложке, на которую наносится покрытие. Например, смесь карбоксилсодержащего сополимера и цирконилкарбоната аммония $[(\text{NH}_4)_3\text{HZrO}(\text{CO}_3)_3]$ отверждается при комнатной температуре в результате образования нерастворимых солей циркония:

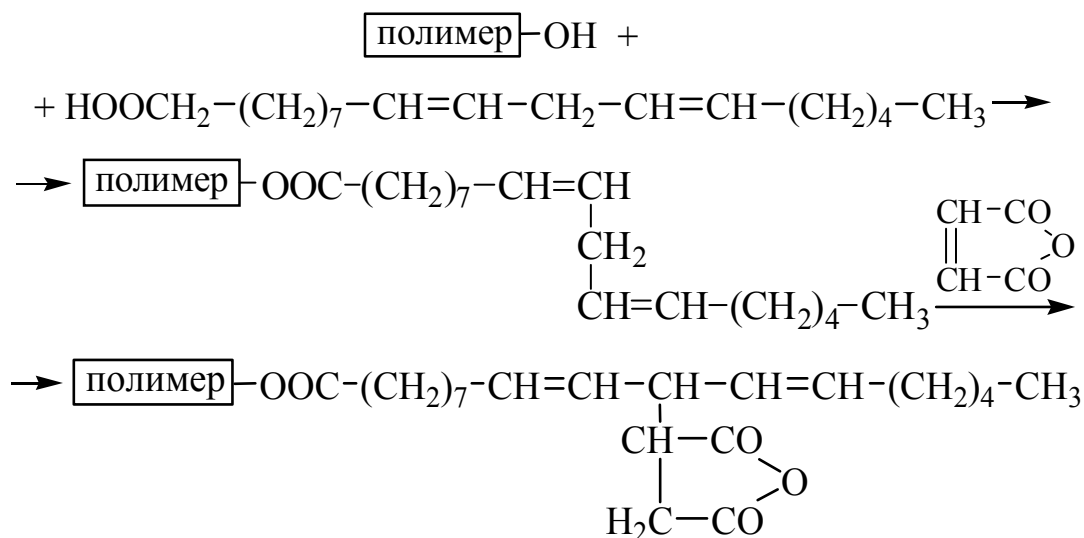


Точно так же цинковые соли можно получить модифицированием оксидом цинка растворов полимеров, солубилизованных аммиаком; но двухвалентный ион может входить и в состав окрашиваемой поверхности. Например, кальций может обнаруживаться в гипсе, каолине или цементе.

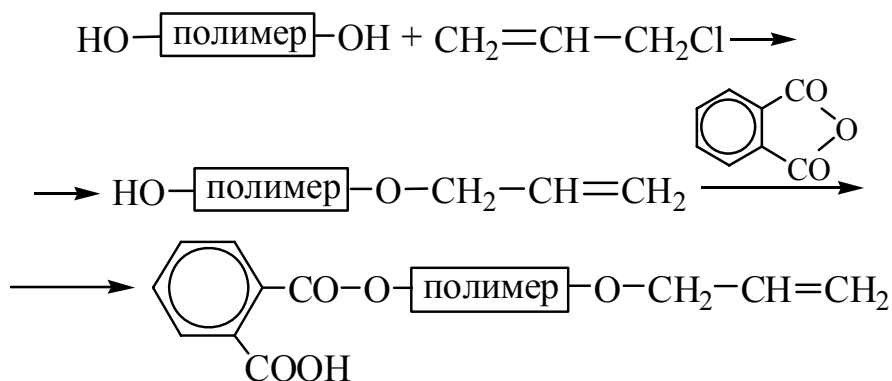
Образование солей возможно также при взаимодействии некоторых органических полимеров и карбоксилсодержащих сополимеров; например, полиоксиэтилен (больше известный под названием «полиэтиленгликоль») теряет растворимость в результате реакции нейтрализации с образованием следующей структуры:



Группы, способные к аутоокислению, можно вводить в акриловые полимеры различными способами. Например, в результате этерификации части гидроксильных групп сополимера стирола с аллиловым спиртом, жирной кислотой, при последующем взаимодействии с малеиновым ангидридом получается продукт, который растворим в воде (в виде соли) и в то же время сохраняет способность к отверждению на воздухе:



Кроме этого, можно синтезировать простые или сложные аллиловые эфиры этого сополимера, а затем солюбилизировать полученный продукт превращением свободных гидроксильных групп в полуэфир:



Разработка водостойких покрытий значительно облегчается в случаях проведения, например, горячей сушки лакокрасочного материала, так как это создает условия для протекания ряда химических реакций, отличных от тех, которые обеспечивают структурообразование в материалах воздушной сушки. Помимо этого, скорость протекания химических реакций возрастает, с повышением температуры появляется возможность удаления большей части гидрофильных групп в ходе реакций конденсации.

Наиболее широко применяются термореактивные системы, основанные на взаимодействии N-метилольных групп или их простых эфиров с гидроксильными или карбоксильными группами. Эти химические реакции подобны тем, которые рассматривались

ранее в главе 10 при обсуждении пленкообразования из растворов термореактивных акриловых смол; однако они не протекают с достаточной скоростью до тех пор, пока из системы не будет удалено летучее основание. Реакционноспособные группы, необходимые для осуществления таких реакций, могут входить в состав не только акрилового сополимера, но содержаться в разных полимерах. Например, сополимеры акриловой кислоты, метилметакрилата и N-метилолакриламида можно солюбилизировать в воде, добавляя основание, и отверждать с образованием нерастворимых покрытий при повышенных температурах; наряду с этим возможно применение сополимера акриловой кислоты и метилметакрилата в смеси с водорастворимой мочевино- или меламиноформальдегидной смолой.

Водорастворимые фенолоформальдегидные смолы являются наиболее распространенными модификаторами, играющими роль отвердителя для солюбилизированных карбоксилсодержащих сополимеров. Наличие в молекулах акриловых полимеров гидроксильных групп позволяет проводить реакции отверждения при менее высоких температурах.

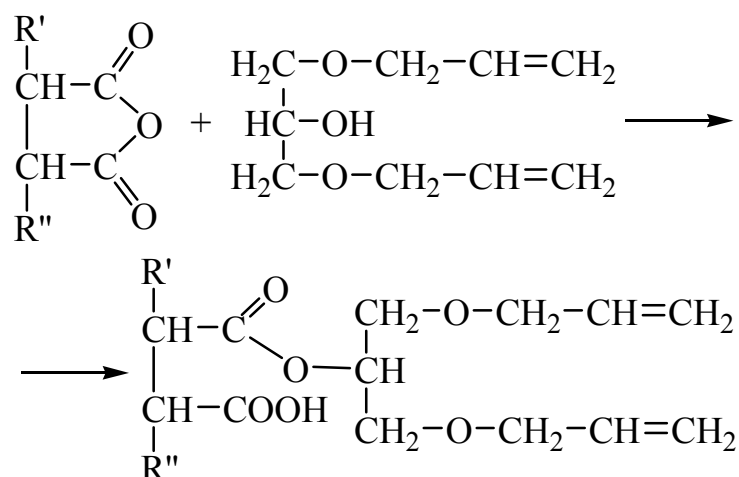
11.2.2. Водорастворимые растительные масла, полиэфиры и алкидные смолы

Водорастворимые масла, полиэфиры и алкидные смолы отличаются от тех же смол, растворимых в органических растворителях, тем, что они имеют более высокое кислотное число, содержат больше гидрофильных групп и обычно имеют меньшую молекулярную массу.

Глицеридные масла становятся потенциально растворимыми в щелочах в результате малеинизации. Если высыхание (или отверждение) полимерной системы должно проводиться при комнатной температуре путем аутоокисления, то рекомендуется использовать минимальную степень малеинизации для того, чтобы сохранить максимум двойных связей в молекулах масла. Удовлетворительной растворимости в случае тунгового и льняного масел обычно достигают при добавлении к ним 15–20 мас. % малеинового ангидрида. Часть вводимых карбоксильных групп теряется в результате побочных реакций, сопровождающих присоединение малеинового ангидрида к маслу. Поэтому необходимо измерять фактическое кислотное число, а не основываться на расчетных величинах.

Помимо малеинового ангидрида для солюбилизации масел можно использовать реакцию с фумаровой кислотой. В этом случае иногда наблюдаются отличия в сравнении с малеиновым ангидридом; так, при реакции с тунговым маслом рассчитанная кислотность достигается только при применении фумаровой кислоты, тогда как в случае льняного масла существенных различий между реакциями его с фумаровой кислотой и малеиновым ангидридом не наблюдается и при использовании обоих соединений получают продукты с меньшим кислотным числом по сравнению с расчетным. К числу других ненасыщенных кислот, применяющихся для модификации и солюбилизации растительных масел в водных растворах, относятся акриловая и кротоновая кислоты.

Малеинизированное масло часто подвергают дальнейшей модификации для улучшения растворимости и способности к высыханию. Растворимость малеинизированного масла увеличивается в результате реакции с полиалкиленгликолем, в качестве которого часто используют полиэтиленгликоль. Способность к высыханию улучшается, если в состав макромолекул включаются аллилокси-группы, например в результате реакции с аллиловым спиртом или диаллиловым эфиром глицерина:



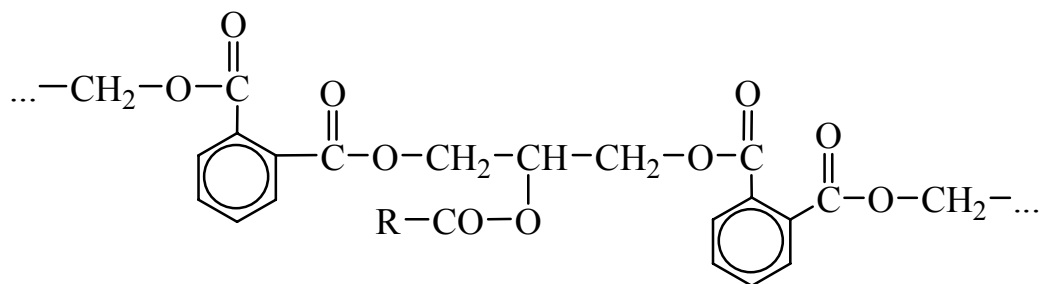
Помимо этого, малеинизированное масло можно модифицировать с помощью виниловых или акриловых мономеров. При этом получают продукты, отличающиеся быстрым высыханием до отсутствия отлипа, но более длительным периодом полного высыхания (до образования водостойких покрытий). Обработывая аддукт льняного масла и циклопентадиена малеиновым ангидридом,

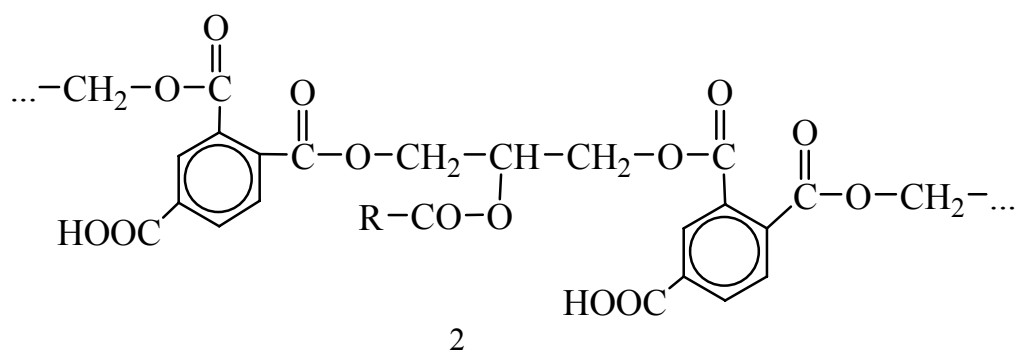
получают водорастворимые смолы, которые после воздушной сушки в течение 18 ч становятся твердыми и водостойкими.

Алкидные и полиэфирные смолы модифицируются различными способами для получения полимерных структур, растворимых в щелочных растворах. Степень полимеризации их обычно меньше, чем подобных полимеров, растворяемых в органических растворителях; этот фактор в существенной мере способствует приобретению водорастворимости, поскольку чем меньше молекулярная масса полимера, тем больше в нем число карбоксильных групп, а также свободных и доступных гидроксильных групп.

Растворимость смол в воде повышают также путем изменения состава композиции. Один из методов состоит в частичной или полной замене обычных многоатомных спиртов на спирт, в молекуле которого имеются простые эфирные связи. Так, например, алкидная смола, модифицированная полиэтиленгликолем, либо растворяется, либо легко диспергируется в воде. Тетрагидрофуруриловый спирт придает алкидной смоле повышенные водорастворимость и способность к высыханию на воздухе. Последнее свойство является следствием присутствия активных метиленовых групп в α -положении к кислороду простых эфирных связей.

Вероятность того, что полимер окажется водорастворимым, возрастает при замене двухосновного фталевого ангидрида на тримеллитовый или пиромеллитовый ангидрид. При достаточно высокой степени замещения фталевого ангидрида на один из таких ангидридов можно получить водорастворимый полимер с достаточно высокой молекулярной массой. В качестве примера ниже показано строение полимерных цепей в случае взаимодействия эквимолекулярных количеств жирной кислоты, глицерина и поликислоты при использовании фталевого (1) и тримеллитового (2) ангидридов:





Увеличению водорастворимости алкидных смол в воде благоприятствуют и другие различия между полиэфирами на основе фталевого и тримеллитового ангидридов. При применении последнего изменяется распределение карбоксильных групп в полимерных молекулах, причем данный эффект особенно заметен в высокомолекулярных фракциях (наиболее трудных для сольubilизации), которые при использовании тримеллитового ангидрида содержат гораздо больше карбоксильных групп, чем в случае применения фталевого ангидрида. Другое преимущество тримеллитового ангидрида состоит в том, что сохраняющиеся карбоксильные группы отличаются большей кислотностью по сравнению с фталатными моноэфирами, что также благоприятствует растворимости смолы в воде.

Другим методом получения полимера, в котором остающиеся свободными карбоксильные группы проявляют свойства сравнительно сильной кислоты, является превращение имеющихся в полимере карбоксильных групп в полуэфиры в результате реакции с подходящим ангидридом, например тетрафторфталевым ангидридом.

На растворимость полимера в воде влияет присутствие в его составе неионизированных гидрофильных групп. Высказывались соображения, что подобные группы имеют даже большее значение, чем ионизирующиеся карбоксильные группы. Другим определяющим фактором (во всяком случае, когда речь идет о растворимости полимеров в воде) является доступность гидрофильных, особенно гидроксильных групп. Недавно было показано, что ацетилирование реакционноспособных гидроксильных групп (примерно трети общего числа гидроксильных групп) в водорастворимых алкидных смолах делает их нерастворимыми в воде. С помощью ацетилирования можно измерить степень доступности

гидроксильных групп и их вклад в придание полимеру растворимости в воде.

Пленкообразование водорастворимых масел, алкидных и полиэфирных смол может осуществляться с помощью разнообразных реакций. Полимеры, состав которых подобран таким образом, что они содержат достаточное число способных окисляться группировок, отверждаются по тому же механизму, что и обычные масла и алкидные смолы. В качестве катализаторов применяются водорастворимые сиккативы. Кроме того, при использовании повышенных температур для получения водостойких покрытий может быть применено взаимодействие гидроксильных и карбоксильных групп со вторым полимерным компонентом, чаще всего меламино- или фенолоформальдегидной смолой. Механизмы протекающих при этом реакций уже рассматривались ранее. Однако для реализации такого взаимодействия в смеси водорастворимых полимеров необходимо сначала высвободить карбоксильные группы. Произойдет ли при этом полное удаление амина из покрытия или же в нем образуются амидные группы, зависит, по-видимому, от свойств использующихся смолы и амина.

Стабильность смеси водорастворимых смол зависит от ряда факторов, в число которых входит химический состав смолы, тип солюбилизующего основания и присутствие смешивающегося с водой растворителя. Стойкость смол к гидролизу улучшают триметилпропан и жирные кислоты с разветвленной цепью. Третичные амины уменьшают вероятность аминолиза и деполимеризации меламино- и фенолоформальдегидных смол; эти особенности их влияния подробно описаны в главе 3. Метилломеламиновые и метилолфенольные компоненты желательно превращать в простые метиловые или другие эфиры низших спиртов, поскольку они обладают большей стабильностью в водных растворах. Часто рекомендуют проводить частичную реакцию между двумя различными полимерами до нанесения покрытия и считают этот путь перспективным с целью улучшения растворимости и стабильности смеси модифицированных пленкообразующих.

Глава 12 МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КАУЧУКИ И КРЕМНИЙ- ОРГАНИЧЕСКИЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ

12.1 **Натуральный и синтетические каучуки**

Природные и синтетические полимеры с каучукоподобными свойствами являются важными пленкообразователями для лакокрасочной промышленности, но их использование в обычных системах лакокрасочных материалов требует химической модификации для получения растворов с заданными свойствами. Химическая модификация этих полимеров заключается во введении в состав каучукоподобных веществ серо-, хлор-, кремнийсодержащих соединений и других соединений с гетероатомами.

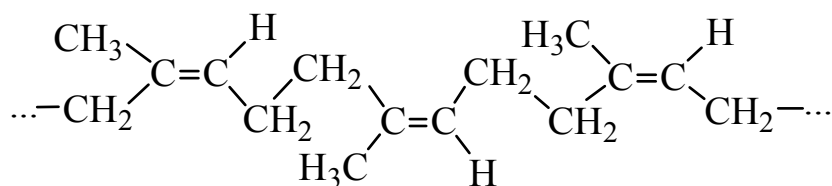
Натуральный каучук как пленкообразующий полимер обладает высокой прочностью, эластичностью и жесткостью. Он ограниченно растворяется в большинстве органических растворителей, образуя вязкие растворы, трудно наносимые обычными методами. Так, слишком высокую вязкость имеют даже 5%-ные растворы натурального каучука в бензоле. Причина ограниченной растворимости обусловлена высокой молекулярной массой этого полимера, близкой к 1 000 000. В этой связи для применения натурального каучука в лакокрасочных материалах его либо деструктируют до необходимой массы, либо модифицируют с целью направленного изменения его свойств.

Натуральный каучук – это полимер изопрена:

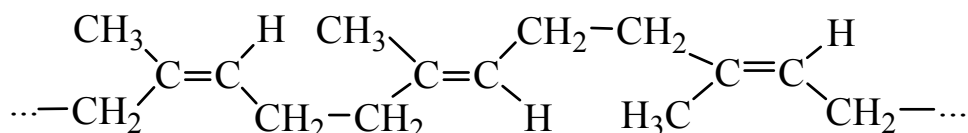


Большинство изопреновых звеньев в макромолекулах натурального каучука соединены в положении 1,4 «голова к хвосту».

В зависимости от расположения заместителей различают *цис*- и *транс*-изомеры:



натуральный каучук (*цис*-изомер)



в-гуттаперча (*транс*-изомер)

Эти два полимера обладают разными свойствами. Так, например, *транс*-полимер имеет более высокую температуру плавления и более высокую степень кристалличности, чем натуральный каучук.

Молекулярная масса каучука может уменьшиться в результате механической и химической деструкции. С целью снижения молекулярной массы каучук подвергают вальцеванию (воздействию сдвиговых усилий на горячих валках с фрикцией). Химическая структура цепей каучука подобна строению молекул высыхающего масла. Молекулярные цепи каучука, как и масла, содержат двойные связи с α -метиленовыми и метильными группами. Поэтому окислительная деструкция каучука протекает в результате образования гидропероксидов и последующего их распада на свободные радикалы. Таким образом, происходит разрыв полимерных цепей, приводящий к снижению молекулярной массы. Окисление каучука облегчается в присутствии обычных сиккативов (солей кобальта, свинца, марганца).

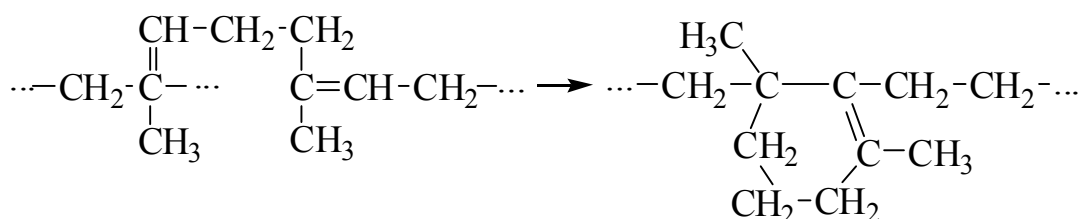
Окисленные (деполимеризованные) каучуки используют как модифицирующую добавку в лакокрасочные композиции с целью улучшения розлива, долговечности покрытий и уменьшения оседания пигмента при хранении. Обычно вторым пленкообразующим компонентом в таких красках является высыхающее масло. В процессе пленкообразования масло и каучук окисляются и, по-видимому, химически взаимодействуют с образованием трехмерной структуры. Механизм процесса отверждения подобен тому, который уже рассматривался в главе 2. Чувствительность макромолекул каучука к окислению можно снизить с помощью химиче-

ской модификации: превращением линейных молекул в циклизованные с одновременным уменьшением неопределенности или хлорированием таких линейных макромолекул.

