

Предисловие

Можно ли в первой декаде XXI века написать что-нибудь новое о полиэфирах и алкидных смолах, используемых в качестве пленкообразователей? О смолах, которые уже давно относятся к самому разнообразному и важному классу веществ в лакокрасочной отрасли и о которых так много написано? Если за время профессиональной деятельности было разработано и исследовано множество подобных пленкообразователей, на основе которых длительное время выпускали продукты промышленного назначения, то на поставленный выше вопрос следует обязательно ответить. Казалось бы, с одной стороны, необходимо обобщить весь накопленный опыт и представить его в письменном виде. Но полиэфир и алкидные смолы относятся к давно известному классу пленкообразователей для ЛКМ и поэтому логично предположение, что никаких новых работ или знаний в этой области быть не может. Но это далеко не так.

Кроме того, друзья и коллеги настояли на письменном представлении накопленных данных. Однако последним, решающим фактором стало утверждение, которое все еще встречается в последних публикациях (см. список литературы, Универсальная литература 3), что степень завершенности реакции (точка гелеобразования) для разветвленных полиэфиров, а также алкидных смол, находится между значениями по Карозерсу [26] и Флори [32]. Так как оба определения сильно отличаются друг от друга, продолжают считать, что оптимальные полиэфир и алкидные смолы разрабатывают и производят исключительно эмпирическими методами. В связи с этим важно иметь ясное представление о том, что все результаты, полученные эмпирическим путем, основаны на химических закономерностях.

Поэтому в главе 3 проанализированы результаты работы выдающихся ученых в области полимеров. В этой главе не только представлено уравнение, по которому можно определить молярную массу, молекулярно-массовое распределение и степень завершенности, но и изложены теоретические основы получения полиэфиров и алкидных смол и методы расчета оптимальных рецептур. Работа была направлена на обоснование соотношений между химической структурой и реакционной способностью. Разработанная методика составлена для всех типов (полиэфиров в самом широком смысле слова). Поэтому ее следует оценивать независимо от индивидуальных свойств различных структурных звеньев полиэфиров.

В главе 4 рассматривается влияние структурных звеньев на свойства различных пленкообразователей. В этой же главе описываются состав, производство, свойства и основные области применения пленкообразователей на основе полиэфиров (в самом широком смысле слова). Большое внимание уделяется таким видам пленкообразователей, которые с первого взгляда не отнесли бы к полиэфирам. Наряду с первичной классификацией веществ с точки зрения химической структуры, в качестве второго принципа выбирают технический параметр.

Для того, чтобы установить взаимосвязь между химической структурой и реакционной способностью большинства пленкообразователей, были разработаны приблизительные стартовые рецептуры, представленные в виде таблицы с указанием характеристик, рассчитанных по указанным методам. Для сохранения конфиденциальности в качестве примеров нельзя было использовать пленкообразователи, производимые фирмами в промышленных масштабах. Поэтому

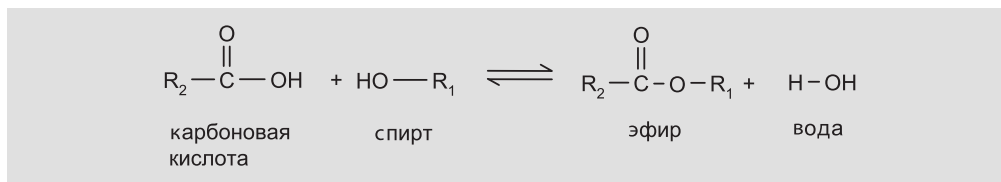


Рис. 3.2. Краткая схема реакций этерификации и омыления

каждого в отдельности). На распад также влияют концентрация реакционно-способных групп и температура.

В общей сложности, равновесие устанавливается благодаря тому, что сложные эфиры, сформировавшиеся при распаде орто-структуры, также способны поляризоваться с образованием новой орто-структуры и выделением воды. Такое направление реакции называют омылением.