Циклокаучуки получают в процессе деструкции полимерных цепей с последующей циклизацией в присутствии катализатора, облегчающего циклизацию. Катализаторами циклизации являются хлористое олово, четыреххлористый титан и металлоорганические соединения. Выделение и очистку циклокаучука осуществляют следующими способами:

1) расплав циклокаучука охлаждают до затвердевания в среде фенола, который затем удаляют промыванием;

2) циклокаучук осаждают спиртом из раствора в толуоле. Вероятный механизм образования циклокаучука может быть представлен следующим образом:

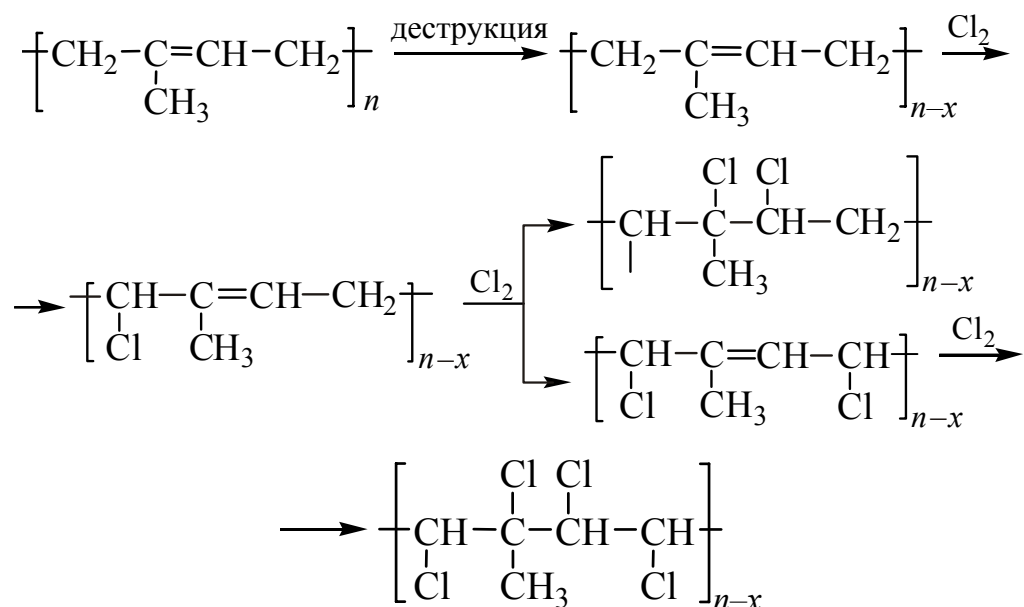


В процессе циклизации теряется половина двойных связей, из-за чего образующийся циклокаучук менее чувствителен к окислению по сравнению с натуральным. Однако остаточная ненасыщенность соответствует йодному числу 50–100 г I₂/100 г, и поэтому циклокаучук способен к аутоокислению. Практически аутоокисление проводят в присутствии сиккативов, например солей кобальта и марганца. Выпускаемые в промышленном масштабе циклокаучуки имеют молекулярную массу в пределах 3000–5000; благодаря низкой молекулярной массе и линейному строению макромолекул они образуют достаточно концентрированные растворы в алифатических углеводородах.

Циклокаучуки хорошо совмещаются с растительными и минеральными маслами, масляными лаками, алкидными смолами; смеси циклокаучука с этими смолами используются в промышленности, когда покрытие необходимо наносить кистью и когда требуется умеренная химическая стойкость. В процессе пленкообразования происходит окисление по активной метиленовой группе в α-положении к двойной связи с образованием и разложением

гидропероксида. Эти реакции подобны тем, которые протекают при аутоокислении аналогичных структур в растительных маслах (см. гл. 2).

Хлоркаучук получают в результате деструкции натурального каучука, с последующим хлорированием. В настоящее время считается, что хлорирование полиизопрена сопровождается циклизацией, когда количество связанного хлора достигает 35%, с образованием моноциклических структур. Последующее хлорирование приводит в конце концов к продукту, повторяющимся звеном в котором является группировка $C_{10}H_{11}Cl_7$. Схема получения хлоркаучука может быть представлена следующим образом:



Хлорированные каучуки нерастворимы в алифатических углеводородах, но растворяются в сложных эфирах, высших кетонах и ароматических углеводородах. Применение этих более дорогих и токсичных растворителей (по сравнению с растворителями для циклокаучука) компенсируется более высокой химической и коррозионной стойкостью получаемых покрытий.

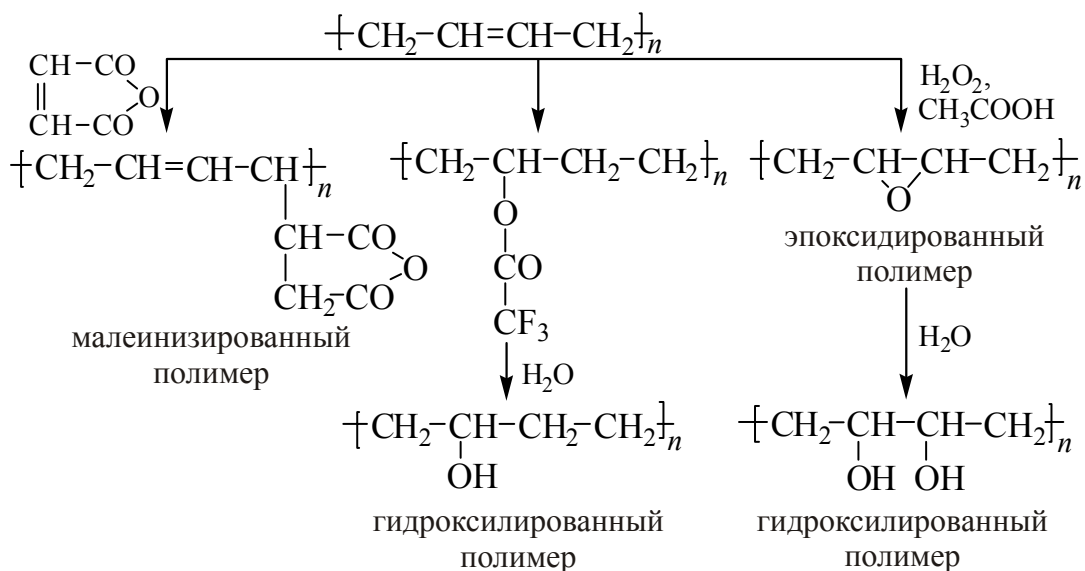
Циклизированный или окисленный каучук можно также получить и с помощью других методов химической модификации. Привитой сополимеризацией натурального каучука с виниловыми и акриловыми мономерами можно получить полимеры, используемые как пленкообразующие и как модификаторы для других полимерных систем.

12.2 Углеводородные синтетические каучуки

Полимеризацией сопряженных диенов, получаемых при крекинге нефти, синтезируют каучукоподобные полимеры.

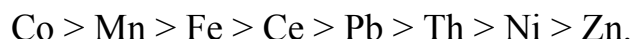
Число возможных полимерных структур в этом случае больше, чем в полимерах моноолефинов из-за возможного присоединения сопряженных диенов в 1,2 и 1,4 положения.

Полимеры и сополимеры бутадиена применяют для окраски металлической тары; их характеризует хорошая адгезия, химическая стойкость, отсутствие запаха. Гомополимеры и сополимеры бутадиена можно подвергать химической модификации с целью повышения адгезии, улучшения смачиваемости пигментов, ускорения процесса пленкообразования. При обработке этих каучуков малеиновым ангидридом получают типичный для олефинов продукт присоединения – замещенный янтарный ангидрид. Под воздействием пероксида водорода и уксусной кислоты в молекулах каучука образуются эпоксигруппы. При взаимодействии с трифторуксусной кислотой и последующем гидролизе в полимерных цепях образуются гидроксильные группы:



Гидрирование гомополимеров и сополимеров бутадиена, содержащих преимущественно мономерные звенья 1,4-присоединения, снижает склонность полимеров к растрескиванию под напряжением; поэтому гидрированные полимеры используют для изоляции проводов.

Химически модифицированные полимеры можно применять в качестве самостоятельного пленкообразующего. В этом случае остаточная ненасыщенность (двойные связи, непрореагировавшие в процессе модификации) позволяет осуществить сшивание в результате аутоокисления. Реакция ускоряется обычными сиккативами, которые по эффективности располагаются в том же порядке, который был установлен при окислении растительных масел:



Получаемые покрытия – жесткие.

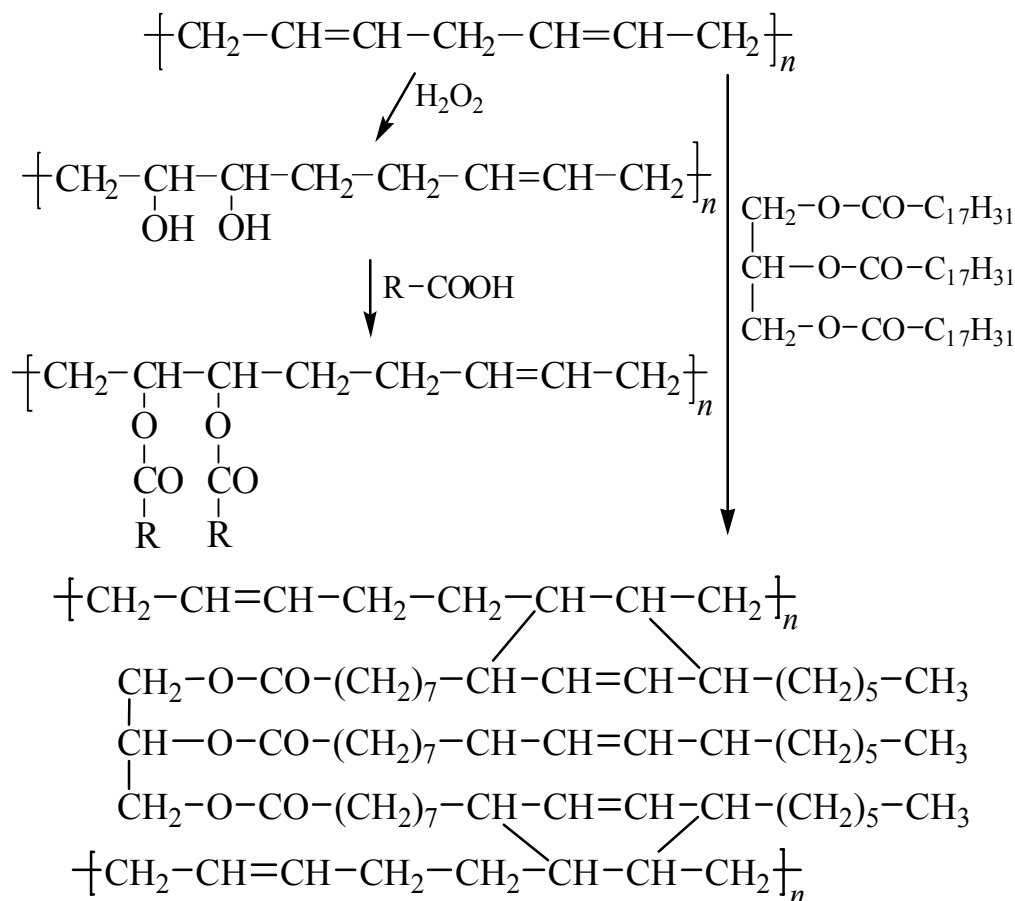
К модифицированному полимеру можно добавлять сшивающие агенты или смолы для того, чтобы увеличить скорость отверждения и улучшить свойства получаемых покрытий. Гидроксилсодержащие полибутадиены реагируют при комнатной или повышенной температуре с полиизоцианатным аддуктом или гексаметилендиизоцианатом, а также с мочевино- и меламиноформальдегидными смолами. Механизм взаимодействия гидроксилированных полибутадиенов с аминокформальдегидными смолами точно такой же, как и с другими гидроксилсодержащими полимерами, например алкидными и акриловыми смолами. Производные титана, например сложные эфиры или акрилаты ортотитановой кислоты, вызывают сшивание карбоксил- или гидроксилсодержащих бутадиеновых полимеров в результате обменных реакций.

Полибутадиены можно также модифицировать жирными кислотами или их сложными эфирами; с этой целью либо этерифицируют гидроксилированные полибутадиены, например жирными кислотами льняного масла, либо проводят термическую сополимеризацию полибутадиена и растительного масла, протекающую при взаимодействии двойных связей.

12.3 Синтетические эластомеры с гетероатомами в основной цепи

Пленкообразующими для целого ряда покрытий являются каучукоподобные полимеры, которые содержат в качестве заместителей, помимо углерода, водорода и кислорода, также другие элементы. Эти заместители придают каучуку определенные свойства. Фторкаучуки, например, типа вайтон (сополимер винилиденфтори-

да и гексафторпропилена) образуют огнестойкие покрытия вследствие присутствия связанного фтора; неопрен (полихлоропрен) устойчив к действию высоких температур, солнечного света, масел и различных химических реагентов; хайпалон (хлорсульфированный полиэтилен, который получают обработкой полиэтилена смесью хлора и двуокиси серы) обладает очень высокой стойкостью к воздействию окислителей; тиоколы стойки к действию масел:



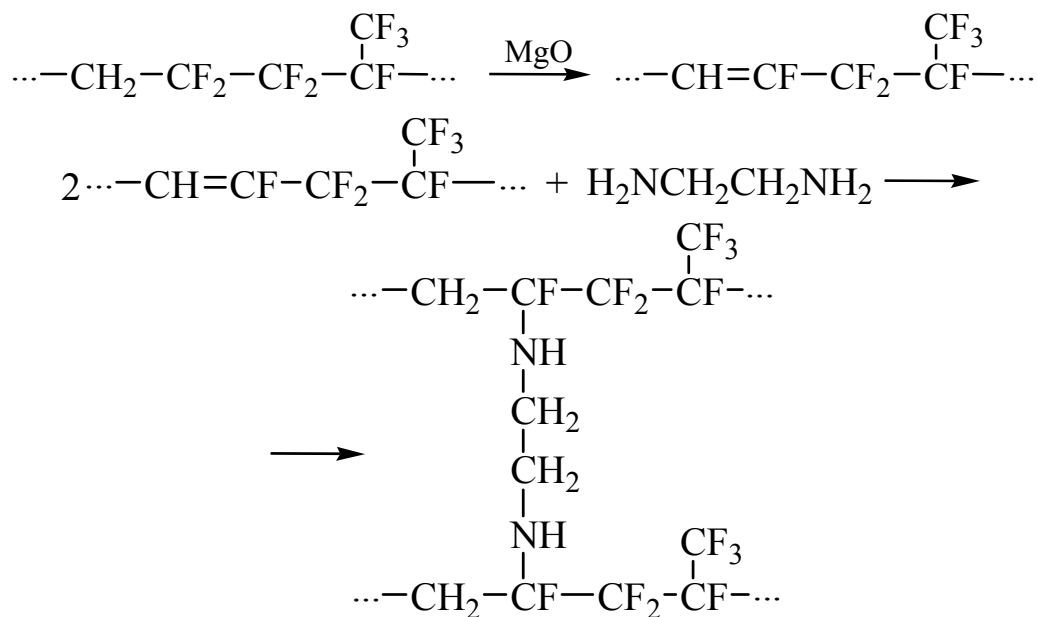
Пленкообразование этих каучукоподобных полимеров включает вулканизацию (отверждение), которая протекает под действием вулканизирующих веществ (отвердителей) при повышенных температурах.

Фторкаучук типа *вайтон* имеет следующую структуру:

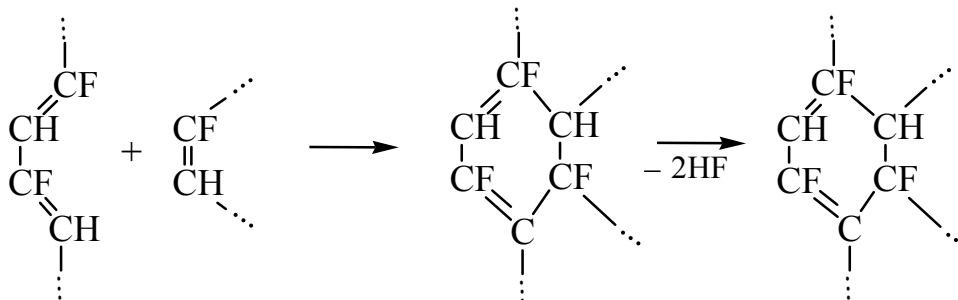


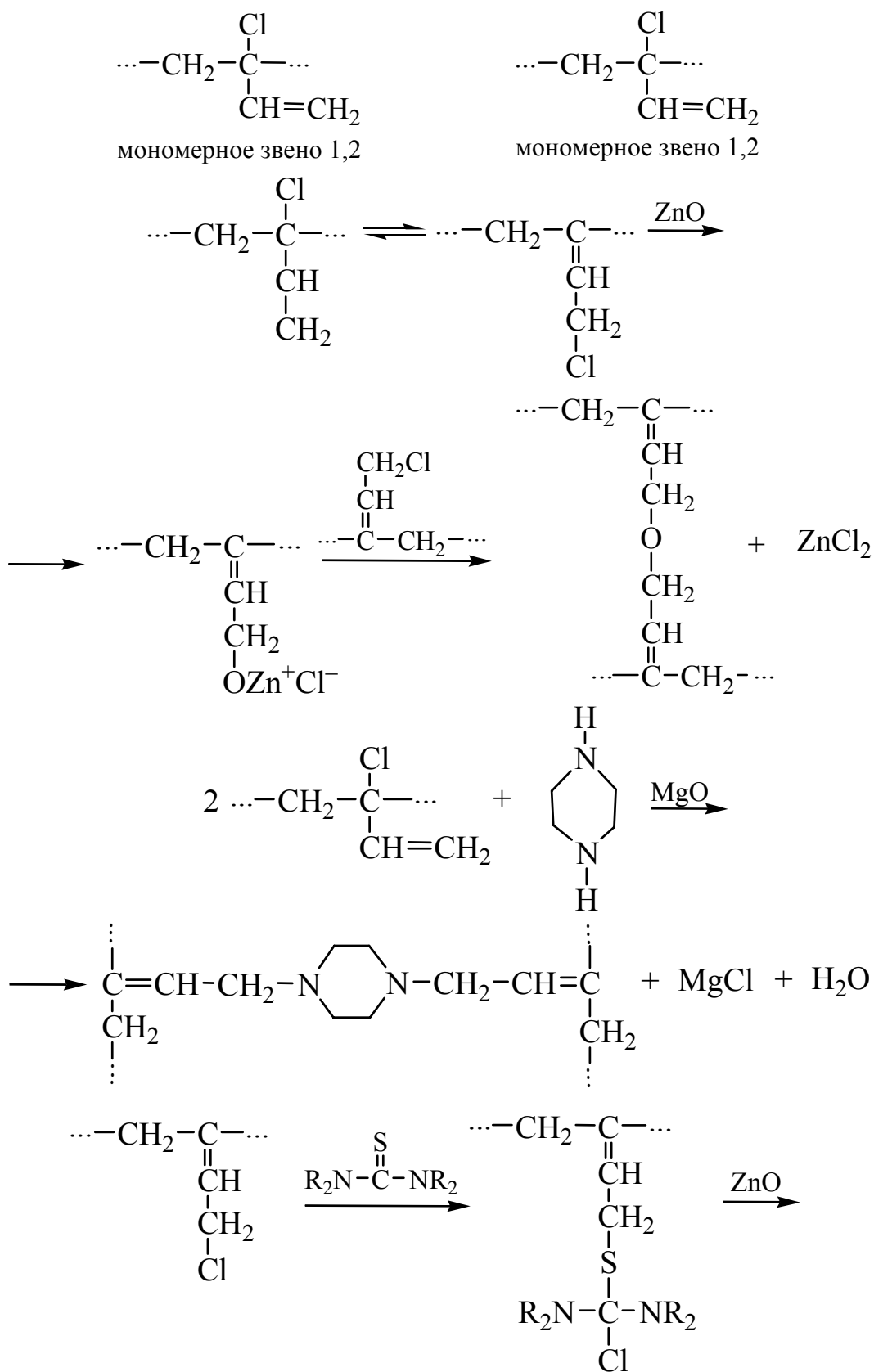
При использовании фторкаучука в композициях для лакокрасочных материалов он смешивается с веществами основного характера (обычно оксидом магния) и вулканизирующим агентом

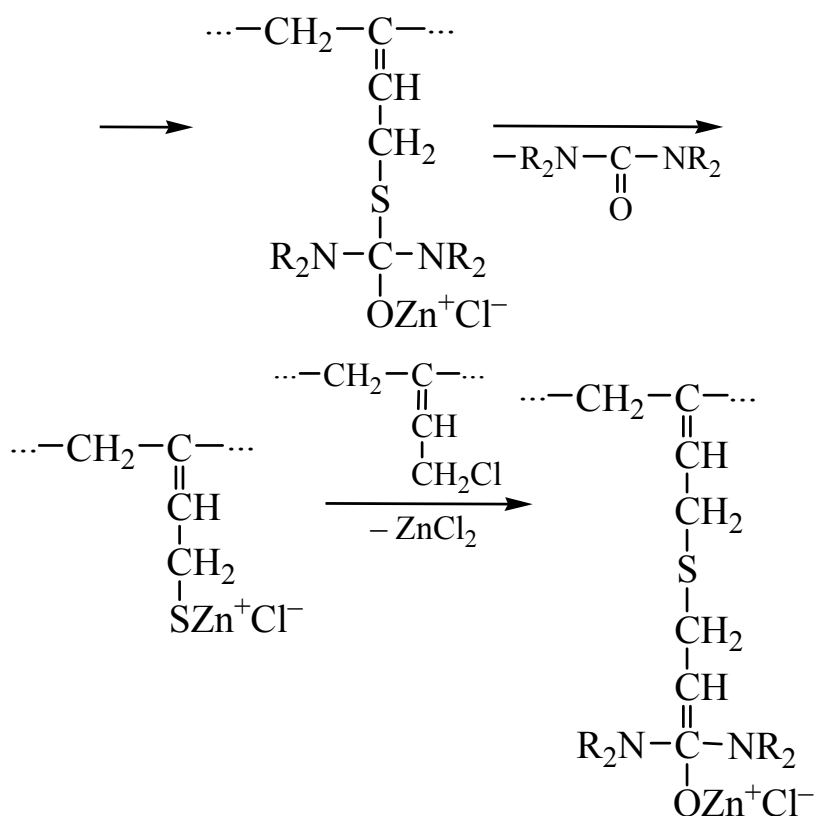
(обычно диамином или дитиолом). Процесс отверждения протекает в две стадии. Вначале при температуре 120–130°C происходит дегидрофторирование с образованием в полимере двойных связей. При этом оксид магния поглощает выделяющуюся кислоту. Затем бифункциональный амин или дитиол присоединяется по образовавшимся двойным связям или атакует соседние к ним активные метиленовые группы:



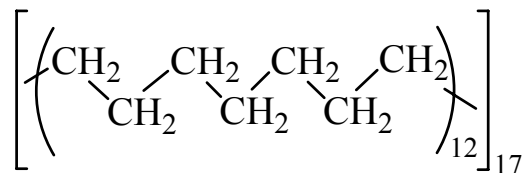
Для протекания второй стадии отверждения вайтона необходимы более высокие температуры (порядка 230°C). На этой стадии происходит дальнейшее отщепление фтористого водорода, причем этот процесс является аутокаталитическим из-за активирующего влияния двойных связей на заместители у α -углеродных атомов. При этом возникают системы с сопряженными двойными связями и становится возможным участие полимерных молекул в реакции типа Дильса – Альдера. При последующем отщеплении фтористого водорода образуется сшитая структура, состоящая из ароматических колец:





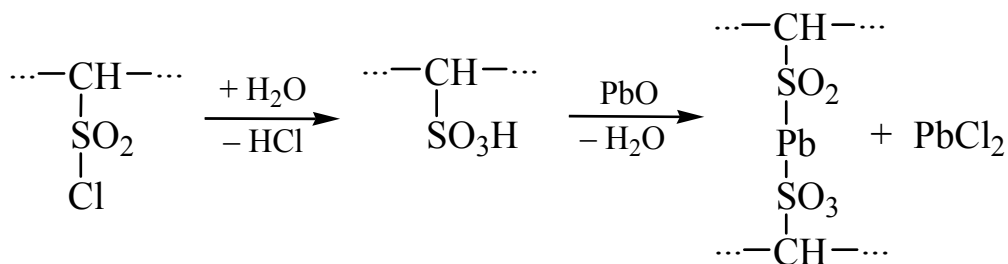


Хайпалон имеет в общем виде следующую структуру:

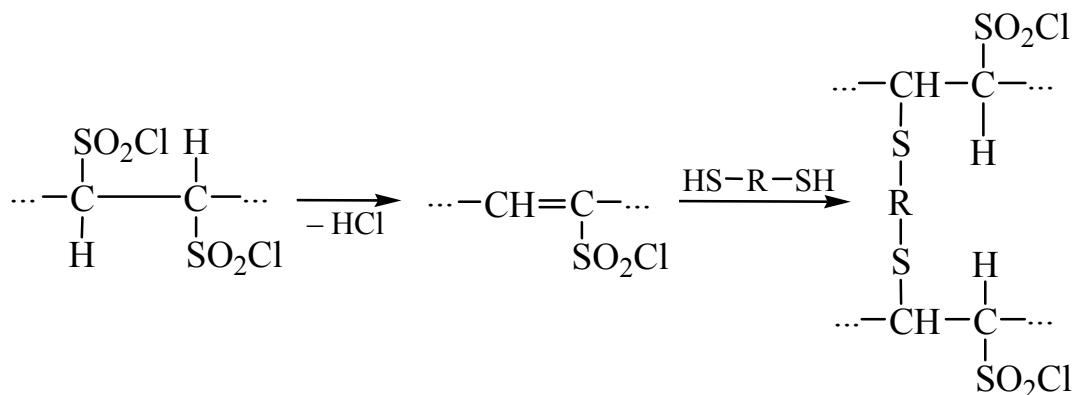


По современным представлениям наиболее активными в реакциях отверждения считаются вторичные хлорсульфоновые группы, а следующими по активности являются вторичные атомы хлора, соседние с хлорсульфовыми группами.

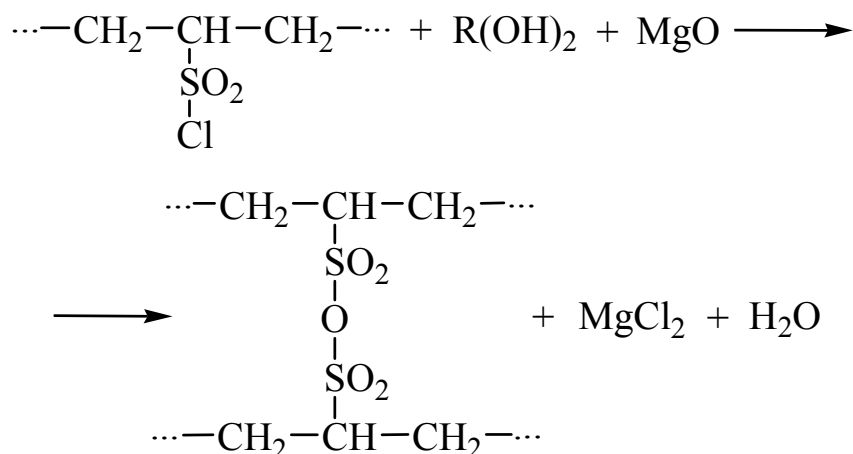
В том случае, когда для сшивания хайпалона применяется оксид свинца, происходит гидролиз хлорсульфовых групп до сульфокислотных с последующим их превращением в свинцовую соль:



Если наряду с оксидом свинца используют тиоловые ускорители, то образуется дополнительное количество поперечных связей:

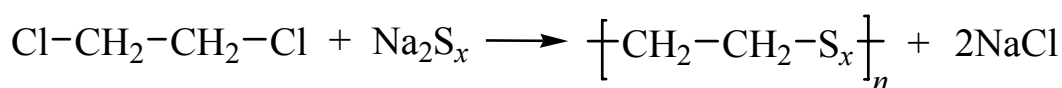


Для вулканизации хайпалона можно применять также многоатомные спирты и оксид магния. Поперечные связи при этом образуются в результате этерификации хлорангида сульфокислоты гидроксильными группами, а оксид магния нейтрализует выделяющийся хлористый водород:



К полимерам, содержащим в своем составе серу, относятся также каучукоподобные тиоколы, сополимеры диоксида серы и производные винилсульфонов.

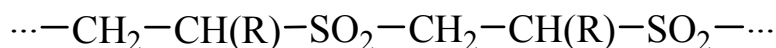
Тиоколы получают конденсацией хлористого этилена с полисульфидом натрия:



Полимеры с концевыми меркаптогруппами получают окислением алкилендитиолов:



При свободнорадикальной полимеризации смеси виниловых мономеров и диоксида серы образуются сополимеры, имеющие, по-видимому, следующее строение:



В сополимеризацию с виниловыми мономерами по свободнорадикальному механизму вступает и дивинилсульфон.

12.4

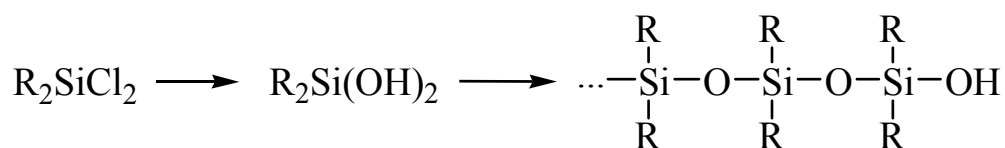
Получение и химическая модификация неорганических и элементоорганических пленкообразующих

Присутствие атомов углерода в основной полимерной цепи не всегда желательно, особенно если полимер в процессе эксплуатации подвергается действию повышенных температур. Полимеры, цепи которых состоят из чередующихся атомов кремния и кислорода, подобны неорганическим силикатам и являются гораздо более стойкими к нагреванию, чем аналогичные полимеры с атомами углерода.

Для придания кремнийкислородным полимерным структурам растворимости в органических растворителях необходимо, чтобы в боковых цепях полимерных молекул содержались органические (алкильные или арильные) заместители.

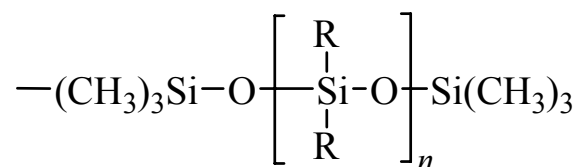
Следовательно, кремнийорганический полимер – это комбинация гидрофильных и оргонофильных групп, что может придавать его макромолекулам свойства поверхностно-активных веществ. Изменяя молекулярную структуру и молекулярную массу, можно получить широкий круг силоксановых полимеров – от силиконового каучука до маслоподобных поверхностно-активных веществ.

Силиконовые каучуки и масла получают из хлорсиланов путем гидролиза и последующей конденсации образующихся силанолов:

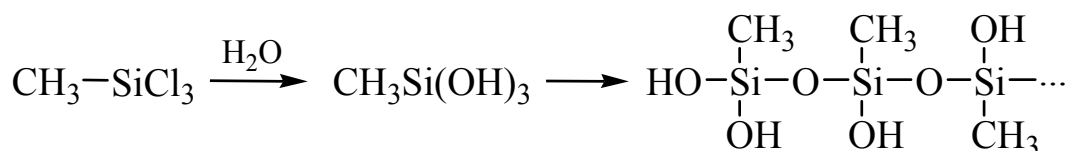


Дихлорсилан превращается как в линейные полимеры, так и в циклические продукты (возможная структура последних приведена ниже), причем циклический продукт можно превратить в линейный полимер путем гидролиза.

На практике часто рекомендуют удалять концевые силанольные группы путем реакции с монофункциональным хлорсиланом, например триметилхлорсиланом или его производными. При этом получается полимер следующего строения:



Если необходимо получить продукты, способные к сшиванию, то к бифункциональным силоксановым производным добавляют трихлорсиланы, например метилтрихлорсилан, который после гидролиза включается в полимерную цепь в результате дегидратации силанольных групп. При этом в полимерной цепи возникают группы, способные к участию в различных химических реакциях, в том числе реакциях поперечного сшивания:

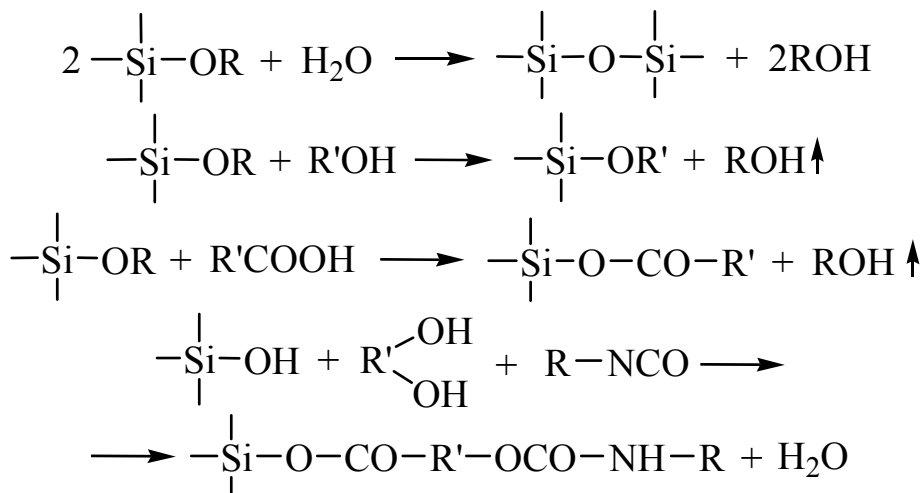


В качестве органических заместителей обычно используют метильные и фенильные группы.

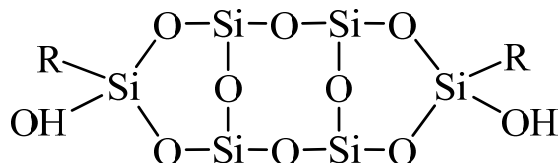
Линейные силоксаны низкого молекулярного веса применяются для улучшения розлива лакокрасочных материалов, причем силиконовое масло концентрируется на внутренней и наружной поверхностях пленки. Смолы с более высокой молекулярной массой и большей реакционной способностью могут использоваться в качестве самостоятельного пленкообразующего. Эти композиции обычно либо уже содержат катализатор, либо он добавляется непосредственно перед употреблением. Цель введения катализатора состоит в активировании реакций отверждения, связанных

преимущественно с дальнейшей конденсацией свободных силанольных групп. В качестве катализатора обычно применяют кислоты, основания и соли металлов. Для однокомпонентных систем рекомендуют использовать цинковую соль октановой кислоты, тогда как для двухкомпонентных систем можно применять более активные оловянные, свинцовые и хромовые соли октановой кислоты.

Кремнийорганические смолы можно смешивать и химически соединять с другими пленкообразующими полимерами. Химическое взаимодействие между силоксанами и другими смолами, протекающее как в растворе, так и в пленке, связано с реакциями силанольных или метоксисиланольных групп, которые вступают в реакции с водой, спиртами, кислотами и изоцианатами:



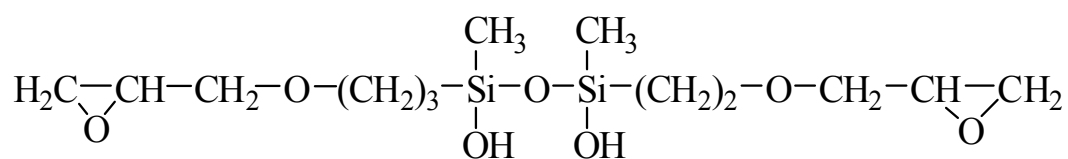
Взаимодействие силоксановых смол с гидроксильными группами используется для соконденсации их с алкидными, эпоксидными и фенольными смолами. На основе соконденсатов алкидной и силиконовой смол получили покрытия горячей сушки, хорошо сохраняющие блеск в условиях Флориды (США); после трех лет эксплуатации их блеск оказался равен 70 по сравнению с 18 для отделочного покрытия на основе смеси алкидной и меламиноформальдегидной смол. Описаны низкомолекулярные силоксаны, содержащие гидроксильные группы и предназначенные для получения соконденсатов с алкидными смолами. Типичный продукт имеет следующий вид:



Реакция силоксана с диановой эпоксидной смолой связана с наличием гидроксильных групп в последней; при этом эпоксидные группы остаются свободными и пригодны для последующих реакций:



Известны и другие смолы, содержащие одновременно эпоксидные группы и силоксановые структуры, например, следующего вида:



1,3-бис-[3-(2,3-эпоксипропокси)-пропил]-тетраметилдисилоксан

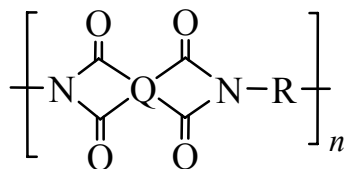
Эпоксидные группы в этих смолах сохраняют свою обычную реакционную способность.

Глава 13 НОВЕЙШИЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ

13.1 Синтез ароматических полиимидов

В различных отраслях новой техники к используемым полимерным материалам во многих случаях предъявляются особые требования. Очень часто они состоят в том, что эти материалы должны сочетать высокие электрофизические свойства с хорошими деформационно-прочностными и термическими характеристиками, сохраняющимися в широком температурном интервале при воздействии ионизирующих излучений, агрессивных технологических сред и факторов, воздействующих на изделия, изготовленные с применением этих материалов. Таким высоким требованиям в наиболее полной мере отвечают полиимиды (ПИ).

ПИ – это синтетические полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы пятичленную циклическую имидную группу. Общая структура полимеров этого класса представлена схемой:



где Q – четырехвалентный ароматический, циклоалифатический или алифатический фрагмент; R – двухвалентный ароматический или алифатический фрагмент.

В зависимости от химического строения радикалов Q и R, входящих в элементарное звено полимерной цепи, ПИ могут быть

алифатическими, алициклическими и ароматическими, а по структуре цепи – линейными или трехмерными.

Уже в течение более 50 лет продолжают интенсивные исследования в области синтеза, изучения свойств и практического применения полимеров этого класса. Однако по мере расширения и углубления исследований обнаруживаются новые свойства этих материалов, открываются перспективы их использования в различных областях, и вследствие этого исследования в области ПИ по-прежнему остаются актуальными.

Анализ научных публикаций показывает, что в последние годы основные усилия исследователей направлены на разработку:

- способов синтеза ПИ с привлечением для этой цели новых мономеров и изучение механизмов реакций их синтеза;
- новых модификаторов и способов модифицирования полиимидов;
- полиимидных композиционных и других материалов и исследование их свойств.

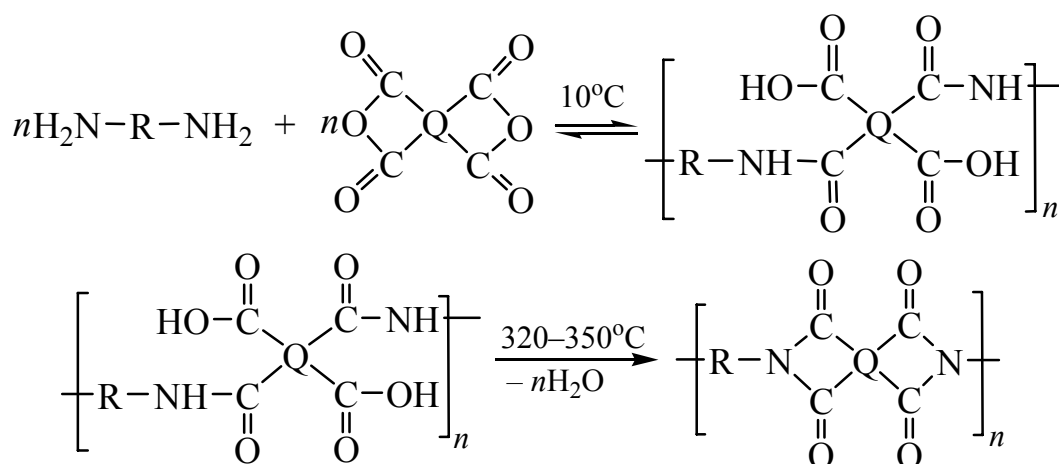
ПИ могут быть получены различными способами, среди которых наиболее часто используют:

1) двухстадийный синтез с проведением на первой стадии низкотемпературной поликонденсации диаминов с диангидридами тетракарбоновых кислот в растворе с образованием форполимера – полиамидокислоты (ПАК) и последующим превращением ее на второй стадии в ПИ путем термической, химической или комбинированной обработки изделия из форполимера;

2) высокотемпературный одностадийный синтез с использованием так называемых кардовых реагентов и образованием ПИ, растворимых в органических растворителях;

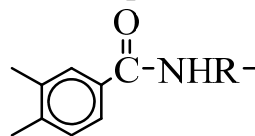
3) одностадийный синтез ПИ по реакциям поли- и циклоприсоединения и др.

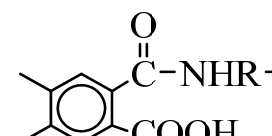
Из всех известных способов синтеза ПИ наиболее распространенным и практически важным является метод двухстадийной поликонденсации диаминов с диангидридами тетракарбоновых кислот, разработанный фирмой «Дюпон» в 1959 г. Согласно этому способу, сначала поликонденсацией диаминов с диангидридами тетракарбоновых кислот в апротонных растворителях получают форполимер – ПАК, а затем реакцией имидизации превращают ее в ПИ. Протекающие при двухстадийном синтезе химические процессы описываются схемами:



Накопленный экспериментальный материал, обобщенный во многих монографиях и обзорах, показывает, что путем двухстадийного синтеза можно получать ПИ на основе ароматических, алициклических, алифатических, гетероциклических тетракарбонных кислот и диаминов различного химического строения, что дает возможность регулировать структуру и свойства получаемых ПИ и получать материалы, пригодные для использования в различных областях техники.

Получаемая на первой стадии растворимая в апротонных амидных растворителях ПАК является гидролитически нестабильным соединением, склонным к гелеобразованию. Пленки, покрытия и другие изделия из ПАК ценных практических свойств не имеют. Обратимый характер образования ПАК установлен на основании изучения необратимой модельной реакции образования амида из алифатического моноангирида и моноамина. Обнаружено, что ароматические полиамиды, не содержащие в ортополо-

жении к амидной связи карбоксильную группу , являются очень стабильными. Полиамидокислотная структура

форполимера  аналогична структуре полиамидов, содержащих в *o*-положении к амидной связи карбоксильные группы, и именно это приводит к существенному ускорению распада амидной связи и дает основание отнести процесс образования ПАК к равновесной поликонденсации.

В результате того, что концевые ангидридные группы ПАК, находящейся в растворе, в присутствии воды превращаются в *o*-карбоксовые группы, происходит дезактивация молекулы ПАК. Источником воды в реакционной системе является растворитель, но вместе с тем вода образуется в количестве, достаточном для постепенного снижения молекулярной массы ПАК в результате протекания имидизации при хранении ее растворов, а также путем поглощения ее полярным апротонным растворителем из воздушной среды.

Молекулярные характеристики полимерных систем можно регулировать путем изменения условий синтеза, а именно природы растворителя, концентрации реакционной смеси, соотношения исходных мономеров и т. д.

При получении ПИ важной стадией является химическое превращение растворимых ПАК в полулестничные полимеры. Такое превращение происходит в результате реакции циклодегидратации (имидизации) и состоит в формировании внутрицепных имидных циклов с одновременным выделением воды. Механические, электрофизические и термические свойства получаемых ПИ-материалов во многом определяются глубиной завершения процесса превращения ПАК в ПИ. В настоящее время продолжается систематическое изучение влияния физических и химических факторов на ход процесса внутримолекулярной имидизации.

Имидизацию ПАК проводят химическим, термическим методами, сочетанием обоих этих методов, а также под воздействием ИК-излучения.

Высокотемпературную твердофазную циклизацию осуществляют после нанесения форполимера на изделие, в котором он используется, поскольку при этом полимер, как правило, теряет растворимость в органических растворителях. Она широко применяется при производстве так называемых самонесущих (неадгезированных) ПИ-пленок, при изготовлении электроизоляции в электротехнических изделиях, но не может быть использована при производстве ряда изделий микроэлектроники, особенно на основе такого полупроводникового материала, как арсенид галлия, потому что воздействие высокой температуры приводит к деградации свойств этого материала.