Общая схема протекания реакции подтверждается при радиоактивной «метке» атомов кислорода спирта и карбоновой кислоты до проведения реакции этерификации. «Меченый» атом кислорода спирта после протекания реакции этерификации можно обнаружить только в сложном эфире, в то время как «меченый» атом кислорода карбоновой кислоты оказывается как в сложном эфире, так и в воде, т.к. обе гидроксильные группы орто-структуры полностью равноправны [19].

На рис. 3.2 представлена краткая схема равновесных реакций этерификации и омыления.

Равновесное состояние химической реакции сохраняется в соответствии с законом действующих масс [20] (см. рис. ниже).

Это означает, что для получения максимального количества сложного эфира необходимо сместить равновесие в сторону продукта. Обычно этого добиваются путем отгонки образовавшейся воды. При производстве полиэфиров традиционными способами применяют метод перегонки, при котором происходит так называемое осушение.

$$\begin{array}{l}
 V_{\text{прямая}} = k' \cdot c_{\text{ОН}} \cdot c_{\text{COOH}} \\
 V_{\text{обратная}} = k'' \cdot c_{\text{сл.эфир}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \\
 \text{В равновесии:} \\
 V_{\text{прямая}} = V_{\text{обратная}} \\
 \frac{k''}{k'} = k_{\text{C}} = \frac{c_{\text{сл.эфир}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{ОН}} \cdot c_{\text{COOH}}}
 \end{array}$$

кул сложного полиэфира существует не только равновесие между сложным эфиром, водой и спиртом, карбоновой кислотой. Более того, существуют различные виды равновесия между молекулами сложного полиэфира различной величины, которые способны реагировать друг с другом не только в результате этерификации, но также в результате переэтерификации.

Разнообразие рассматриваемых здесь сложных полиэфиров, исследуемых в соответствии с разными программами, подтверждает четкую тенденцию к образованию молекул со средней молекулярной массой. Такая тенденция в первую очередь зависит от функциональности использованных реагентов, а во вторую очередь – от реакционной способности функциональных групп. Конечно, ожидаемая средняя молекулярная масса играет решающую роль. А условия реакции для получения названных полиэфиров имеют, как ни удивительно, второстепенное значение.

Если считается трудным определить молекулярную массу, молекулярно-массовое распределение или точку гелеобразования разветвленных сложных полиэфиров, то выполнить соответствующие вычисления для алкидных смол с учетом влияния монокарбоновых кислот, принимающих участие в построении молекул, оказывается еще более сложным.

В связи с этим Паттон [39] в первую очередь ссылается на уравнение Карозерса (5) и расширяет его для нескольких молей монокарбоновой кислоты (n_3). Преобразовав уравнение Карозерса в рамках идеи Флори, Паттон вводит величину коррекции, которую он вывел на основе обширных экспериментальных данных, полученных при синтезах разнообразных алкидных смол. Он определил, что соотношение числа молей всех компонентов (полиолы, поликарбоновые и монокарбоновые кислоты) к количеству всех карбоксильных групп реагентов должно составлять от 1,000 до 1,005, чтобы получить алкидные смолы, которые и при повышенной степени конденсации не превращаются в гель. Он называет эту величину алкидной константой ($K_{\text{Паттон}}$) (9).

В настоящее время эта алкидная константа является основой большинства встречающихся в литературе методов составления расчетов алкидных смол и все еще используется многими разработчиками и производителями. Поскольку уравнение, в конечном счете, применимо для случая стехиометрического соотношения, методы расчета рецептур различных алкидных смол носят достаточно ограниченный характер, прежде всего, при расчете рецептур низкомолекулярных смол с высоким гидроксильным числом, которые находят применение в промышленности.

$$K_{\text{Паттон}} = \frac{n_1 + n_2 + n_3}{n_2 F_2 + n_3} \quad (9)$$

Паттон перечислил ограничения и дополнения к своему уравнению. Сандерленд [36] пытался откорректировать его уравнение. Дик [29] составил хороший обзор, в котором сравнивает уравнения Карозерса и Флори с уравнениями Паттона и Сандерленда.