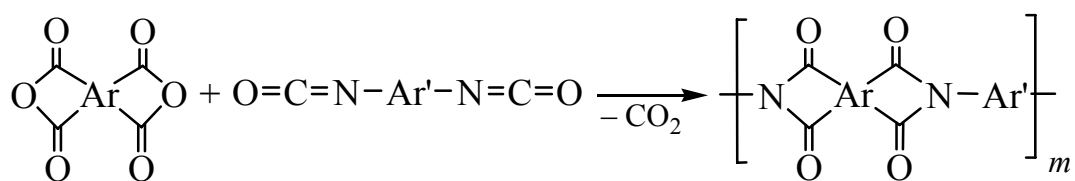
Существенным недостатком метода термической имидизации ПАК в твердой фазе является уменьшение, хотя и обратимое,

молекулярной массы полимера. Это отрицательно сказывается на механических свойствах материала на промежуточных технологических стадиях. Снижение молекулярной массы обусловлено обратимым распадом ПАК и сильной зависимостью констант равновесия процесса имидизации от температуры. Процесс высокотемпературной твердофазной имидизации ПАК нельзя считать рациональным и по причине больших энергозатрат на его осуществление.

Для устранения перечисленных недостатков необходимы более мягкие методы превращения ПАК в ПИ. Эффективным способом превращения форполимеров в ПИ является так называемая химическая имидизация, при которой отщепление воды в каждом элементарном звене ПАК, сопровождающееся образованием пятичленного имидного цикла, происходит под воздействием водоотнимающего реагента – уксусного ангидрида, смешанного с бензолом и третичным амином, катализирующими этот процесс.

Как показано, для синтеза ПИ используют широкий круг исходных реагентов, что позволяет регулировать свойства получаемых полимеров. При этом исследования, направленные на привлечение для синтеза и модифицирования ПИ новых мономеров и новых способов синтеза, продолжаются, поскольку возможности получения ПИ с более высокими эксплуатационными характеристиками не исчерпаны.

Сотрудниками «Доу кемикал» разработан новый способ получения промышленно производимых ПИ-композиций марки PI-2080 путем непосредственной поликонденсации диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими диизоцианатами в бензонитриле и анизоле:



По известным данным, ПИ могут быть получены путем взаимодействия смеси диаминов двух (диаминополисилоксана и карбоксилсодержащего диамина) или трех (диаминополисилоксана, карбоксилсодержащего диамина и ароматического или алициклического диамина) типов с ангидридом дикарбоновой кислоты, содержащим 2,5-диоксотетрагидрофурильную группу, с образованием ПАК и последующей ее имидизацией. Целевой ПИ рас-

творяется в низкокипящих органических растворителях, например метилэтилкетоне, и применяется для изготовления светочувствительных композиций, необходимых для получения негативных ПИ-шаблонов при проявлении водно-щелочными растворами.

Адамантансодержащие ПИ на основе ПМДА, 1,6-гексаметилендиамина и 1,3-*бис*-(аминоэтил)адамантана, имеющие ряд ценных свойств, получены также методом одностадийного каталитического синтеза в среде расплавленной бензойной кислоты при 140°C. Статистический сополиимид (СПИ) указанного состава получен при одновременной загрузке смеси мономеров. Получен и СПИ на основе 1,6-гексаметилендиамина и 1,3-*бис*-(аминоэтил)адамантана со строгим чередованием фрагментов. В обоих случаях процесс синтеза протекает в гомогенном режиме. Полимеры, выделяемые из реакционной системы в виде порошков, не растворимы в органических растворителях, за исключением *m*-крезола. Показано, что на основе 1,3-*бис*-(аминоэтил)адамантана, 1,6-гексаметилендиамина и ПМДА и этих диаминов и диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты методом высокотемпературного одностадийного каталитического синтеза в расплаве бензойной кислоты могут быть получены термопластичные частично кристаллические ПИ, структуру и свойства которых можно существенно варьировать путем изменения порядка введения реагентов.

Синтезирован бисэфирамин с *o*-замещенными боковыми *трет*-бутильными группами – 1,2-*бис*-(4-аминофенокси)-4-*трет*-бутилбензол. При его взаимодействии с шестью диангидридами по двухстадийному способу получены некристаллические, хорошо растворимые в полярных органических растворителях пленкообразующие ПИ, которые имеют температуру стеклования 222–256°C по методу ДСК и 212–282°C по данным термомеханического анализа. По данным термогравиметрического анализа ПИ устойчивы при температурах до 500°C.

Авторами ряда работ получены ПИ из диангидрида 3,3',4,4'-бифенилтетракарбоновой кислоты (I) и 1,2-*бис*-(4-аминофенокси)-бензола (II), которые имеют хорошие прочностные и термические свойства. СПИ из I и эквимольных смесей II с другими диаминами также характеризуются хорошей прочностью и высокой термостабильностью, но в отличие от гомополиимидов растворимы в органических растворителях. На основе этих СПИ можно получать пленки с хорошим комплексом свойств и перерабатываемостью.

Термостойкие ПИ, имеющие высокую растворимость в органических растворителях, синтезированы из 4-арил-2,6-бис-(4-аминофенил)пиридина и традиционных ароматических диангидридов – ПМДА и гексафторизопропилиден-2,2-бис-(фталевого) диангидридов, диангидрида бензофенонтетракарбоновой кислоты. Синтез проводят в среде диметилацетамида через образование ПАК и ее имидизацию. Получены ПИ с выходом 93–99%, имеющие характеристическую вязкость 0,51–0,72 дл/г, температуру 10%-ной потери массы 518–592°C.

Ароматические ПИ с низкой температурой стеклования синтезированы на основе диангидридов ароматических карбоновых кислот (2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропановой, 4,4'-(2,2,2-трифтор-1-фенилэтилиден)-дифталевой, пиромеллитовой) и ароматических диаминов. Определены структура, характеристическая вязкость, термические свойства, диэлектрическая постоянная, граница пропускания УФ-излучения, абсорбция воды и показатели преломления этих полимеров. О перспективности фторсодержащих ПИ свидетельствуют и результаты многих других исследований.

Несомненный теоретический и практический интерес представляет также использование для синтеза ПИ 4,5-бис-(3-аминофеноксифталевого) кислоты, позволяющей получать сверхразветвленные и сшитые продукты.

О разнонаправленности исследований в области синтеза ПИ и их перспективности свидетельствуют работы, в которых описано получение карбоксилсодержащих и сульфированных полипиромеллит- и полинафтилимидов, а также работы, посвященные изучению возможности высокотемпературного синтеза ПИ в расплаве бензойной кислоты и диоксиде углерода, находящемся в сверхкритическом состоянии.

Таким образом, основные направления исследований в области синтеза ПИ касаются использования в качестве мономеров диаминов и диангидридов неизвестного ранее строения, проведения синтеза форполимеров в нетрадиционных условиях, а также использования для превращения ПАК в ПИ термической и химической имидизации. Однако с высокой долей вероятности можно предположить, что применение вышеперечисленных способов приведет к существенному повышению стоимости и снижению доступности полученных ПИ-материалов.

13.2 Модификация ароматических полиимидов

В настоящее время для достижения максимального соответствия свойств ПИ требованиям конкретных областей их применения, наряду с варьированием строения диаминной и диангидридной компонент макромолекул, используется метод химической модификации известных пленкообразующих форполимеров различными агентами. В качестве модифицирующих агентов применяют органические, неорганические вещества, элементарноорганические соединения. Это могут быть реакционноспособные мономеры, олигомеры и полимеры. Большой модифицирующий эффект может дать использование имидосодержащих моно- и олигомеров для улучшения ряда эксплуатационных характеристик крупнотоннажных полимеров.

Модифицирование пленкообразующих ПИ может быть проведено как варьированием строения диаминной и диангидридной компоненты, так и смешением полимеров, олигомеров и реакционноспособных соединений в растворах.

Ниже более подробно рассмотрены направления модифицирования ПИ с использованием информации, полученной и опубликованной главным образом в последнее десятилетие.

13.2.1. Модификация поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида триаминами трифенилметанового ряда

При практическом использовании пленкообразующих ПИ в качестве специальных покрытий в микроэлектронике очень важно, чтобы материал обладал целым комплексом свойств, сочетающим высокие функциональные характеристики, главными из которых являются электрофизические свойства, высокая химическая и термическая стойкость, с технологическими свойствами. Отсутствие такого комплекса или существенно ограничивает возможность применения материала, или даже делает его невозможным.

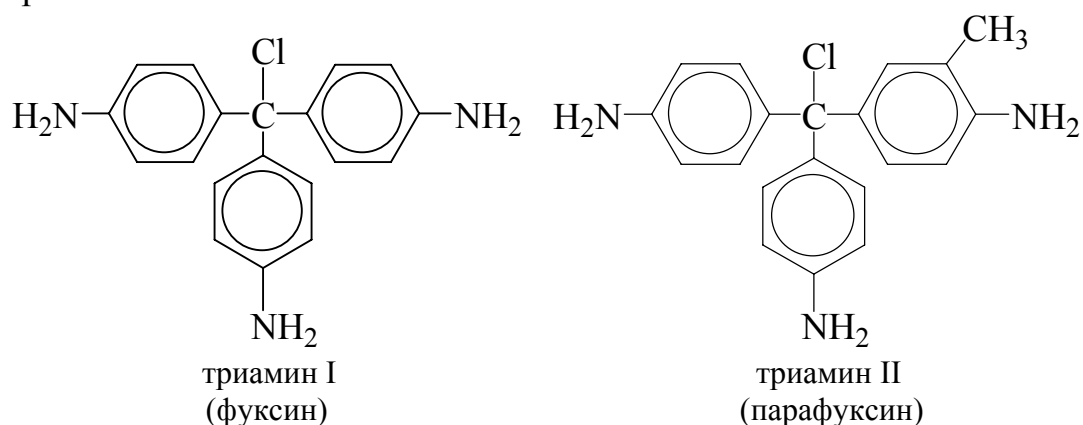
Для придания ПИ свойств, максимально соответствующих требованиям конкретных областей применения, используются самые различные способы. Чаще всего в макромолекулу форполимера – ПАК – вводят фрагменты моно- или олигомерных

полифункциональных реагентов, способных взаимодействовать с форполимером по его концевым amino- и карбоксильным группам. В зависимости от количества реакционноспособных групп в модификаторе это может приводить к увеличению молекулярной массы линейного полимера или образованию сшитой пространственной структуры. Такие изменения в строении полимера сопровождаются изменением деформационно-прочностных свойств, а в зависимости от химического строения модификатора во многих случаях придают полимеру специфические свойства. В частности, при создании рельефных диэлектрических слоев с микронными и субмикронными размерами используемый пленкообразующий ПИ-материал должен иметь интенсивную окраску, обеспечивающую контрастность полимерного слоя, достаточную для качественного проведения фотолитографических операций. Задача окрашивания ПИ осложняется тем, что многие нереакционноспособные красители, введенные в ПАК, при термической имидизации (прогрев от 20 до 300–400°C) мигрируют из пленки или разрушаются, снижая при этом физико-механические и термические свойства пленок, исключая возможность применения таких композиций в технологии.

Для синтеза и модифицирования ПИ широко используются полифункциональные амины, в частности тетраамины – *бис*-(*o*-фенилендиамины) и *бис*-[3-амино-4(*n*-аминофеноксид)]арилены. ПИ с хорошими эксплуатационными свойствами получены при применении в качестве полифункциональных аминов – олигоаминофениленов, что связано с образованием блочных пленкообразующих ПИ пространственного строения. Однако полученные полимеры из-за высокой степени сшивки обладают повышенной хрупкостью, что ограничивает возможность их использования. Применение при двухстадийном синтезе ПИ некоторых азокрасителей в качестве диаминных сомономеров позволило получить ПИ, хорошо растворимые в апротонных полярных растворителях, а также гомо- и СПИ, окрашенные в цвета от желтого до бордового, однако обладающие неудовлетворительной пленкообразующей способностью и недостаточными диэлектрическими свойствами.

Авторами данного учебного пособия изучена возможность использования в качестве полифункциональных аминов для синтеза термостойких ПИ аминопроизводных трифенилметанового

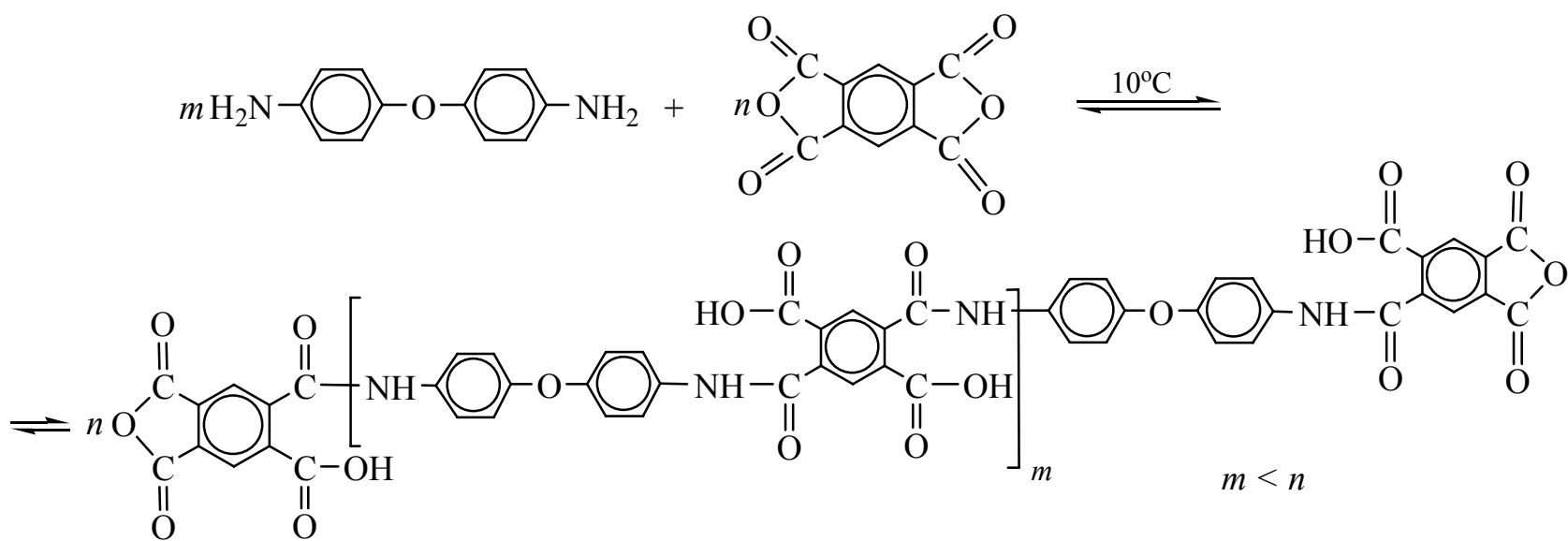
ряда. Выбор соединений этого класса, в частности триамина I и триамина II



в качестве модифицирующих агентов поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида (ППИ) обусловлен их потенциальной способностью взаимодействовать с поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитамидокислотой (ППАК) по ее концевым группам с образованием сшитой пространственной структуры. Эти аминосоединения имеют интенсивную окраску, что позволяет рассчитывать на получение ППИ-пленок, интенсивно поглощающих излучение видимой области спектра.

Можно а priori предполагать, что взаимодействие ППАК с ароматическими триаминами будет происходить в том случае, когда концевыми в макромолекулах ППАК являются ангидридные группы. Для обеспечения такого строения ППАК при проведении синтеза пиромеллитовый диангидрид (ПМДА) необходимо вводить в реакцию с некоторым избытком по отношению к его эквимольному количеству.

Синтез осуществляли методом низкотемпературной поликонденсации свежечищенных 4,4'-диаминодифенилоксид (ДАДФО) и ПМДА в растворе N,N'-диметилформаида (ДМФА) при различной степени отклонения их содержания в реакционной смеси от эквимольного соотношения. Молекулярную массу полученных образцов ППАК оценивали по величине относительной вязкости 0,5%-ных растворов ($\eta_{\text{отн}}$). Получали ПАК низкой молекулярной массы, содержание концевых ангидридных групп в которой повышено пропорционально вводимому избытку диангидрида. Схема реакции такого синтеза описывается следующим уравнением:



Количество вводимых модификаторов каждого вида в ППАК соответствовало избыточному количеству ангидридных групп в исходной ППАК и составляло 3; 5; 7; 10 и 15 мол. % от содержания ППАК в растворе. Время перемешивания композиции – 2 ч.

В табл. 13.1 представлены значения относительной вязкости ($\eta_{\text{отн}}$) растворов ППАК в ДМФА, синтезированных при различных соотношениях ДАДФО и ПМДА и введении различных количеств модификатора I.

Из приведенных данных видно, что при 3%-ном избытке диангидрида наблюдается повышение вязкости ППАК по сравнению с ее вязкостью при эквимольном соотношении ДАДФО и ПМДА. Это связано, по-видимому, с тем, что этим избытком компенсируется дефицит циклических ангидридных групп, обусловленный частичным их гидролизом в ПМДА, использованном для синтеза ППАК. При большем избытке ПМДА вязкость ППАК заметно снижается за счет того, что концевые ангидридные группы при дефиците аминогрупп блокируют рост макромолекул ППАК. Значительное увеличение количества избыточного диангидрида приводит к тому, что получаемая ППАК имеет очень низкую молекулярную массу.

Таблица 13.1

**Относительная вязкость 0,5%-ных растворов
немодифицированных и модифицированных ППАК,
синтезированных при различных соотношениях мономеров
и введении соответствующих количеств триамина I**

Номер образца	Соотношение ДАДФО : ПМДА, моль : моль	$\eta_{\text{отн}}$ 0,5%-ного раствора исходной ППАК	Содержание триамина I, мол. %	$\eta_{\text{отн}}$ 0,5%-ного раствора модифицированной ППАК
1	1,00 : 1,00	1,70	3	1,71
2	1,00 : 1,03	1,75	3	1,83
3	1,00 : 1,05	1,60	5	1,87
4	1,00 : 1,07	1,22	7	1,91
5	1,00 : 1,10	1,15	10	Гелеобразование
6	1,00 : 1,15	1,09	15	Гелеобразование

При введении модификаторов растворы ППАК приобретают интенсивную малиновую окраску. При этом относительная вязкость ППАК, содержащих триамин I, добавленное количество которого соответствует избытку диангидрида, использованного при его синтезе, несколько возрастает для образцов № 1–4, в то время

как в образцах № 5, 6 происходит быстрое гелеобразование, что препятствует как измерению вязкости, так и формированию пленок. По-видимому, в этих образцах в результате взаимодействия аминогрупп модификатора с концевыми ангидридными группами ПАК возникает пространственная структура и исчезает пленкообразующая способность. Гелеобразование в ППАК под воздействием использованных модификаторов происходит и при их содержании 5–7 мол. %, входящем в оптимальный диапазон, но при длительном времени модифицирования. Аналогичные зависимости наблюдаются и для ППАК, содержащих триамин II.

С целью выяснения влияния введения ароматических триаминов на особенности реакции имидизации ППАК были определены кинетические параметры брутто-процесса имидизации. В табл. 13.2 представлены значения констант скорости и энергий активации ($E_{\text{акт}}$) реакции термической твердофазной имидизации исходной ПАК на основе ПМДА и ДАДФО и ПАК, содержащей 5 мол. % соединений I и II.

Таблица 13.2

Константы скорости и энергии активации реакции термической твердофазной имидизации ПАК и модифицированных ПАК

Образец	Константа скорости, мин ⁻¹				$E_{\text{акт}}$, кДж/моль
	170°C	190°C	210°C	230°C	
ПАК	0,21	0,60	1,46	4,70	94 ± 10
ПАК, содержащая 5 мол. % триамина I	0,33	0,80	1,60	4,41	78 ± 10
ПАК, содержащая 5 мол. % триамина II	0,35	0,81	1,65	4,40	78 ± 10

Из табл. 13.2 видно, что константы скорости термической имидизации ПАК, синтезированных с добавками триаминов I и II, при 170°C в 1,5 раза выше, чем для немодифицированной, и практически одинаковы при 230°C. Величины энергии активации для модифицированной ПАК на 16 кДж/моль меньше, чем для немодифицированной, и составляют соответственно (78 ± 10) и (94 ± 10) кДж/моль. Значения кинетических характеристик, полученные для немодифицированной ПАК, совпадают с литературными данными.

Результаты исследований диэлектрических, деформационно-прочностных и термических свойств полученных ПИ-пленок представлены в табл. 13.3.

Таблица 13.3

**Диэлектрические, механические и термические свойства
модифицированных ПИ-пленок**

Образец	Содержание триамина, мол. %	Тангенс угла диэлектрических потерь, $\times 10^3$	Диэлектрическая проницаемость	Прочность при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %	Модуль упругости, ГПа	Температура 5%-ной потери массы, °С
Немодифицированный ППИ	0	3,81	3,74	139	31	2,0	475
ППИ, содержащий триамин I	3	3,72	3,73	145	28	2,3	485
	5	3,65	3,72	176	24	2,5	490
	7	3,61	3,72	166	20	2,4	480
ППИ, содержащий триамин II	3	3,80	3,59	141	27	2,3	487
	5	3,75	3,58	174	23	2,5	492
	7	3,63	3,57	165	18	2,4	480

Как следует из табл. 13.3, синтезированные модифицированные ПИ имеют высокие диэлектрические свойства, которые практически не отличаются от свойств полипиромеллитимидных пленок, не содержащих модифицирующие добавки, и соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам в микроэлектронике.

Из табл. 13.3 также видно, что с точки зрения улучшения прочностных свойств полиимидного пленочного материала оптимальное количество как триамина I, так и триамина II в композициях составляет 5 мол. %.

При этом прочность модифицированных пленок повышается на 27% при уменьшении относительного удлинения при разрыве на 20% по сравнению с аналогичными характеристиками для исходного ПИ. Относительная ошибка эксперимента определения деформационно-прочностных свойств ППИ не превышала 5%. Экстремальный характер прочностных свойств таких пленок, вероятно, можно объяснить тем, что при увеличении концентрации модифицирующей добавки до 5 мол. % повышается число межмолекулярных связей, приводящих к увеличению прочности пленок. Дальнейшее повышение содержания трифункционального амина сопровождается потерей гибкости макромолекулярных

цепей и увеличением числа структурных дефектов сетки. Температура 5%-ной потери массы в модифицированных образцах возрастает на 15–17°C (табл. 13.3). Повышение модуля упругости и термостойкости связано, по-видимому, с тем, что при имидизации композиции ароматический триамин участвует в образовании межцепных сшивок, приводящих к повышению плотности упаковки макромолекул.