Таблица 4.3.
Состав твердой полиэфирной смолы

n	Структурный компонент	M	n • M = m	% по массе
0,50	Пентаэритрит	136	68,00	321,4
1,00	Ангидрид фталевой кислоты	148	148,00	699,5
	Всего		216,00	1020,9
0,25	Вода	18	4,43	20,9
Выход (К.Ч. = 200)			211,57	1000,0
$\delta_{\text{ОН}} = 0,7541$ моль				
$\delta_{\text{соон}} = 0,7541$ моль				
Полиэфирная константа	K'_M	1,2541		
Среднечисловая молекулярная масса, г/моль	M_n	833		
Количество структурных элементов	q'	3,9		
Кислотное число, мг КОН/г	К.Ч.	200		
Гидроксильное число, мг КОН/г	Г.Ч.	200		

мягчения от 75 до 85 °С (по Кофлеру), область размягчения сложных эфиров глицерина составляет от 65 до 75 °С. Их используют в качестве связующих в покрывных ЛКМ и в органосодержащих тинктурах. В комбинации со сложными эфирами целлюлозы они применялись для улучшения блеска и повышения содержания твердого вещества ЛКМ. Благодаря высокому кислотному числу, после предварительной нейтрализации их можно использовать в водоразбавляемых системах и при этом они составляют основу водорастворимых чернил. В табл. 4.3 [66] представлен состав твердой полиэфирной смолы.

Торговые марки:

Phthalopal PP (BASF, [61]), Rokrapol 7160 (Kraumer, [65])

4.2.4 Сегменты полиэфиров

4.2.4.1 Использование насыщенных полиэфиров для получения полиуретановых эластомеров

Полиуретановые эластомеры состоят из твердых сегментов полиизоцианата и различных, преимущественно мягких линейных сегментов. В качестве последних используют простые и сложные полиэфиры, полисилоксаны и полиакрилаты с концевыми группами. Полиэфирами могут быть поликарбонаты (см. гл. 4.5.1) и поликапролактоны (см. гл. 4.5.2), а также «нормальные» сложные полиэфиры на основе дикарбоновых кислот и диолов. Широкий выбор структурных звеньев для таких полиэфиров предоставляет возможность выбирать вид мягкого сегмента в широком диапазоне. Использование аромати-

Торговые марки [58]:

Crylcoat 327 (Cytec Surface Specialties-(UCB) [87]), Uralac P 2450 (DSM [63])

Более устойчивые свойства при отверждении показывают порошковые ЛКМ с альтернативными компонентами для сшивки карбоксилсодержащих полиэфиров.

В первую очередь следует назвать триглицидилизоцианурат (ТГИЦ/TGIC, структурная формула на рис. 4.12). Доступный для переработки триглицидилизоцианурат [88] имеет эквивалентную эпоксидную массу 100–108 г/моль и благоприятный интервал температур плавления: 88–98 °С. Он намного более реакционно-способный, чем ароматические эпоксидные смолы.

Сложные полиэфиры, пригодные для сшивки триглицидилизоциануратом, в большинстве случаев имеют относительно низкое кислотное число (25–50 мг КОН/г), однако проявляют тенденцию к повышению средней молекулярной массы (2000–4000 г/моль). Метод присоединения ангидрида используют редко, преимущественно их получают из терефталевой и изофталевой кислот в результате неполной этерификации и прекращения реакции конденсации при повышенном кислотном числе. Некоторые из таких полиэфиров, представленных в продаже, называют также особым классом связующих, не содержащих тримеллитового ангидрида. Сложные полиэфиры и триглицидилизоцианурат чаще всего комбинируют в стехиометрическом количественном отношении. Для отдельных полиэфиров с кислотным числом 35 мг КОН/г (эквивалентная масса COOH тогда равна 1603 г/моль) соотношение компонентов составляет примерно 93:7 с ТГИЦ. При выборе полиэфира с более высоким кислотным числом и использовании большего количества триглицидилизоцианурата, понижается температура стеклования. В целом температура стеклования полиэфиров для проведения сшивки должна быть выше (более 60 °С), чем у полиэфиров, сшиваемых эпоксидными смолами.