Полученные экспериментальные результаты позволяют предположить, что взаимодействие форполимера с добавками триаминов трифенилметанового ряда протекает преимущественно по схеме, приведенной на с. 343.

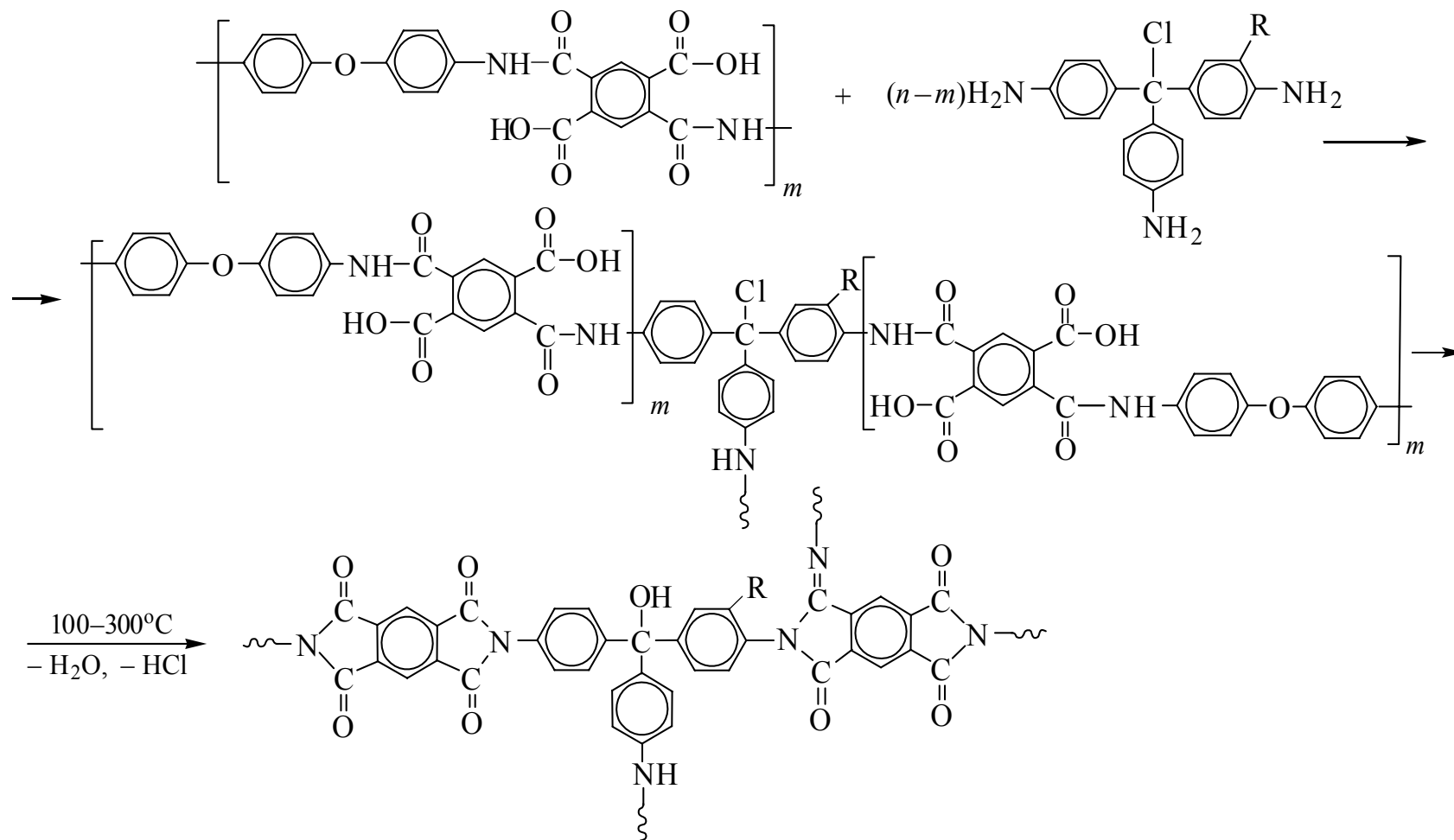
Иными словами, при введении добавки триаминов I или II в ППАК происходит взаимодействие аминогрупп триамина с концевыми ангидридными группами ППАК, приводящее к образованию сетчатой структуры полимера. Густота пространственной полимерной сетки возрастает по мере увеличения избытка диангида при синтезе исходной ППАК и количества вводимого модификатора.

Качество ППИ-пленок определяется глубиной процесса внутримолекулярной циклизации ППАК, протекающего с образованием сшитой полулестничной структуры и выделением воды. Визуальным свидетельством изменений, происходящих в модифицированных полимерах, является то, что по мере повышения температуры имидизации цвет пленки из малинового становится темно-коричневым.

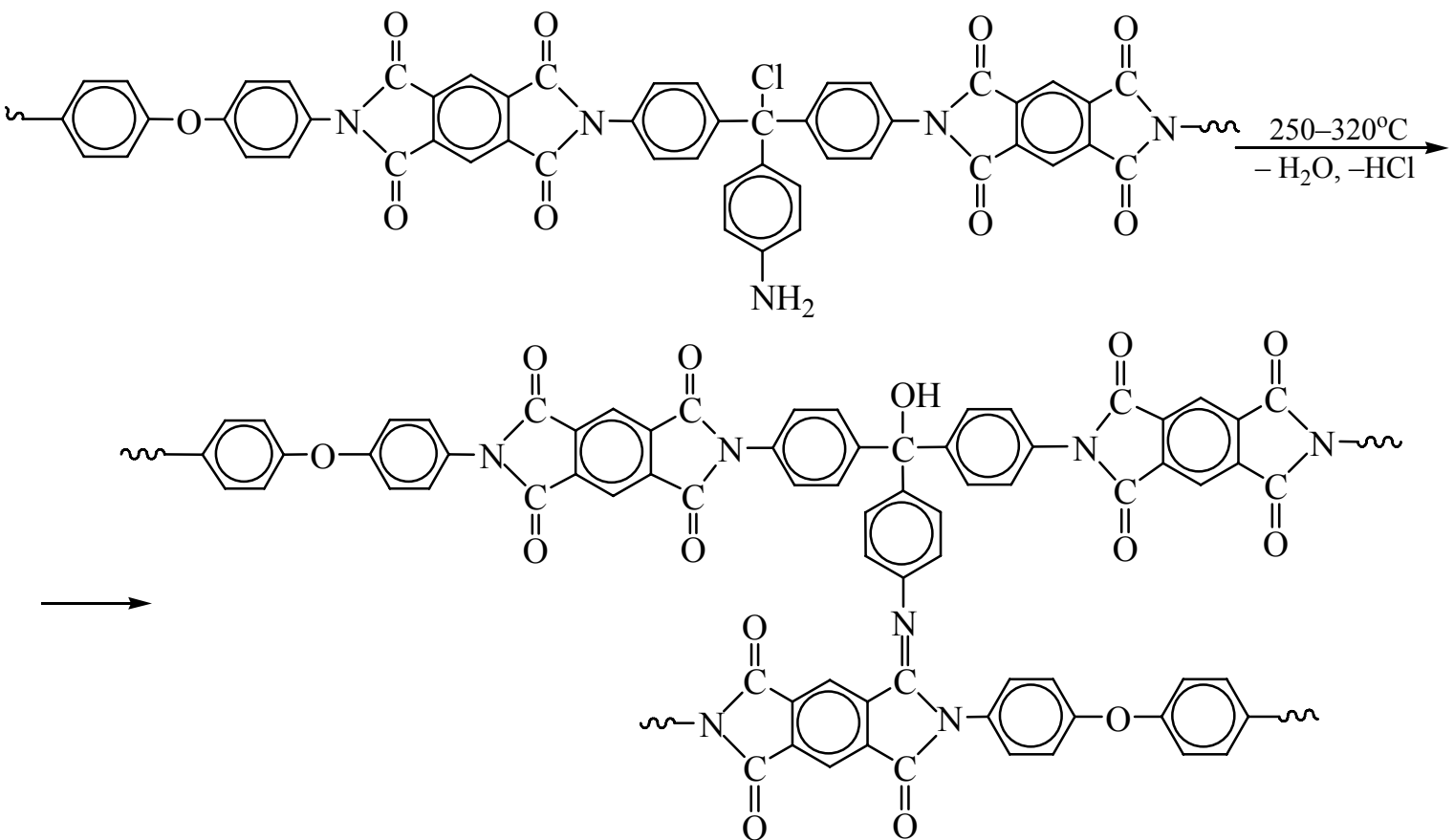
Методом ИК-спектроскопии установлено, что в полимерной системе формируется трехмерная структура за счет взаимодействия непрореагировавших на первой стадии синтеза первичных аминогрупп триамина с карбонильными группами имидных циклов полимерных фрагментов по схеме, показанной на с. 344.

Изменением соотношения мономеров и модификаторов можно регулировать плотность межцепной сшивки и, соответственно, свойства получаемых материалов.

Подобное взаимодействие реакционноспособных первичных аминогрупп в ароматических соединениях с кетогруппами лежит в основе синтеза термостойких ППИ пространственного строения – имидазенов и полифенилхиноксалинов на основе тетрааминов и бис-(α -дикетонов). Терморезистивные олигомеры превращаются в полимеры конечной структуры при нагревании до 300–350°C.



где $\text{R} = \text{H}$ (триамин I); $\text{R} = \text{CH}_3$ (триамин II); m – мольное содержание диамина при синтезе ППАК; n – мольное содержание диангидрида при синтезе ППАК; $m < n$.

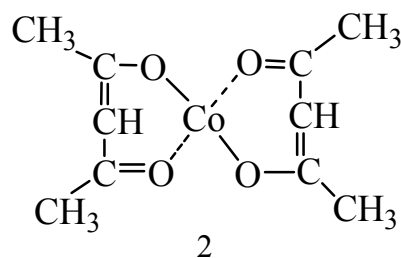
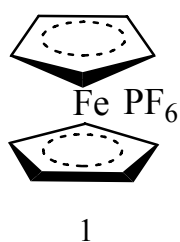


Установлено, что имидазены проявляют высокую устойчивость к кислотам и щелочам, а по устойчивости к термоокислительной деструкции они превосходят линейные ППИ, причем с увеличением степени сшивки устойчивость имидазенов возрастает. Следовательно, в условиях термоокислительной деструкции синтезированных в данной работе сетчатых полипиромеллитимидов образующиеся в узлах сшивок >C=N- связи не являются «слабыми».

13.2.2. Модификация поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида металлосодержащими соединениями

Как известно, введение металлосодержащих соединений в ароматические ПИ позволяет добиться не только изменения их свойств, в частности придания им достаточно высокой электропроводности, повышенной адгезии к металлическим поверхностям, но и существенно влиять на процесс твердофазной термической имидазации.

Авторами учебного пособия детально исследовано влияние модифицирующих металлосодержащих соединений на процесс имидазации поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитамидокислоты (ППАК), а также на термические и деформационно-прочностные свойства металлосодержащих пленкообразующих поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимидных (ППИ) материалов. В качестве модификаторов использовались гексафторфосфат ферроцена (ГФФФ) (1) и ацетилацетонат кобальта ($\text{Co}(\text{AA})_2$) (2) следующего химического строения:



Известно, что ферроцен является эффективным ингибитором термо- и термоокислительной деструкции различных полимеров. Например, введение ферроцена и диацетилферроцена в полиэтилентерефталат позволяет получать полимеры с высокой термо- и светостойкостью, а также с повышенной адгезией к металлам. Повышение этих характеристик и для ППИ также представляет

большой интерес. Однако введение ферроцена в ППАК, как установлено нами, приводит к потере пленкообразующей способности этого форполимера. Указанный недостаток ферроценосодержащих ПИ-композиций может быть устранен применением в качестве модификатора производного ферроцена – ГФФФ. Обнаружено, что использование многих металлосодержащих соединений затруднено из-за сильного гелеобразования в растворах ППАК.

Комплексообразующий характер взаимодействия в системе полимер – модификатор подтверждается данными абсорбционной молекулярной спектроскопии в видимой области. На рис. 13.1 представлены спектры поглощения пленки исходного форполимера в ДМФА (кривая 1), металлополимерного комплекса ППАК с ГФФФ (кривая 2) и ППАК с $\text{Co}(\text{AA})_2$ (кривая 3), а также растворов ГФФФ и $\text{Co}(\text{AA})_2$ в ДМФА (кривые 4 и 5).

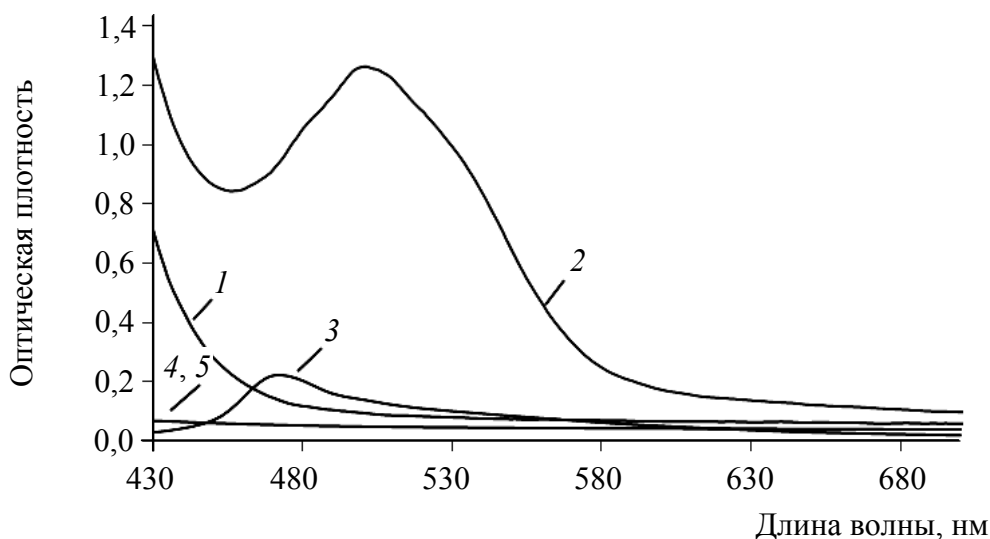


Рис. 13.1. Спектры абсорбционной молекулярной спектроскопии:

- 1 – пленка ППАК; 2 – пленка ПАК, содержащая 3 мас. % ГФФФ;
 3 – пленка ППАК, содержащая 3 мас. % $\text{Co}(\text{AA})_2$;
 4 – 0,0033 М раствор ГФФФ в ДМФА; 5 – 0,0033 М раствор $\text{Co}(\text{AA})_2$
 в ДМФА. Толщина пленок 20 мкм

Как видно из рис. 13.1, пленка исходного полимера (кривая 1) не поглощает в области 460–700 нм. Пленка ПАК, содержащая 3 мас. % ГФФФ, имеет широкую полосу поглощения с максимумом при 500 нм (кривая 2), а пленка ППАК, модифицированная 3 мас. % $\text{Co}(\text{AA})_2$, дает полосу поглощения низкой интенсивности в области 470 нм (кривая 3), что свидетельствует об образовании

металлополимерных комплексов. Эти полосы не могут быть отнесены к возможному наличию в системе комплекса металлополимерных соединений с растворителем, поскольку в спектре раствора ГФФФ в ДМФА и $\text{Co}(\text{AA})_2$ в ДМФА они не наблюдаются в этом диапазоне длин волн.

В результате комплексообразования между модификатором и полимером, как правило, изменяется интенсивность межмолекулярных взаимодействий макромолекул, оказывающая влияние на гидродинамические свойства растворов изучаемых систем. Вискозиметрически установлены существенные отличия в гидродинамических свойствах композиций ППАК – ГФФФ и ППАК – $\text{Co}(\text{AA})_2$ (рис. 13.2). Снижение вязкости композиции ППАК – ГФФФ по сравнению с вязкостью исходной ППАК позволяет предположить, что модификатор образует с макромолекулами форполимера преимущественно внутримолекулярные комплексы с более свернутыми конформациями макромолекул ППАК, чем в отсутствие модификатора.

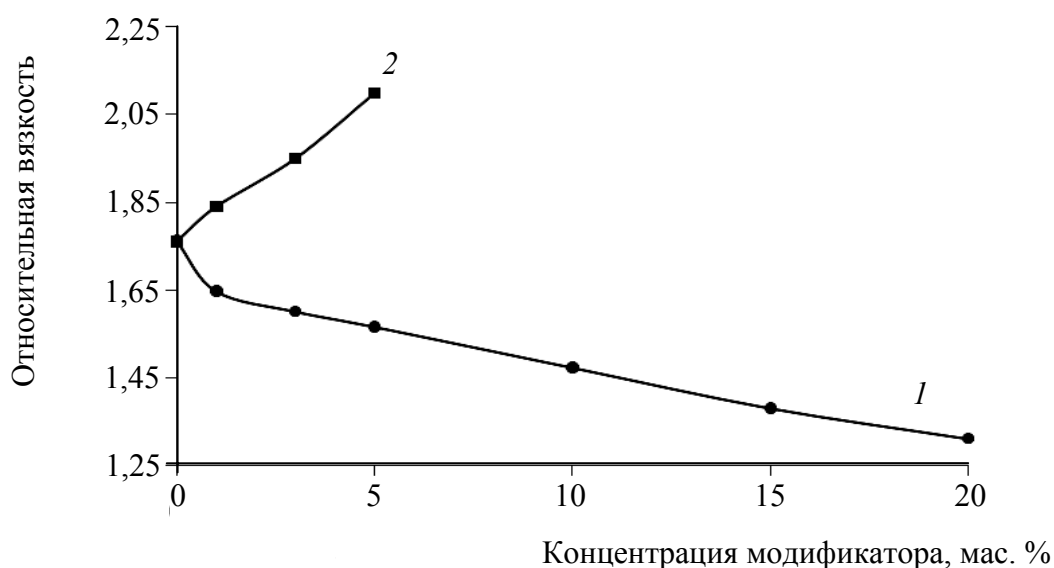
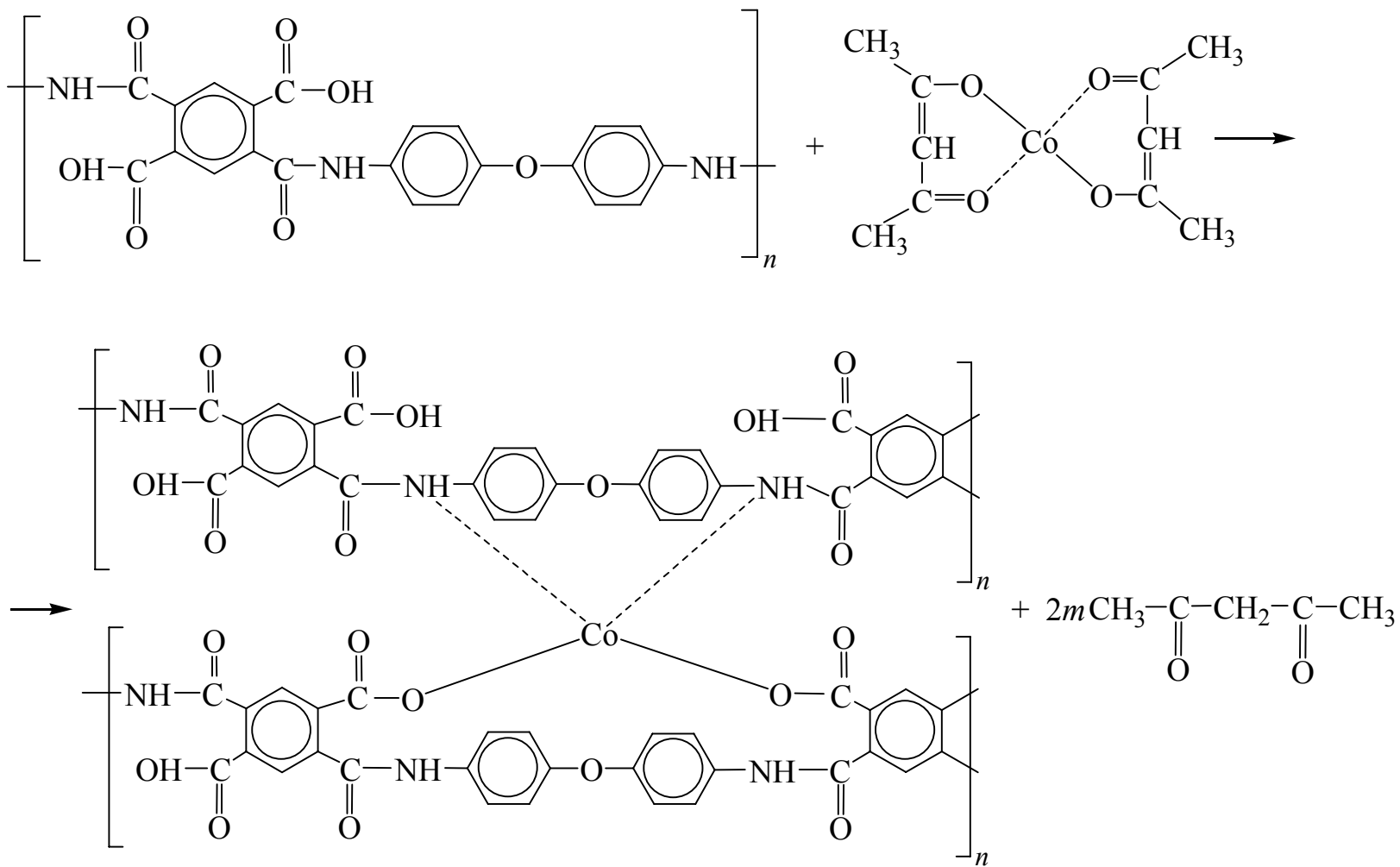


Рис. 13.2. Зависимость относительной вязкости растворов ППАК от концентрации модификаторов:
1 – ППАК, модифицированная ГФФФ;
2 – ППАК, модифицированная $\text{Co}(\text{AA})_2$

Вязкость же раствора ППАК, содержащего 5 мас. % $\text{Co}(\text{AA})_2$, возрастает и при дальнейшем увеличении количества введенного $\text{Co}(\text{AA})_2$, происходит необратимое гелеобразование, что предполагает образование межмолекулярных комплексов по схеме:



Влияние химической модификации металлосодержащими соединениями на процесс термической твердофазной циклодегидратации ППАК, изученное методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), проявляется в резком накоплении свободных радикалов в образцах пленок, содержащих $\text{Co}(\text{AA})_2$, при нагревании в температурном интервале 300–390°C (рис. 13.3). Этот факт свидетельствует об активном участии ионов кобальта в термической циклизации полимерного комплекса ПАК – $\text{Co}(\text{AA})_2$.

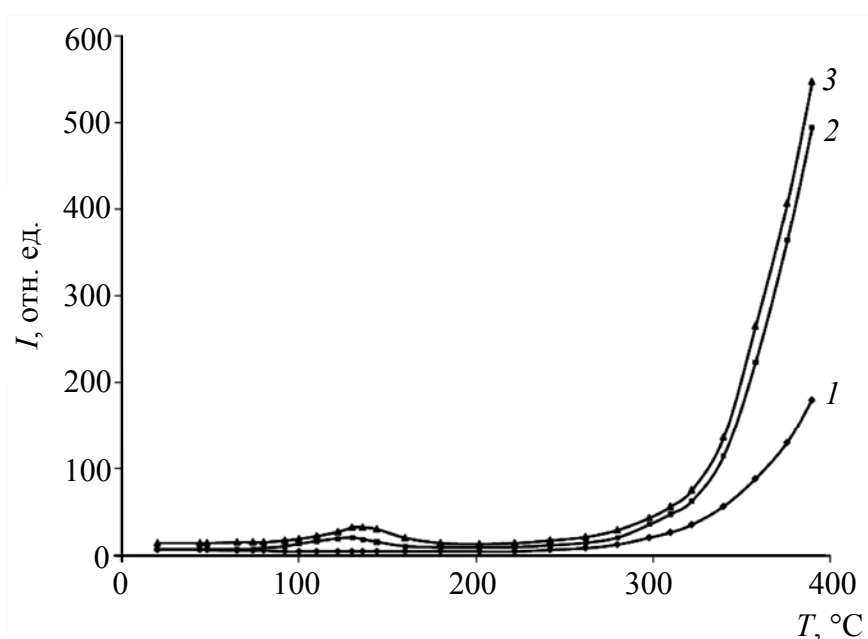


Рис. 13.3. Зависимость изменения относительной интенсивности сигнала ЭПР полимера от температуры при различном содержании модификатора: 1 – исходная ПАК без модификатора; 2 – ПАК, содержащая 3 мас. % $\text{Co}(\text{AA})_2$; 3 – ПАК, содержащая 5 мас. % $\text{Co}(\text{AA})_2$

Полученные результаты показали, что в результате комплексообразования полимера с металлорганическими соединениями происходит его структурирование, обеспечивающее повышение эксплуатационных характеристик модифицированного материала.

13.2.3. Модификация пленкообразующих полиимидов полимерными и олигомерными веществами

Исследования по модифицированию полиимидов (ПИ) олиго- и полимерными модификаторами начаты с получения смесей ПАК.

Так, известны сетчатые ПИ из полиаминоимида и пиромеллитамидокислот. Показана возможность улучшения термических и деформационно-прочностных свойств полипиромеллитимидных пленок путем введения в качестве модифицирующей добавки в поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимид на стадии ППАК доступных алкилфенолоформальдегидной и эпоксидной смол.

Уникальные материалы на основе ПИ, обладающие отличными флуоресцирующими свойствами, были созданы путем введения в ПИ-композиции *бис*-имидов перилентетракарбоновой кислоты.

Модифицированные ПИ находят широкое применение и как конструкционные материалы, предназначенные для использования в специальных областях техники. В этом плане большой интерес в качестве модифицирующих агентов представляют БМИ и эпоксиимиды.

Исследования, направленные на создание новых ПИ-материалов на основе термосшивающихся БМИ различного химического строения и их сополимеров с другими системами, актуальны и в настоящее время. Например, предложены новые способы получения и механизм реакций образования трехмерной структуры поли-*бис*-малеинимидных материалов на основе модифицированных БМИ и их сополимеров с различными олиго- и полимерами.

Электропроводящие пленкообразующие материалы получены введением в ПАК на основе ПМДА и ДАДФО полианилина, который, в отличие от большинства известных полимеров, обладает электронной проводимостью.

На основании приведенных данных можно заключить, что способ модификации форполимеров небольшими добавками соединений различной химической природы является наиболее эффективным путем повышения эксплуатационных характеристик ПИ-материалов и придания им специфических свойств.

13.3 Растворимые пленкообразующие блоксополиимиды

При использовании ПИ-материалов в микроэлектронных устройствах очень важными являются термические условия формирования из них функциональных слоев. Традиционный двухстадийный способ получения ПИ, при котором сначала формируют функциональный слой из форполимера – ПАК, а затем реакцией терми-

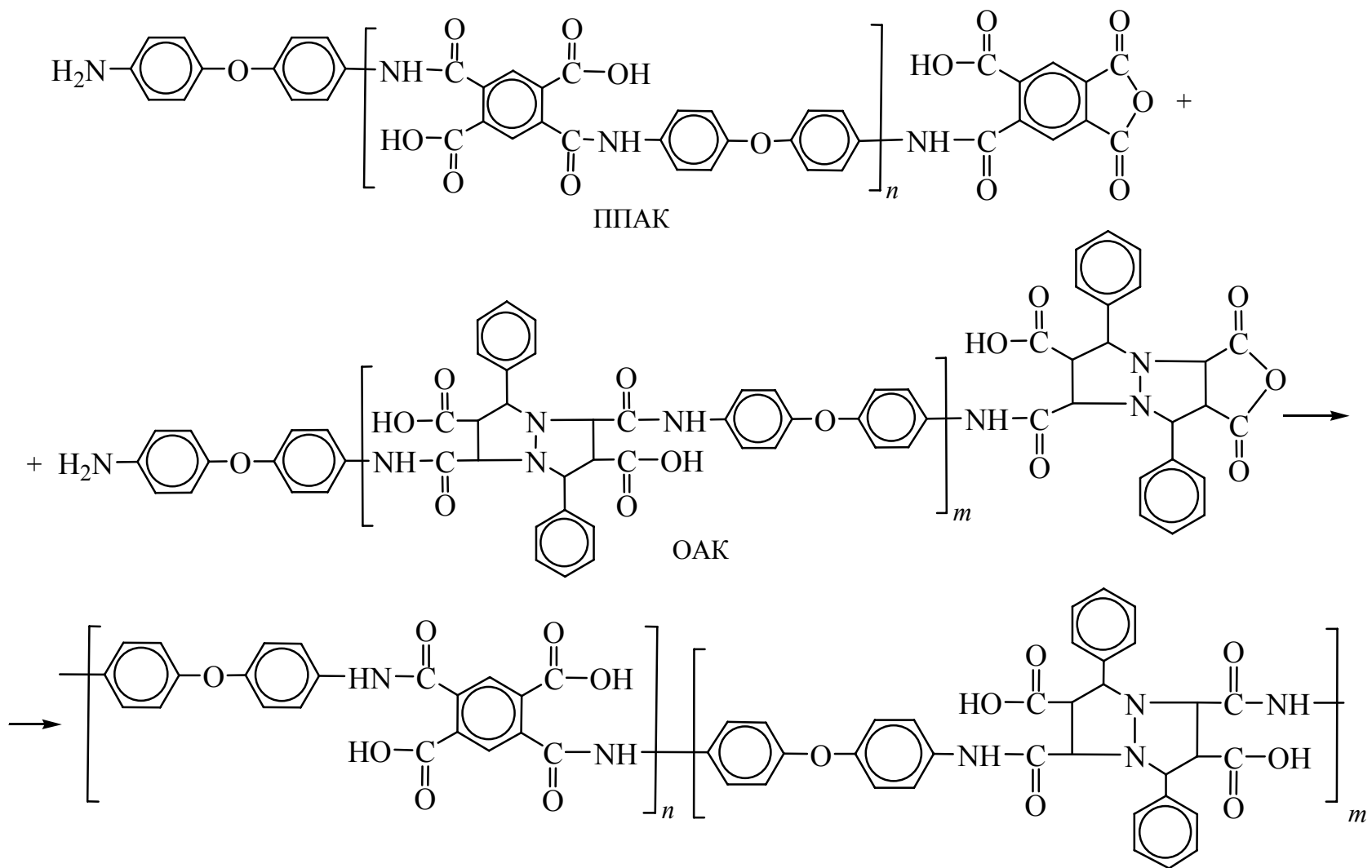
ческой имидизации (ступенчатым нагревом в инертной атмосфере или в вакууме от 100 до 300–350°C) превращают его в ПИ, применяется при производстве так называемых самонесущих (неадгезированных) ПИ-пленок, получении высококачественных электроизоляционных покрытий на металлах и в некоторых других областях. Однако создание ПИ-функциональных слоев со свойствами, оптимальными для конкретного применения, очень часто осложняется тем, что превращение форполимера в ПИ проводится на готовом изделии и приводит к деградации его свойств. Например, такие трудности возникают при создании микроэлектронных устройств с использованием арсенид галлиевых полупроводниковых материалов.

Одним из современных направлений в синтезе ПИ, который может привести к устранению этого недостатка, является разработка ПИ, растворимых в органических растворителях. Как уже отмечалось ранее, обычно это достигается за счет применения при синтезе ПИ исходных мономеров (диаминов и диангидридов) с объемными боковыми фрагментами или другими особенностями химического строения.

Направленное регулирование свойств ПИ путем их химической модификации, в том числе и придание им растворимости, можно осуществлять путем синтеза полимеров на основе смеси нескольких диаминов или диангидридов и особенно синтезом блоксополимеров. Одним из методов получения блоксополимеров является использование заранее синтезированных олигомеров определенной молекулярной массы с различными функциональными группами, как показано на схеме (см. на с. 352).

Превращение синтезированного блоксополимера, состоящего из ПШАК и ОАК, в БСПИ осуществляли двумя способами – химическим и термическим.

Полученные полиимидосодержащие пленкообразователи растворимы в полярных апротонных растворителях. Экспериментально измеренные значения диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь тонких пленок на основе синтезированных БСПИ ($\epsilon = 3,8$ и $\text{tg}\delta = 3,65 \cdot 10^{-3}$) свидетельствуют о том, что полученные фрагментированные диазабициклооктансодержащие БСПИ имеют диэлектрические свойства, близкие к свойствам ППИ на основе ПМДА и ДАДФО, что обеспечивает возможность их использования в качестве диэлектрических слоев в арсенид-галлиевой технологии изготовления микроэлектронных устройств.



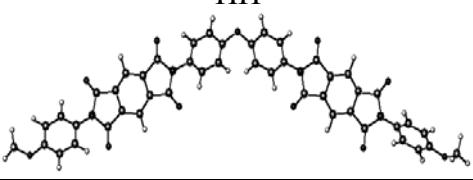
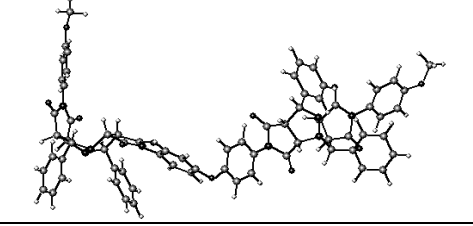
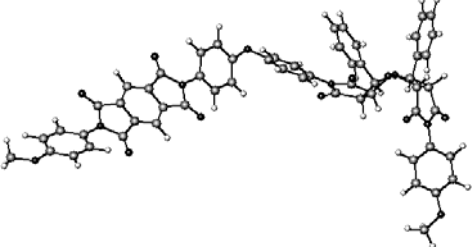
Следует отметить, что в реальном материале отдельные молекулы не изолированы друг от друга, между ними всегда есть определенные межцепные взаимодействия, энергия которых зависит как от химической природы звеньев макромолекул, так и от плотности их упаковки. Расстояние между взаимодействующими атомами и атомными группировками в соседних макромолекулах зависит от конформаций макромолекулярных цепей. Ранее на примере ароматических и циклоалифатических ПИ было показано, что существует четкая корреляция между энергией межмолекулярных взаимодействий и конформационным параметром K_{Π} . При переходе от седлообразной геометрической структуры циклоалифатического диангирида к плоской геометрии ПМДА и от изломанной конформации молекул «гибких» диаминов к плоской линейной конформации «жестких» диаминов конформационный параметр K_{Π} снижается, увеличивается плотность упаковки макромолекул, а следовательно, и энергия межмолекулярного взаимодействия, что является одной из причин нерастворимости ароматических ПИ.

В табл. 13.4 представлены объемные фрагменты элементарных звеньев ПИ, ОИ на основе ДАДФО и ДАФАЦО и сополиимида (СПИ) и приведены значения периодов идентичности, контурных длин полимерных цепей в пределах периода идентичности и конформационного параметра. Из представленных в табл. 13.4 данных видно, что конформационный параметр минимален для элементарных звеньев ПАК на основе ПМДА и ДАДФО, так как изгиб полимерной цепи происходит только в «шарнирном» атоме кислорода диаминного фрагмента повторяющегося звена макромолекулы.

Элементарное звено ОАК имеет гораздо более высокое значение конформационного параметра K_{Π} , что обусловлено большой свернутостью фрагмента цепи, поскольку изгиб макромолекулы происходит не только в «шарнирном» кислороде, но и в диазобиклооктановых фрагментах ДАФАЦО. В элементарном звене СПИ, имеющем фрагменты ПАК и ОАК, за счет сочетания жесткого фрагмента ПИ и сильно изогнутого фрагмента ОИ конформационный параметр приобретает промежуточное значение, которое, однако, в 3,5 раза превышает значение K_{Π} для ароматического фрагмента (ППИ).

Таблица 13.4

**Конформации и геометрические параметры
объемных фрагментов блоксополиимида**

Элементарное звено	Контурная длина фрагмента макромолекулярной цепи в пределах периода идентичности, Å	Период идентичности вдоль оси полимерной цепи, Å	Конформационный параметр, %
ПИ 	36,0	32,8	10
ОИ 	39,5	24,2	63
СПИ 	37,8	27,7	36

Высокие значения конформационного параметра свидетельствуют о низком уровне межмолекулярных взаимодействий, способствующем созданию более «рыхлой» структуры СПИ и проникновению молекул растворителя между полимерными цепями, их сольватации, набуханию и растворению.

Глава 14 СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

14.1 Свойства пленкообразующих веществ

Молекулярную массу пленкообразующего олигомера, полимера или сополимера можно определить различными методами, выбор которого зависит от типа полимера и его назначения. При исследовании полимеров, предназначенных для изготовления лакокрасочных материалов, обычно применяется анализ концевых групп и измерение вязкости.

Определение молекулярной массы анализом концевых групп используется для полимеров, полученных ступенчатой полимеризацией или поликонденсацией. Так, при синтезе полиэфира с увеличением его молекулярной массы число гидроксильных и карбоксильных групп уменьшается. Поэтому непосредственное определение содержания любой из них позволяет судить о величине молекулярной массы полимера.

Определение концевых карбоксильных групп титрованием спиртовым раствором гидроксида натрия или калия является достаточно точным и воспроизводимым. С большей степенью точности концевые группы можно определить с помощью, например, метода инфракрасной спектроскопии, а также другими физико-химическими методами исследования.

Путем анализа концевых групп обычно определяют число молекул в образце данной массы, а следовательно, и среднечисловую молекулярную массу. Следует отметить, что анализ концевых групп проводят только у низкомолекулярных полимеров, предназначенных для термореактивных композиций, поскольку точность

метода уменьшается с увеличением молекулярной массы полимера из-за понижения содержания концевых групп.

Измерение молекулярной массы полимера по вязкости его разбавленного раствора является простым, быстрым и достаточно точным методом. Его проводят в капиллярных вискозиметрах Оствальда – Фенске или Убеллоде при постоянной температуре. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяют измерением вязкости ряда растворов различной концентрации и экстраполяцией получаемой зависимости величины $1/c \cdot \ln(t/t_0)$ от концентрации раствора к нулевой концентрации, так как

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{c} \ln \left(\frac{t}{t_0} \right),$$

где t – продолжительность истечения раствора полимера, с; t_0 – продолжительность истечения чистого растворителя, с.

Обычно определение вязкости проводится при одной определенной концентрации раствора (0,25 и 0,5 г полимера на 100 мл растворителя).

Характеристическая вязкость связана с молекулярной массой уравнением

$$[\eta] = KM^\alpha.$$

Для многих систем полимер – растворитель константы K и α определены, и, зная величину характеристической вязкости, можно рассчитать молекулярную массу полимера.

Анализ полимеров измерением вязкости более концентрированных растворов (40–100%) широко практикуется при производстве лаков и красок. Несмотря на то, что получаемые результаты трудно объяснить с теоретической точки зрения, метод представляется очень удобным для контроля процессов в производственных условиях.

Как правило, полимер – это смесь молекул различной длины, и определяемая молекулярная масса представляет собой среднее значение. Получаемые значения молекулярной массы изменяются при переходе от одного метода измерения к другому, поскольку одни определения зависят от числа макромолекул, тогда как другие сильнее зависят от массы отдельных макромолекул. Соответственно, определяемые молекулярные массы бывают среднечисловые (M_n) и среднемассовые (M_w). Среднечисловая молекуляр-

ная масса может быть определена по изменению осмотического давления, путем анализа концевых групп, а также эбуллиоскопическим или криоскопическим методом. Среднемассовую молекулярную массу определяют методами светорассеяния и центрифугирования. Величина молекулярной массы, полученная измерением вязкости раствора полимера (средневязкостная молекулярная масса), обычно находится между значениями среднечисловой и среднемассовой молекулярных масс, но ближе к среднемассовой.

Среднемассовая молекулярная масса полимеров всегда выше, чем среднечисловая, и эти две величины становятся одинаковыми только в том случае, когда все макромолекулы в полимере имеют одинаковый размер. В этой связи отношение M_w / M_n является мерой распределения полимерных макромолекул по молекулярным массам и связано с рядом свойств полимера, включая вязкость раствора, способность к нанесению распылением, прочность получаемой пленки и продолжительность сушки.

При обычной температуре одни полимеры – хрупкие или стеклообразные вещества, другие – липкие или каучукоподобные; для каждого полимера переход от стеклообразного в высокоэластическое состояние происходит при определенной температуре (или в определенной температурной области) и характеризуется температурой стеклования ($T_{ст}$). Температуре стеклования соответствует резкое изменение зависимости физических свойств полимеров от температуры, и ее можно рассматривать как температуру, вблизи или выше которой может происходить сегментное движение полимерных цепей. Важной характеристикой является также и температура хрупкости полимера. По величине она мало отличается от температуры стеклования, а ее определение значительно проще; один из методов состоит в изгибании полоски полимера и определении температуры, при которой происходит ее разрушение.

Экспериментально установлено, что свойства растворов полимеров и получаемых из них покрытий зависят от величины $T_{ст}$ применяемого полимера. Так, вязкость растворов, а также скорость высыхания и отверждения, полнота удаления растворителя, твердость, эластичность, клейкость, ударная вязкость, абразивостойкость, цвет, укрывистость, проницаемость и электрические свойства покрытия зависят от соотношения между температурой стеклования и температурой окружающей среды. Но правильное

рассматривать температурную область, в которой происходит переход от каучукоподобного к стеклообразному состоянию.

Свойства полимера зависят от температуры и от продолжительности воздействия того или иного фактора. Так, с изменением скорости нагружения пленки поливинилацетата величина ее твердости может изменяться на несколько порядков.

Температура стеклования полимера определяется его химическим строением, кристалличностью и степенью сшивания. С увеличением молекулярной массы $T_{ст}$ вначале возрастает, а затем в области применяемых величин молекулярных масс становится примерно постоянной. При поперечном сшивании акриловых полимеров $T_{ст}$ увеличивается на несколько градусов на каждый мольный процент поперечных связей. Более существенные изменения $T_{ст}$ происходят при вариации химического строения полимера, о чем свидетельствуют данные, приведенные в табл. 14.1.

Таблица 14.1

Температура стеклования некоторых полимеров

Полимер	$T_{ст}, ^\circ\text{C}$	Полимер	$T_{ст}, ^\circ\text{C}$
Полиметилакрилат	8	Полиизобутилметакрилат	48
Полиэтилакрилат	-22	Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	20
Поли- <i>n</i> -пропилакрилат	-55,5	Полистирол	100
Поли- <i>n</i> -бутилакрилат	-54	Поливинилхлорид	75
Полиметилметакрилат	105	Поливинилацетат	30
Полиэтилметакрилат	65		

Температура стеклования сополимеров находится между $T_{ст}$ соответствующих гомополимеров. Для получения сополимера с заданным значением $T_{ст}$ можно заранее рассчитать необходимый состав смеси мономеров.

14.2 Методы исследования лакокрасочных покрытий

Подготовка пластинок. Пластины очищают от избытка масла и тщательно промывают ксилолом или другим органическим растворителем, более легко испаряющимся, при условии, что он не является ни кислотным, ни щелочным и не содержит токсичных

веществ. При протирке пластинок тканью нужно следить, чтобы на их поверхности не оставалось волокон. Тряпки необходимо как можно чаще менять во избежание повторного распространения масла. Очищенную пластинку следует беречь от загрязнений. Сушат пластинки либо испарением растворителя, либо легким протиранием чистой льняной тряпкой. В случае необходимости пластинку слегка подогревают для удаления следов конденсационной влаги.

Получение пленкообразующих композиций, нанесение лакокрасочного материала и отверждение покрытия. ЛКМ перед использованием доводят до условной вязкости 23–27 с по ВЗ-4. Лак наносится методом налива на стандартные стальные пластины, прошедшие предварительную подготовку. Отверждение покрытия происходит в сушильном шкафу с терморегулятором в интервале температур 80–140°C.

Пленкообразующие композиции получают смешением расчетного количества модификатора со смолой с последующим перемешиванием до получения однородной массы.

Из полученных пленкообразующих композиций отливают пленки на стальные, жестяные и стеклянные подложки (ГОСТ 8832-76).