Образец, представленный в табл. 4.11 [89], представляет собой карбоксилсодержащий полиэфир для отверждения ТГИЦ. Он состоит из терефталевой кислоты, небольшого количества адипиновой кислоты, неопентилгликоля и изофталевой кислоты. Полиэфир получают в две стадии: сначала проводят конденсацию терефталевой и адипиновой кислот с неопентингликолем до образования гидроксилсодержащего полиэфира с низким кислотным числом

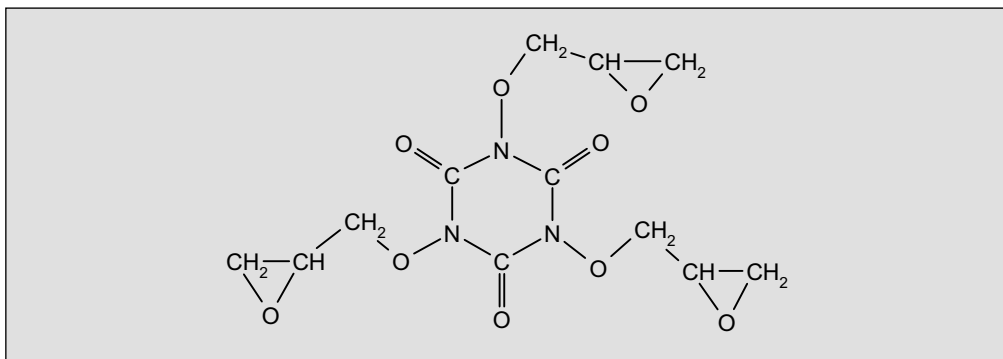


Рисунок 4.12. Триглицидилизоцианурат

Примеры торговых марок продуктов:

Tone Polyol 0200 (UCB [64])

Благодаря реакции полиприсоединения, с раскрытием кольца ε -капролактона, можно провести модифицирование полимеров. Наиболее известным методом является модифицирование гидроксилсодержащих акриловых смол ε -капролактоном, при этом получаются акриловые смолы с боковыми полиэфирными цепями, содержащими открытые ОН-группы [135]. Реакция протекает в растворе уже при 140 °С, и ее можно ускорить, например с помощью органических солей олова (октоат олова). Степень превращения контролируют путем определения нелетучей части (непрореагировавший ε -капролактон относительно летучий). При проведении сравнительных испытаний по модифицированию гидроксилсодержащих акриловых смол различными способами было установлено, что реакция присоединения ε -капролактона с раскрытием кольца протекает значительно быстрее к уже присоединенным ОН-группам акриловой смолы, чем к первоначальным. В зависимости от количества гидроксильных групп исходного продукта и количества ε -капролактона образуются акриловые смолы с более длинными полиэфирными цепями, которые также все еще содержат некоторое количество первоначальных ОН-групп. Поэтому получается исключительно сегментированный полимер. Можно предположить, что гидроксилсодержащие акриловые смолы с относительно высокой твердостью можно модифицировать путем присоединения мягких сегментов полиэфиров и, таким образом, обеспечить получение продукта со специфическими свойствами. При выборе подходящего способа отверждения, например продуктами присоединения алифатических и циклоалифатических полиизоцианатов, можно получить покрытия, которые сочетают высокую твердость с эластичностью. Открытые ОН-группы, которые значительно более реактивны, чем ОН-группы, введенные в связующее через «нормальные» гидроксилалкилакриловые мономеры, также способствуют эффективной сшивке. Повышенную реакционную способность связующих подтверждает также сокращение жизнеспособности двухкомпонентных ЛКМ. Другие связующие с гидроксильными группами (полиэфиры, алкидные, эпоксидные смолы, ПВХ-сополимеры) также могут применяться для присоединения ε -капролактона.