Определение условной вязкости. Условную вязкость лакокрасочных материалов в зависимости от их консистенции определяют с помощью вискозиметра ВЗ-4, который представляет собой цилиндрический с переходом в конический резервуар, на конце которого с помощью накидной гайки устанавливают сменное сопло (рис. 14.1). Верхний край резервуара имеет кольцевой желобок для слива избытка испытуемой жидкости. Отверстие сопла снизу закрывают пальцем.

Перед проведением испытаний необходимо тщательно очистить резервуар и сопло растворителем и мягкой тканью, установить вискозиметр на строго горизонтальной поверхности на штатив или специальную подставку.

Выполнить термостатирование вискозиметра и испытуемой жидкости при $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, тщательно

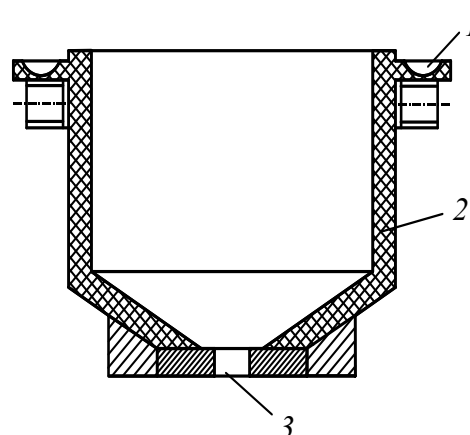


Рис. 14.1. Вискозиметр ВЗ-4:
1 – желобок для слива избытка испытуемого материала;
2 – резервуар; 3 – сопло

перемешать испытуемую жидкость и при необходимости профильтровать ее. Залить резервуар испытуемой жидкостью с избытком (до образования выпуклого мениска). Удалить избыток материала и образовавшиеся пузырьки с помощью стеклянной пластинки. Открыть отверстие сопла и включить секундомер одновременно с появлением испытуемого материала из сопла. Остановить секундомер в момент первого прерывания струи испытуемого материала. За величину условной вязкости в секундах принимают среднее арифметическое из трех параллельных определений времени истечения испытуемого материала.

Определение продолжительности и степени высыхания лакокрасочных материалов. Метод предназначен для оценки продолжительности высыхания лакокрасочных материалов и заключается в определении времени, в течение которого лакокрасочный слой определенной толщины превращается в пленку с необходимой степенью высыхания (ГОСТ 19007-73).

Метод оценки степени высыхания лакокрасочных материалов основан на способности покрытий в процессе отверждения удерживать на своей поверхности стеклянные шарики или бумагу, прижимаемые к пленке под определенной нагрузкой.

Высыхание оценивается шестью степенями, характеристика которых представлена ниже:

1) микрошарики (стеклянные МСБ-6 диаметром от 100 до 180 мкм) полностью удаляются мягкой волосяной кистью, не вызывая повреждений покрытия;

2) после снятия нагрузки в 0,2 Н бумага не прилипает к покрытию и не оставляет следа;

3) после снятия нагрузки в 2 Н бумага не прилипает к покрытию и не оставляет следа;

4) после снятия нагрузки в 20 Н бумага не прилипает к покрытию, но оставляет след;

5) после снятия нагрузки в 20 Н бумага не прилипает к покрытию и не оставляет следа;

6) после снятия нагрузки в 200 Н бумага не прилипает к покрытию и не оставляет следа.

Сушку образцов при высоких температурах выполняют в сушильном электрическом лабораторном шкафу, представляющем собой нагревательный прибор, в рабочем пространстве которого автоматически поддерживается заданная температура. Необходи-

мую температуру в сушильном шкафу устанавливают при помощи терморегулятора, однако следует помнить, что деления на шкале терморегулятора – относительные числа, поэтому температуру требуется контролировать термометром.

Окрашенные исследуемым лакокрасочным материалом пластины помещают в горизонтальном положении в электрический сушильный шкаф и выдерживают при рекомендованной температуре сушки в течение заданного времени. Затем пластины вынимают из сушильного шкафа и охлаждают при комнатной температуре за время не менее 1 ч. Степень высыхания покрытия определяют следующими способами:

– определение продолжительности высыхания до степени 1. Окрашенные пластины поместить в горизонтальном положении в шкаф и включить секундомер. Пластины выдерживать до тех пор, пока при легком прикосновении пальцем к слою лакокрасочного материала не исчезнет липкость эмали. После этого на горизонтально расположенную пластину из стеклянного стакана насыпать микрошарики с высоты 10–13 см таким образом, чтобы они образовали на поверхности пленки равномерный слой. Через 60 с окрашенную пластину наклонить под углом 20° и осторожно смести микрошарики мягкой волосяной кистью. Если шарики легко удаляются и при осмотре невооруженным глазом не обнаруживается повреждений, то покрытие достигло степени высыхания 1. При помощи секундомера зафиксировать время от нанесения покрытия до достижения степени высыхания 1, определить толщину покрытия индикаторным толщиномером. Затем приступить к определению продолжительности высыхания до последующих степеней, для чего пластину вновь расположить горизонтально покрытием вверх;

– определение продолжительности высыхания до степеней 2–7. На участок покрытия, отстоящий на 1–2 см от края пластины, наложить бумажный диск, а на него – резиновый диск. На середину резинового диска установить гирю массой 20 г и выдержать в течение 60 с. Затем гирю и резиновый диск снять, а пластинку ребром свободно бросить на деревянную доску с высоты 2–3 см. Если при этом бумажный диск отпадает, то покрытие достигло степени высыхания 2 и можно приступить к определению третьей степени высыхания, которое проводят аналогичным образом, но с применением гири массой 200 г. При достижении степени высыхания 3 после удаления бумажного диска на покрытии не должно остаться следа.

При определении степени высыхания 4–7 для создания нагрузки используют, как правило, рычажное приспособление. Степень высыхания определяют последовательно после достижения соответствующей предыдущей степени высыхания. При этом каждый раз следует фиксировать время, в течение которого покрытие достигло той или иной степени высыхания.

Степень высыхания считают достигнутой, если из трех параллельных определений два соответствуют характеристике данной степени высыхания.

Определение степени дисперсности лакокрасочного материала. Метод заключается в определении наименьшей толщины слоя пигментированного лакокрасочного материала, при которой перестают быть видимы отдельные агрегаты частиц пигмента или наполнителя. Для выполнения исследования используют прибор «Клин» (ГОСТ 6589-74).

Прибор «Клин» представляет собой стальной брус, на измерительной поверхности которого параллельно его длине, посередине, находится клинообразный паз с равномерно увеличивающейся глубиной от нуля до максимального предела измерения. В зоне клинообразного паза через определенные промежутки нанесены риски с цифрами, указывающими глубину паза в микронах в данной точке. Цена деления колеблется от 2,5 до 10 мкм в зависимости от пределов измерения прибора. В начале клинообразного паза имеется выемка для испытуемой краски. Для распределения краски вдоль измерительной поверхности прибор комплектуется специальным скребком.

С целью проведения испытания установить основание прибора на горизонтальную поверхность, испытуемую краску тщательно перемешать и поместить в выемку в количестве, достаточном для заполнения канавки. На край бруса установить под углом 90° скребок и быстрым движением его распределить краску в направлении уменьшения длины паза. При этом частицы пигмента размерами больше глубины паза в данном месте выступают на поверхность краски и видны невооруженным глазом. При большом количестве частиц поверхность становится зернистой, матовой. При определении необходимо смотреть на прибор сбоку, под углом 20–30°С. Отдельные агрегаты за границей сплошной их массы во внимание не принимают, если их количество не превышает 10 на расстоянии 10 мм. В противном случае степень перетира характеризуют двумя показателями в виде дроби: в числителе стоит

значение шкалы, соответствующее границе сплошных видимых агрегатов, а в знаменателе – значение шкалы, до которого доходят отдельные видимые агрегаты.

Густые краски, определение степени перетира пигментов которых на данном приборе затруднительно, перед испытанием разбавляют.

Определение твердости лакокрасочных покрытий (сопротивления вдавливанию по Бухгольцу). Сущность метода заключается во вдавливании в покрытие индентора прибора Бухгольца с последующей оценкой результатов испытаний. Длина вдавливания, образующаяся при приложении индентора к покрытию в определенных условиях, служит характеристикой остаточной деформации покрытия. Результат выражается в виде функции, обратной величине длины вдавливания, и этот показатель возрастает с увеличением сопротивления вдавливанию.

Измерение выполняется с помощью прибора Бухгольца, показанного на рис. 14.2. Прибор состоит из прямоугольного блока металла с опорами, который образует корпус прибора, и индентора Бухгольца. Индентор представляет собой изготовленную из закаленной инструментальной стали фрезу с острыми кромками.

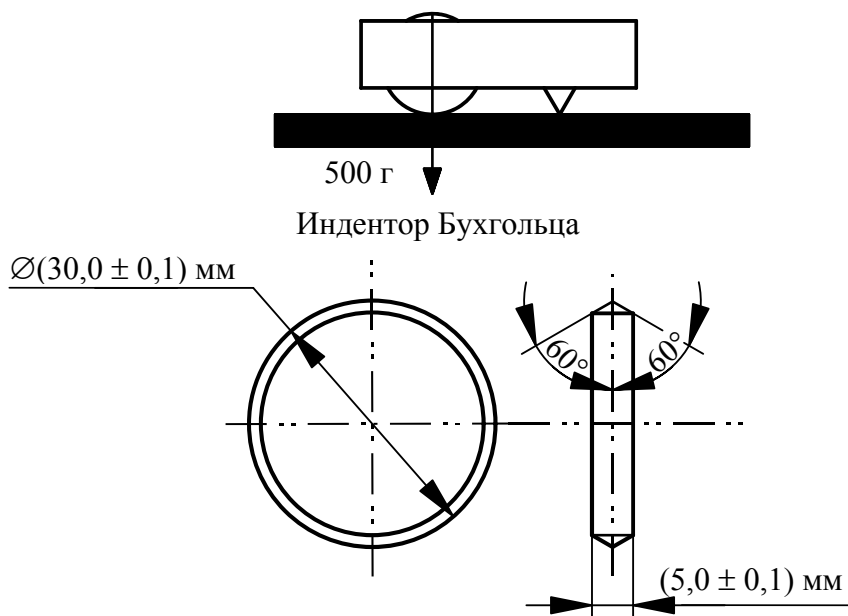


Рис. 14.2. Прибор Бухгольца

Индентор и две опоры расположены в корпусе таким образом, чтобы при устойчивом положении прибора на горизонтальной

поверхности эффективная нагрузка на индентор составляла 500 г. Пластины для испытаний должны быть прямоугольными и плоскими, размером 150×100 мм. Пластину для испытаний помещают на плоскую и твердую горизонтальную поверхность слоем краски к прибору, прибор Бухгольца медленно, не наклоняя и не допуская движений в горизонтальной плоскости, опускают параллельно плоскости образца, на покрытие и оставляют в этом положении 30 с и осторожно снимают.

Необходимо, чтобы опоры прибора прежде всего пришли в соприкосновение с образцом, а затем уже осторожно должен опуститься индентор Бухгольца. Прибор нужно поднимать с образца так, чтобы сначала отрывался индентор Бухгольца, а потом опоры. После снятия прибора с помощью оптической лупы с увеличением $10\times$ – $20\times$ и измерителем линейных размеров с точностью 0,1 мм определяют длину вдавливания.

Сопротивление вдавливанию определяют из таблицы или вычисляют по уравнению

$$B = \frac{100}{L},$$

где L – длина вдавливания, мм.

В табл. 14.2 представлена зависимость между длиной вдавливания и сопротивлением вдавливанию, а также соответствующие глубина вдавливания и минимальная толщина покрытия, для которых измерение справедливо.

Таблица 14.2

**Зависимость между длиной вдавливания
и сопротивлением вдавливанию**

Длина вдавливания, мм	Сопротивление вдавливанию, В	Глубина вдавливания, мкм	Минимальная толщина покрытия, для которой справедливо измерение, мкм
1,00	2	3	4
0,80	125	5	15
0,85	118	6	20
0,90	111	7	20
0,95	105	7	20
1,00	100	8	20
1,05	95	9	20
1,10	91	10	20

Окончание табл. 14.2

Длина вдавливания, мм	Сопротивление вдавливанию, В	Глубина вдавливания, мкм	Минимальная толщина покрытия, для которой справедливо измерение, мкм
1,00	2	3	4
1,15	87	11	25
1,2	83	12	25
1,3	77	14	25
1,4	71	16	30
1,5	67	18	30
1,6	63	21	35
1,7	59	24	35

Определение твердости лакокрасочных покрытий с помощью маятникового прибора. Твердость лакокрасочного покрытия определяют с помощью маятникового прибора в соответствии со стандартом ISO 1522 и ГОСТ 5233-67. Сущность метода заключается в установлении времени затухания (числа колебаний) маятника при соприкосновении его с лакокрасочным покрытием.

В маятниковый прибор 2124ТМЛ, предназначенный для определения твердости лакокрасочных покрытий в соответствии с рекомендациями ISO 1522-73, входят следующие составные части: собственно прибор; два сменных маятника типа Кенига и типа Персоза; колпак из прозрачного материала.

Диапазон измерений количества колебаний маятника от 0 до 999. Номинальная цена единицы наименьшего разряда измерителя количества колебаний маятника – 1. Пределы допускаемого значения погрешности измерителя количества колебаний ± 1 колебание.

Отбирают образец лакокрасочного материала в соответствии с требованиями ISO 1512 и подготавливают его к испытанию, согласно требованиям ISO 1513. Пластинки для испытаний изготавливают из полированного стекла, они имеют размеры приблизительно $100 \times 100 \times 5$ мм в соответствии с требованиями ISO 1514. Затем на пластинку наносят один слой лакокрасочного материала методом полива. Толщину сухого материала определяют по одному из методов ISO 2808. Пластины сушат, а затем выдерживают в стандартных условиях не менее 16 ч. Сразу после выдержки проводят испытания в стандартных атмосферных условиях.

Помещают контрольную стеклянную пластину, предварительно смоченную этиловым эфиром или спиртом и тщательно

высушенную, на стол. Протирают опорные шарики тряпочкой из тонкой ткани, смоченной этиловым эфиром или спиртом, выдерживают маятник в течение 10 мин в условиях окружающей среды, а затем осторожно опускают на контрольную пластину. Отклоняют маятник, не допуская бокового смещения опоры, на соответствующий угол (6° – для маятника типа Кенига, 12° – для маятника типа Персоза) и останавливают его посредством ограничителя хода. Освобождают маятник и одновременно нажимают на кнопку СБРОС. Опускают кнопку тросика, при этом маятник начинает совершать свободные затухающие колебания, а счетчик отсчитывает количество колебаний маятника. Через некоторое время отсчет колебаний прекращается. Фиксируют величину числа колебаний. Ручкой опускают стол, открывают дверцу, передвигают контрольную пластину на новое место и проводят еще два аналогичных испытания.

Фиксируют результаты испытаний и вычисляют среднее арифметическое значение числа колебаний маятника на контрольной пластине. Для маятника типа Кенига оно составляет 1,4 с; для маятника типа Персоза – 1,0 с. Полученное значение времени уменьшения амплитуды колебания на контрольной стеклянной пластине в заданном диапазоне углов отклонений маятника должно лежать в пределах 250 ± 10 – для маятника типа Кенига, не менее 420 – для маятника типа Персоза.

Заменяют контрольную пластину испытуемым образцом и определяют время затухания аналогичным образом. Полученное время затухания является характеристикой твердости лакокрасочного покрытия.

Для вычисления относительной твердости лакокрасочного покрытия составляют отношение времени затухания колебаний маятника на испытуемом образце к времени затухания колебаний маятника на стеклянной контрольной пластине, аналогичной той, на которую было нанесено лакокрасочное покрытие.

Результатом определений является относительная твердость покрытия, которая рассчитывается по формуле

$$K = \frac{t_1}{t} = \frac{Tn_1}{Tn} = \frac{n_1}{n},$$

где K – относительная твердость покрытия; t_1 – время затухания колебаний маятника на испытуемом образце, с; t – время затухания колебаний маятника на контрольной пластине, с; T – период коле-

баний маятника; n_1 – число колебаний маятника на испытуемом образце; n – число колебаний маятника на контрольной пластине.

Определение прочности лакокрасочных покрытий при ударе. Метод определения прочности пленок при ударе основан на мгновенной деформации металлической пластины с лакокрасочным покрытием при свободном падении груза на образец и реализуется с помощью прибора «Удар-тестер» (аналог прибора У2М), который предназначен для контроля ударной прочности полимерных, порошковых и лакокрасочных покрытий в соответствии со стандартом ISO 6272 или по ГОСТ 4765-73 (рис. 14.3).

В соответствии со стандартом масса ударника в сборе составляет 1 кг, диаметр шарика равен 20 мм, диаметр отверстия ответной шайбы – 27 мм (ISO 6272), либо диаметр шарика – 8 мм, диаметр ответной шайбы – 15 мм (ГОСТ 4765-73).

Направляющая труба имеет направляющую прорезь для свободного перемещения ударника внутри нее. На направляющей трубе нанесена градуировка высоты нанесения удара (до 1000 мм) и установлен фиксатор высоты положения ударника.

Для выбора и ограничения глубины проникновения удара на направляющей трубе устанавливаются ограничители в виде набора шайб различной высоты, позволяющие регулировать глубину проникновения удара от 2 до 10 мм. Станина прибора выставляется в горизонтальное положение.

При сборке прибора необходимо установить ровную образцовую пластину без покрытия на ответную шайбу, опустить трубу на образцовую пластину так, чтобы нулевая риска линейки градуировки высоты нанесения удара находилась точно

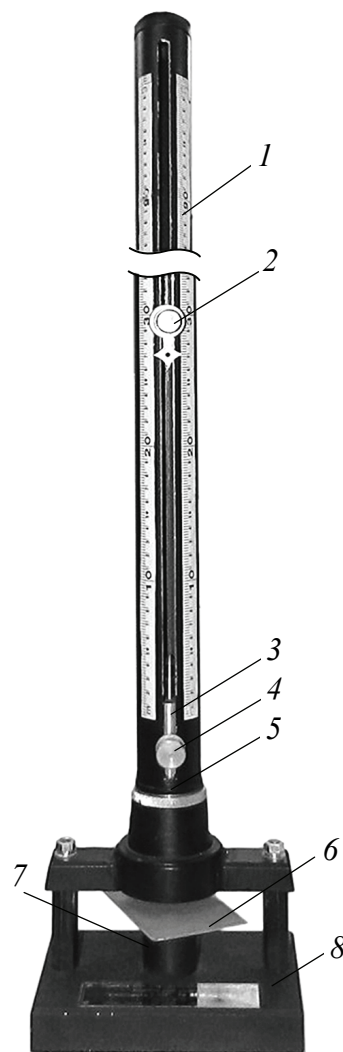


Рис. 14.3. Прибор «Удар-тестер»:

- 1 – направляющая труба;
- 2 – фиксатор; 3 – ударник;
- 4 – ручка ударника;
- 5 – ограничитель глубины удара;
- 6 – образец с покрытием;
- 7 – ответная шайба;
- 8 – станина

на уровне верхней плоскости блока крепления ручки ударника, и зафиксировать положение направляющей трубы. При этом шарик ударника будет лежать на образцовой пластине. После этого образцовую пластину удаляют из прибора.

Для проведения испытаний устанавливают пластину с покрытием на ответную шайбу на станине прибора, приподняв ударник. Ограничители проникновения ударника на направляющей трубе устанавливают под ручку ударника, руководствуясь требованиями ГОСТ или ISO по глубине проникновения ударника (по ГОСТ – 2 мм). Поднимают ударник на требуемую высоту, фиксируют его в этом положении и отпускают.

Испытания необходимо начинать с массы ударника в 1 кг и с небольшой высоты нанесения удара. Далее следует постепенно увеличивать высоту нанесения удара до тех пор, пока не произойдет разрушения покрытия. К нарушениям покрытия при ударе относятся: разрыв, трещины, отслоение.

Расстояние между точками на поверхности пластины, по которым наносится удар, не должно быть менее 40 мм.

Определение адгезии лакокрасочных покрытий. Адгезия лакокрасочных покрытий к подложке может быть определена методами отрыва, решетчатого надреза и решетчатого надреза с обратным ударом (ГОСТ 15140-78).

Определение адгезии лакокрасочных покрытий методом отрыва. Производится в соответствии с ГОСТ 15140-78, ISO 4624 с помощью прибора «Адгезиметр ОР» (рис. 14.4). В основу работы данного прибора положен принцип приложения к приклеенному к покрытию грибку определенного усилия отрыва. Усилие отрыва создается вращением ручки и взводом пружинного механизма адгезиметра, величина которого считывается по положению стрелки индикатора относительно шкалы.

Перед проведением испытаний необходимо надежно приклеить грибок, входящий в комплект прибора, к исследуемому покрытию с помощью клея с высокой адгезией. Склеиваемые поверхности предварительно слегка зачистить наждачной бумагой и обезжирить.

С помощью балеринки из комплекта прибора вырезают вокруг грибка участок контроля диаметром 14 мм, полностью отпускают захватный механизм (стрелка индикатора должна занять нижнее положение в зоне ее движения), устанавливают на грибок

упорную насадку из комплекта и осуществляют захват грибка захватным механизмом. Производят установку нуля адгезиметра, для чего плавным вращением поворотного механизма выполняют взвод пружины до момента, когда на винте возникнет минимальная нагрузка отрыва, что соответствует окончанию холостого хода винта и пружины. Если при этом стрелка оказалась не в нуле шкалы, отворачивают фиксирующий стрелку винт, устанавливая стрелку на нуль шкалы и заворачивают винт.