4.5.3 Полиэфиры на основе продуктов присоединения диенов к канифольным кислотам

Смоляные кислоты (абиетиновая и левопимаровая кислоты) содержат сопряженные двойные связи, которые доступны для реакции присоединения диенов. Данная реакция имеет значение при синтезе ангидрида тетрагидрофталевой кислоты, ангидрида эндометилентетрагидрофталевой кислоты, ТСД-дикарбоновой кислоты и водоразбавляемых алкидных смол. Из смоляных кислот предпочитают использовать левопимаровую. Равновесная реакция присоединения по ненасыщенным связям и группам, расположенным в 1,4-положении, приводит к образованию шестичленного кольца с только одной двойной связью. Для реакции желательно использовать тщательно очищенные смоляные кислоты, входящие в состав живичных смол. Главными партнерами по реакции сопряженных ненасыщенных смоляных кислот являются малеиновый ангидрид, а также фумаровая кислота. При температуре выше 150 °С из левопимаровой кислоты и малеинового ангидрида образуется трикарбоновый ангидрид. Для присоединения фумаровой кислоты требуется более высокая температура.

Таблица 4.21.
Тощая алкидная смола на основе ТМП с бензойной кислотой

n = m/M	Структурное звено	M	m	% по массе
1,000	Триметилпропан	134	134,00	340,7
1,000	Ангидрид фталевой кислоты	148	148,00	376,2
0,350	Жирная кислота с высоким содержанием линолевой кислоты	280	98,00	249,1
0,350	Бензойная кислота	122	42,70	108,6
	Всего		422,70	1070,6
17,377	Вода	18	29,34	70,6
	Выход продукта (К.Ч. = 10,0)		393,36	1000,0
Полиэфирная константа	K'_M	1,0701		
Среднечисловая молекулярная масса, г/моль	M_n	5611		
Количество структурных элементов	q'	14,3		
Кислотное число, мг КОН/г	К.Ч.	10,0		
Гидроксильное число, мг КОН/г	Г.Ч.	52,8		
Степень разветвления, моль/кг	ν	0,76		
Замещение	b'	0,76		
Содержание масла, % по массе		26,0		

4.4.2.4 Алкидные смолы для антикоррозионных ЛКМ

Если раньше алкидные смолы на льняном масле использовали в области строительных ЛКМ, то сегодня их главной областью применения являются антикоррозионные материалы. Кроме того, эти смолы используют в производстве печатных красок. Благодаря содержанию 9,12,15-линоленовой кислоты, льняные алкидные смолы сшиваются («высыхают») достаточно быстро. Отверждение покрытия происходит значительно быстрее по сравнению с алкидными смолами, содержащими жирные кислоты с большим количеством 9,12-линолевой кислоты. Более того, высокая концентрация двойных связей очень благоприятно сказывается на смачивании пигментов (особенно при высоком содержании неорганических пигментов) и подложки.

Чаще всего алкидные смолы получают с достаточно высоким замещением жирной кислотой. Из-за высокой скорости отверждения, обусловленной наличием жирной кислоты с высоким содержанием линоленовой кислоты, в рецептуре можно также использовать относительно низкомолекулярные типы, то есть смолы с низкой вязкостью. Низковязкие алкидные смолы на льняном масле и глицерине считаются классическим связующим для производства антикор-