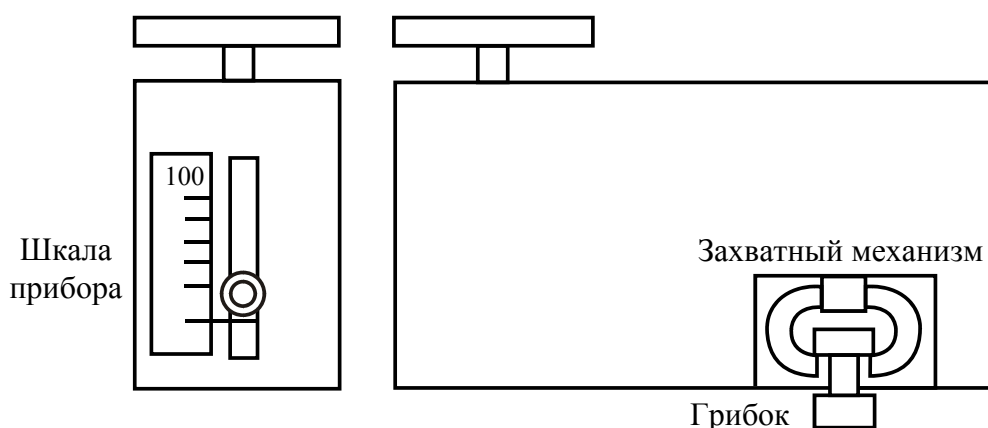


Рис. 14.4. Прибор «Адгезиметр ОР»

Плавно, равномерным вращением диска поворотного механизма взведения пружины взводят пружину прибора. При этом стрелка прибора будет указывать усилие отрыва, приложенное к грибку. Когда покрытие оторвется, фиксируют показание усилия отрыва по шкале прибора.

Определение адгезии лакокрасочных покрытий методом решетчатого надреза. Производится в соответствии с ГОСТ 15140-78 или ISO 2409 с помощью прибора «Адгезиметр РН» и липкой ленты типа «скотч» (рис. 14.5). Метод позволяет оценить адгезию покрытия при прорезании его насквозь до подложки, а также устойчивость к расслаиванию многослойных покрытий.

Прибор комплектуется фрезами с расстоянием между режущими кромками 1 и 2 мм, которые используются попеременно в зависимости от толщины покрытия и мягкости подложки.

Для определения адгезии методом решетчатого надреза с помощью прибора «Адгезиметр РН» производят надрез до поверхности подложки, повторяют надрез под углом 90° к первому надрезу так, чтобы образовался решетчатый рисунок.

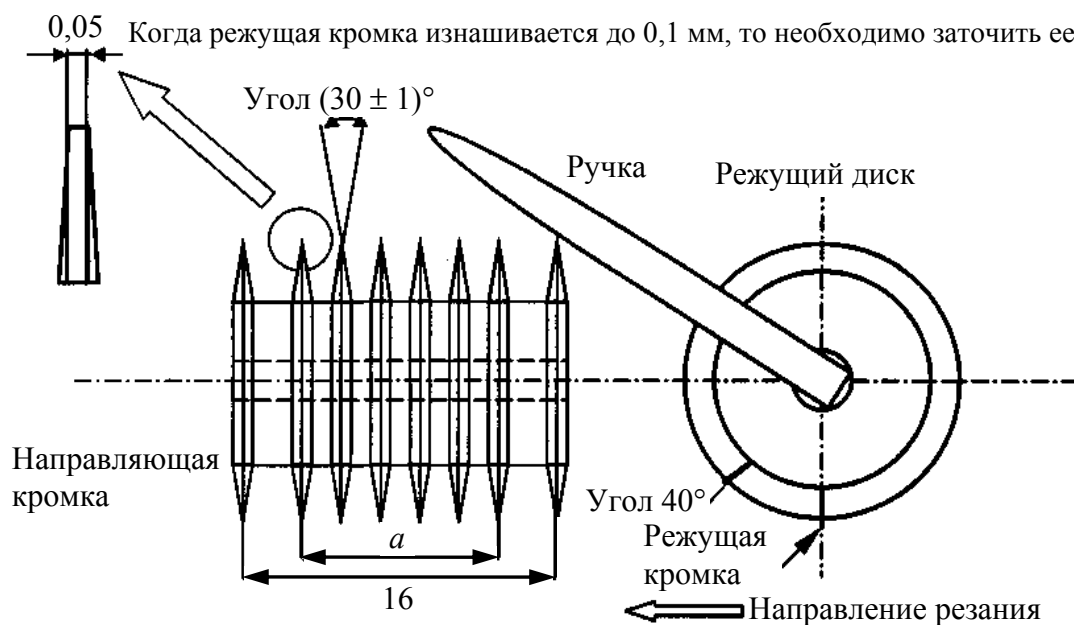


Рис. 14.5. Прибор «Адгезиметр РН»

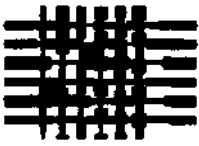

Очищают поверхность мягкой щеткой вдоль обеих диагоналей решетчатого рисунка и приклеивают липкую ленту типа «скотч» на решетку надрезов, исключая появление воздушных пузырьков. Через 5 мин ленту отрывают за свободный конец и оценивают результаты в соответствии с табл. 14.3.

Таблица 14.3

Оценка результатов испытаний

Классификация, балл	Описание	Внешний вид поверхности
0	Края надрезов совершенно гладкие, ни один из квадратов решетки не отделяется	
1	Отделение мелких чешуек покрытия на пересечении надрезов. Площадь отслаивания около 5% площади зоны решетчатых надрезов	
2	Покрытие отслаивается вдоль краев и/или на пересечении надрезов. Площадь отслаивания превышает 5%, но не более чем 15% площади зоны решетчатых надрезов	

Окончание табл. 14.3

Классификация, балл	Описание	Внешний вид поверхности
3	Покрытие отслаивается вдоль краев надрезов частично и/или оно отделяется частично либо полностью на различных частях квадратов. Площадь отслаиваний не более 35% площади зоны решетчатых надрезов	
4	Покрытие отслаивается вдоль краев надрезов широкими полосами и/или некоторые квадраты отделяются частично либо полностью. Площадь отслаиваний превышает 35%, но не более 65% площади зоны решетчатых надрезов	
5	Любая степень отслаивания, которую нельзя классифицировать по 4-му баллу	

Данный метод не рекомендуется для текстурированных покрытий и покрытий общей толщиной более 200 мкм.

Определение адгезии лакокрасочных покрытий методом решетчатого надреза с обратным ударом. Сущность метода заключается в нанесении на готовое покрытие решетчатых надрезов с помощью прибора «Адгезиметр РН» и визуальной оценки состояния решетки покрытия после ударного воздействия, оказываемого на обратную сторону пластины в месте нанесения решетки, с помощью прибора «Удар-тестер» (У2М). Метод предназначен для определения адгезии высокоэластичных покрытий.

Решетчатые надрезы на образцы испытуемых покрытий наносят в соответствии с методами ISO 2409 и ГОСТ 15140-78. Образец с покрытием помещают в прибор покрытием вниз и таким образом, чтобы участок с решетчатым надрезом был расположен под ударником. Затем производят ударное воздействие на образец.

Первоначально ударное воздействие осуществляют грузом массой 1 кг с высоты 50 см. При отслаивании квадратов решетки высоту подъема груза уменьшают и вновь производят ударное воздействие. Испытания продолжают до установления высоты, при которой ударное воздействие не вызывает отслаивания квадратов решетки.

Определение эластичности лакокрасочных покрытий при изгибе. Определение ведется с помощью прибора, состоящего из стойки с креплением и набора цилиндров различного диаметра (ГОСТ 6806-73, ISO 1519).

Для выполнения определения образец с испытываемым покрытием медленно гнется вокруг испытательных цилиндров, начиная с больших диаметров, на угол 180° . На одном из диаметров цилиндров покрытие либо трескается, либо рвется, либо отслаивается. В этом случае считают, что покрытие имеет эластичность предыдущего диаметра испытательного цилиндра прибора, на котором оно не разрушается. Отсчет ведется в радиусах изгиба (мм).

ЛИТЕРАТУРА

.....
.....
.....

1. Акриловые олигомеры и материалы на их основе / А. А. Берлин [и др.]. – М.: Химия, 1983. – 354 с.
2. Артамонов, Г. Л. Силиконовые смолы и модификаторы для индустриальных лакокрасочных модификаторов / Г. Л. Артамонов // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2009. – № 1–2. – С. 32–34.
3. Аскадский, А. А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев. – М.: Химия, 1983. – 248 с.
4. Аскадский, А. А. Структура и свойства теплостойких полимеров / А. А. Аскадский. – М.: Химия, 1981. – 320 с.
5. Асланов, Т. А. Эпоксидиановые композиции на основе смолы марки ЭД-20, содержащие диэфиродисульфимидные фрагменты и их эпоксипроизводные / Т. А. Асланов, У. М. Мамедли, А. М. Гулиев // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, вып. 2. – С. 347–348.
6. Байдер, Э. Я. Свойства покрытий на основе порошковых полимеров / Э. Я. Байдер, А. Д. Яковлев. – Л.: ЛДНТП, 1976. – 24 с.
7. Белый, В. А. Полимерные покрытия / В. А. Белый, В. А. Довгяло, О. Р. Юркевич. – Минск: Наука и техника, 1976. – 416 с.
8. Берлин, А. А. Основы адгезии полимеров / А. А. Берлин, В. Е. Басин. – М.: Химия, 1974. – 392 с.
9. Берлин, А. А. Полиэфиракрилаты / А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев. – М.: Наука, 1967. – 372 с.
10. Благонравова, А. А. Лаковые эпоксидные смолы / А. А. Благонравова, А. И. Непомнящий. – М.: Химия, 1970. – 248 с.
11. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Т. Брок, М. Гротэклаус, П. Мишке. – М.: Пэинт-Медиа, 2007. – 548 с.
12. Ван Клевелен, Д. В. Свойства и химическое строение полимеров / Д. В. Ван Клевелен. – М.: Химия, 1976. – 414 с.
13. Верховланцева, В. В. Водные краски на основе синтетических полимеров / В. В. Верховланцева. – М.: Химия, 1968. – 200 с.
14. Виноградова, С. В. Поликонденсационные процессы и полимеры / С. В. Виноградова, В. А. Васнев. – СПб.: Наука, 2000. – 624 с.

15. Витуки, Г. Л. Применение силиконов в лакокрасочных материалах / Г. Л. Витуки // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. – № 8. – С. 33–36.

16. Даннинг, У. В. Физика и химия твердого состояния органических соединений / У. В. Даннинг. – М.: Мир, 1967. – 361 с.

17. Добровинский, Л. А. Производство алкидных лаков. Настоящее и будущее / Л. А. Добровинский, И. В. Руцкий // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2005. – № 5. – С. 3–4.

18. Дринберг, С. А. Растворители для лакокрасочных материалов / С. А. Дринберг, Э. Ф. Ицко. – 3-е изд. – СПб.: Химиздат, 2003. – 216 с.

19. Иржак, В. И. Структурные аспекты формирования сетчатых полимеров при отверждении олигомерных систем / В. И. Иржак, С. М. Межиковский // Успехи химии. – 2009. – Т. 78, № 2. – С. 176–206.

20. Иржак, В. И. Кинетика образования сверхразветвленных полимеров / В. И. Иржак // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 12. – С. 1153–1178.

21. Иржак, В. И. Кинетика отверждения олигомеров / В. И. Иржак, С. М. Межиковский // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 1. – С. 78–103.

22. Иржак, В. И. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства / В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопан. – М.: Наука, 1979. – 248 с.

23. Канинский, П. С. Бутиловые эфиры жирных кислот – перспективные модификаторы алкидных смол / П. С. Канинский // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2001. – № 4. – С. 30–33.

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

25. Королев, Г. В. Сетчатые полиакрилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства / Г. В. Королев, М. М. Могилевич, И. В. Голиков. – М.: Наука, 1995. – 275 с.

26. Королев, Г. В. Трехмерная радикальная полимеризация. Сетчатые и гиперразветвленные полимеры / Г. В. Королев, М. М. Могилевич. – СПб.: Химия, 2006. – 343 с.

27. Кулезнев, В. Н. Смеси полимеров / В. Н. Кулезнев. – М.: Химия, 1980. – 303 с.

28. Крутько, Э. Т. Теоретические основы технологии производства органических веществ / Э. Т. Крутько, Н. Р. Прокопчук. – Минск: БГТУ, 2007. – 433 с.
29. Крутько, Э. Т. Химия и технология лакокрасочных материалов и покрытий / Э. Т. Крутько, Н. Р. Прокопчук. – Минск: БГТУ, 2004. – 312 с.
30. Михайлин, Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю. А. Михайлин. – СПб.: Профессия, 2006. – 623 с.
31. Мухамедгалиев, Б. А. Технология синтеза полимерных модификаторов для лакокрасочных материалов / Б. А. Мухамедгалиев // Химическая промышленность. – 2005. – № 3. – С. 41–43.
32. Мюллер, Б. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур / Б. Мюллер, У. Пот. – М.: Пейнт-Медиа, 2007. – 234 с.
33. Полиимиды. Синтез, свойства, применение / Э. Т. Крутько [и др.]; под общ. ред. Н. Р. Прокопчука. – Минск: БГТУ, 2002. – 303 с.
34. Пот, У. Полиэфирные и алкидные смолы / У. Пот. – М.: Пейнт-Медиа, 2009. – 232 с.
35. Прокопчук, Н. Р. Химия и технология пленкообразующих веществ / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько. – Минск: БГТУ, 2004. – 402 с.
36. Соломон, Д. Г. Химия органических пленкообразователей / Д. Г. Соломон. – М.: Химия, 1971. – 320 с.
37. Сорокин, М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ / М. Ф. Сорокин, Л. Д. Шодэ, З. А. Кочнова. – М.: Химия, 1981. – 448 с.
38. Сухарева, Л. А. Полиэфирные покрытия / Л. А. Сухарева. – М.: Химия, 1987. – 190 с.
39. Хозин, В. Г. Усиление эпоксидных полимеров / В. Г. Хозин. – Казань: ПИК «Дом печати», 2004. – 170 с.
40. Хозин, В. Г. Олигомерная предыстория структурообразования эпоксидных полимеров / В. Г. Хозин. – Черноголовка: Ин-т проблем хим. физики, 2005. – 205 с.
41. Яковлев, А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий / А. Д. Яковлев. – 3-е изд. – СПб.: Химиздат, 2008. – 445 с.
42. Якубович, С. В. Методы исследования физико-химических свойств порошковых красок / С. В. Якубович, Ф. М. Смехов, Т. А. Амфитеатрова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1974. – № 5. – С. 41–45.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Глава 1. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ.....	4
1.1. Основные направления производства и потребления лакокрасочных материалов	4
1.2. Синтез высокомолекулярных соединений.....	11
1.2.1. Реакции поликонденсации.....	11
1.2.2. Реакции полимеризации	13
1.2.3. Синтез сополимеров.....	23
1.2.4. Химическая модификация полимеров	26
1.2.5. Влияние растворителей на процессы пленкообра- зования и эксплуатационные свойства покрытий.....	34
Глава 2. РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА.....	37
2.1. Химическое строение и классификация масел	38
2.2. Формирование покрытий на основе высыхающих масел	43
2.2.1. Системы с изолированными двойными связями	44
2.2.2. Системы с сопряженными двойными связями.....	48
2.2.3. Катализаторы процесса аутоокисления высыхаю- щих масел (сиккативы)	48
2.3. Химические основы процессов переработки и моди- фицирования растительных масел.....	52
2.3.1. Изомеризация масел.....	52
2.3.2. Дегидратация масел	54
2.3.3. Полимеризация масел	55
2.3.4. Поликонденсация масел	58
2.3.5. Оксидирование масел.....	58
2.3.6. Эпоксидирование масел.....	60
2.3.7. Малеинизация масел	61
2.4. Модифицированные олигомерами масляные лаки.....	63

Глава 3. СЛОЖНЫЕ ОЛИГОЭФИРЫ	66
3.1. Поли- и олигоэфирные пленкообразователи.....	66
3.2. Немодифицированные насыщенные олигоэфиры	71
3.3. Модифицированные насыщенные олигоэфиры.....	72
3.3.1. Модифицированные органорастворимые алкид- ные олигомеры	73
3.3.1.1. Сложные насыщенные олигоэфиры, моди- фицированные растительными маслами и их жирными кислотами	74
3.3.1.2. Олигоэфиры, модифицированные синтети- ческими жирными кислотами с линейной и α -раз- ветвленной цепью.....	79
3.3.2. Водоразбавляемые олигоэфиры.....	90
3.4. Влияние химического состава компонентов на процесс получения алкидных смол	92
3.5. Влияние молекулярной массы алкидных смол на про- цесс пленкообразования	104
Глава 4. ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ МАСЕЛ И АЛКИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ВИНИЛОВЫМИ И АКРИЛОВЫМИ СМОЛАМИ	107
4.1. Модифицированные композиции, полученные смеше- нием смол	108
4.2. Модифицированные композиции, полученные в резуль- тате химического взаимодействия смол	110
4.2.1. Модификация сополимеризацией по двойным свя- зям жирных кислот.....	110
4.2.2. Модификация химическим взаимодействием по функциональным группам.....	115
Глава 5. ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ.....	121
5.1. Композиции на основе ненасыщенных олигоэфиров с высокой вязкостью	122
5.2. Полимерный пленкообразователь	123
5.3. Полимеризующийся растворитель	128
5.4. Иницирующие системы	129
5.5. Стабилизация полиэфирных растворов	130

5.6. Ингибирование отверждения кислородом воздуха	132
5.7. Композиции на основе ненасыщенных полиэфиров с низкой вязкостью.....	135
Глава 6. ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ И ИХ ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ.....	138
6.1. Синтез эпоксидных смол	138
6.2. Реакции пленкообразования эпоксидных лакокрасоч- ных систем.....	145
6.2.1. Самоконденсация эпоксидных смол	146
6.2.2. Взаимодействие эпоксидных смол с аминами	149
6.2.3. Этерификация эпоксидных смол	154
6.2.4. Взаимодействие эпоксидных смол с отвердите- лями по тиольным, метилольным, гидроксильным и фе- нольным группам.....	162
6.3. Циклоалифатические эпоксидные олигомеры	164
6.4. Алифатические эпоксидные олигомеры	166
6.5. Эпоксидированные новолачные олигомеры	167
6.6. Лакокрасочные материалы на основе эпоксидных оли- гомеров	168
Глава 7. ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ СМОЛЫ И ИХ ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ.....	174
7.1. Реакции изоцианатной группы	174
7.2. Пленкообразующие вещества с уретановыми фрагмен- тами в цепях макромолекул	181
7.3. Однокомпонентные системы	186
7.4. Двухкомпонентные системы.....	186
7.5. Способы модификации уретансодержащих смол.....	190
7.6. Химическая модификация пленкообразующих изо- цианатов	192
Глава 8. МОДИФИЦИРОВАННЫЕ АМИДО-, АМИНО- И ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ.....	194
8.1. Амидо- и аминокформальдегидные смолы	197
8.1.1. Амидоформальдегидные смолы	197
8.1.2. Основные закономерности синтеза карбамидофор- мальдегидных олигомеров	200

8.1.3. Модифицированные карбаминоформальдегидные смолы	204
8.1.4. Модифицированные меламиноформальдегидные смолы	207
8.2. Модифицирующие компоненты меламиноформальдегидных смол	215
8.2.1. Алкидные смолы	215
8.2.2. Насыщенные полиэферы	218
8.2.3. Акриловые смолы	218
8.2.4. Имидосодержащие олигомеры	220
8.3. Фенолоформальдегидные смолы	226
8.3.1. Поликонденсация фенола с формальдегидом при кислотном катализе. Новолаци	229
8.3.2. Поликонденсация фенола с формальдегидом при основном катализе. Резолы	232
8.4. Модифицированные фенолоформальдегидные олигомеры	239
Глава 9. ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ, АКРИЛОВЫЕ И ВИНИЛОВЫЕ СМОЛЫ	243
9.1. Производные целлюлозы	243
9.1.1. Нитрат целлюлозы	244
9.1.2. Органические сложные эфиры целлюлозы	245
9.1.3. Органические простые эфиры целлюлозы	246
9.2. Акриловые полимеры и сополимеры	246
9.3. Виниловые полимеры и сополимеры	255
Глава 10. ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ АКРИЛОВЫХ СМОЛ	266
10.1. Способы модификации акриловых смол	268
10.2. Химические реакции отверждения термореактивных акриловых смол	271
Глава 11. ВОДНЫЕ ДИСПЕРСИИ ПОЛИМЕРОВ. ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ	292
11.1. Водные дисперсии полимеров	293
11.2. Водорастворимые полимерные системы	301

11.2.1. Водорастворимые виниловые и акриловые смолы	302
11.2.2. Водорастворимые растительные масла, полиэфирсы и алкидные смолы	308
Глава 12. МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КАУЧУКИ И КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ	313
12.1. Натуральный и синтетические каучуки	313
12.2. Углеводородные синтетические каучуки	317
12.3. Синтетические эластомеры с гетероатомами в основной цепи.....	318
12.4. Получение и химическая модификация неорганических и элементоорганических пленкообразующих	324
Глава 13. НОВЕЙШИЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ...	328
13.1. Синтез ароматических полиимидов	328
13.2. Модификация ароматических полиимидов.....	335
13.2.1. Модификация поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида триаминами трифенилметанового ряда ...	335
13.2.2. Модификация поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида металлосодержащими соединениями	345
13.2.3. Модификация пленкообразующих полиимидов полимерными и олигомерными веществами.....	349
13.3. Растворимые пленкообразующие блоксополиимиды	350
Глава 14. СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ.....	355
14.1. Свойства пленкообразующих веществ	355
14.2. Методы исследования лакокрасочных покрытий.....	358
ЛИТЕРАТУРА.....	373

Учебное издание

Прокопчук Николай Романович

Крутько Эльвира Тихоновна

Глоба Анастасия Ивановна

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Учебное пособие

Редактор *Е. С. Ватеичкина*

Компьютерная верстка *О. Ю. Шантарович*

Корректор *Е. С. Ватеичкина*

Подписано в печать 06.12.2012. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 22,1. Уч.-изд. л. 22,0.

Тираж 150 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.

ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.

Переплетно-брошюровочные процессы произведены
в ОАО «Полиграфкомбинат им. Я. Коласа».

Ул. Корженевского, 20, 220024, г. Минск. Заказ .