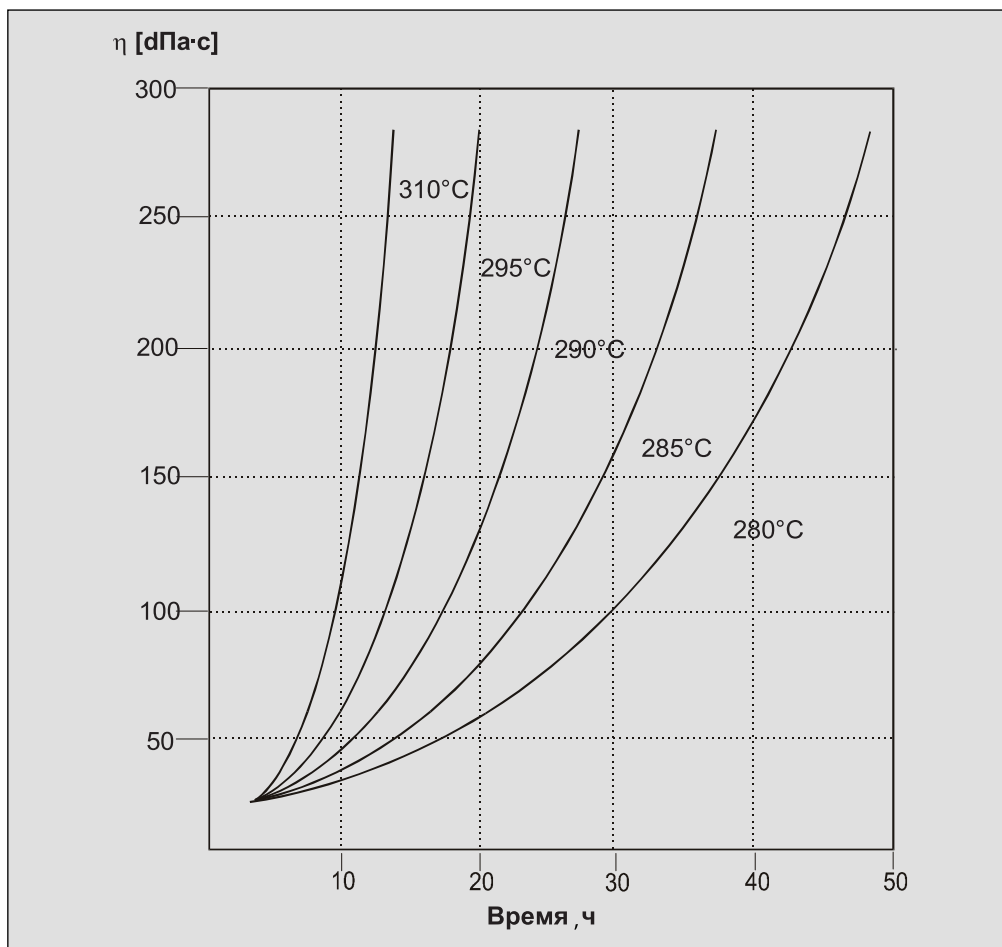


Рис. 4.38. Зависимость вязкости льняного масла от времени и температуры

ших жирных кислот. Конечно, остаются еще монокарбоновые кислоты. Формально именно поэтому полимеризованные масла и имеют структуру алкидных смол, так как они состоят из глицерина, поликарбоновых кислот (здесь полимерных жирных кислот с разной функциональностью) и монокарбоновых кислот. При этом в зависимости от степени преобразования образуются относительно высокомолекулярные продукты, которые также обладают широким молекулярно-массовым распределением. На степень преобразования влияют такие параметры, как время и температура.

Для полимеризации масел, содержащих жирные кислоты с изолированными двойными связями, необходимы высокая температура и достаточно длительное время. Предполагают, что во время полимеризации изолированные двойные связи частично изомеризуются и только затем происходит диеновое присоединение. Из льняного масла можно получить полимеризованное льняное масло в достаточно больших количествах. Процесс проводят без кислорода воздуха при пропускании инертных газов (диоксида углерода или азота). На рис. 4.38 [136] изображена зависимость вязкости льняного масла от времени и температуры.