

В. В. Верхоланцев. Водные краски на основе синтетических полимеров. Изд. «Химия», 1968, стр. 200, табл. 30, рис. 46.

В монографии рассмотрены основы теории и практики создания и применения водных лакокрасочных систем на основе синтетических связующих дисперсионного и растворного типов. Основное внимание уделено синтезу пленкообразователей и химизму их превращения на подложке, а также коллоидно-химическому аспекту поведения водных растворов и дисперсий пленкообразователей. Описаны основные способы получения водных синтетических связующих, освещены основы теории их стабильности и пленкообразования, вопросы пигментирования водных систем, особенности технологии изготовления и нанесения водных красок в промышленности. Приведены принципиальные рецептуры основных типов водных лакокрасочных систем: воднодисперсионных красок на основе синтетических латексов, грунтов и эмалей на основе алкидных, амидных, фенольных, акриловых и других смол.

Книга предназначена для широкого круга специалистов в области технологии изготовления и применения красок, для студентов вузов и техникумов, специализирующихся в области химии и технологии лаков и красок. Книга может также оказаться полезной инженерно-техническим работникам отраслей промышленности, в которых применяются лакокрасочные покрытия.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Развитие производства и применение не содержащих органических растворителей лакокрасочных материалов на основе пленкообразующих веществ в виде водных растворов или дисперсий выдвинуло перед работниками лакокрасочной промышленности ряд новых проблем. Эти проблемы связаны не только и не столько с новой технологией производства и новыми свойствами покрытий, сколько с физико-химическими и коллоидно-химическими особенностями систем, образуемых пленкообразователями в водных средах. От упомянутых особенностей зависят технология производства, условия хранения, транспортировки и подготовки лакокрасочного материала к употреблению и сама техника нанесения покрытия.

Без ясного понимания природы и свойств водных растворов и дисперсий пленкообразующих веществ, очевидно, невозможно их оптимальное использование и тем более развитие этой важной области химии и технологии лакокрасочных материалов. Поэтому книга, предлагаемая вниманию читателей, в значительной мере посвящена возможно краткому, но достаточно полному изложению фундаментальных вопросов синтеза водорастворимых и вододиспергируемых полимеров, свойствам их водных растворов и дисперсий, а также вопросам пленкообразования из этих систем.

Вместе с тем в книге уделено значительное внимание чисто практическим вопросам. Поэтому ею можно пользоваться и как справочным руководством.

При подготовке монографии к печати автору и редактору не удалось, вероятно, избежать ряда недостатков, указания на которые будут приняты с благодарностью и позволят в дальнейшем улучшить книгу.

В. О. Рейхсфельд

Лакокрасочные системы, используемые современной техникой, отличаются не только большим разнообразием в отношении природы пленкообразователя и других компонентов, методов получения и нанесения на подложку, но и чрезвычайной сложностью, связанной главным образом с их многокомпонентностью. Поэтому лакокрасочная промышленность, ставшая важной отраслью химической индустрии, вынуждена все более привлекать современные теоретические представления из области физической и коллоидной химии и химии высокомолекулярных соединений. Только это позволяет непрерывно совершенствовать технологию, создавать новые пленкообразователи и пигменты и разрабатывать прогрессивные способы нанесения лакокрасочных материалов на изделия.

Еще 15—20 лет назад производство лакокрасочных покрытий в основном базировалось на природном сырье (масла, битумы, ископаемые смолы, смолы растительного происхождения). Кроме того, большинство лакокрасочных материалов включало значительное количество органических растворителей, которые, как правило, безвозвратно теряются при получении покрытий, отравляют воздух в цехах и заставляют принимать особые меры по технике безопасности и промышленной санитарии. Рабочий на окрасочном участке дышит парами органических растворителей (среди которых нередки ядовитые ароматические углеводороды) по 6—8 ч в сутки в течение ряда лет, и это далеко не безвредно даже при соблюдении санитарных норм. По данным зарубежной статистики, уровень профессиональных заболеваний рабочих окрасочных цехов и участков в 5 и более раз выше среднего уровня заболеваний в промышленности.

Кроме того, воздействию паров органических растворителей могут подвергаться рабочие, непосредственно не занятые на окрасочных участках, но работающие вблизи них.

В нашей стране, где здоровью трудящихся уделяется огромное внимание, отказ от использования органических растворителей в технологии защитных покрытий — проблема не только техническая, но и социальная.

Использование органических растворителей является принципиальным недостатком лакокрасочного материала еще и потому, что при работе с такими составами возникает ряд трудностей чисто технологического характера. Значительная часть этих трудностей вызвана необходимостью разведения грунтовок, эмалей и лаков органическими растворителями перед нанесением и связана с непостоянством их состава, растворяющей способности, летучести, вязкости и т. д. Современная окрасочная технология настолько сложна, что, например, в автомобильной промышленности стоимость окраски в 5—7 раз превышает стоимость расходуемых при этом лакокрасочных материалов.

Одним из направлений, призванных в конечном итоге решить задачу исключения органических растворителей из рецептуры лакокрасочных материалов, и является создание водных лакокрасочных составов, т. е. таких систем, где роль среды, обуславливающей требуемые условия нанесения и формирования покрытия, играет вода.

Первыми водными составами на основе синтетических связующих, нашедшими практическое применение для получения защитно-декоративных покрытий, были воднодисперсионные краски на основе натурального и синтетического латексов. Такие краски начали применяться примерно в 1940 г. в Германии, а затем в США и других странах. После войны чрезвычайно расширился ассортимент синтетических латексов и эмульсий как пленкообразователей, наметился круг пигментов и наполнителей, начала расширяться область применения воднодисперсионных красок.

Однако решающий шаг к созданию лакокрасочных систем с практически неограниченной областью применения был сделан в сере-

дине 50-х годов, когда появились первые промышленные образцы водоразбавляемых термореактивных связующих на основе алкидных, эпоксидных и мочевино-формальдегидных смол.

Вначале многие специалисты в области покрытий весьма скептически относились к возможности получения антикоррозионных покрытий из водных систем. Основные препятствия они видели в неизбежности подпленочной коррозии при формировании покрытия из содержащего воду грунта, а также в недостаточной гидрофобности пленок, получаемых из водорастворимых пленкообразователей. Однако к концу 50-х годов в Австрии, США, Японии и СССР были созданы водные грунтовки и эмали, которые пассивировали металл при сушке покрытия и формировали покрытия с достаточной водостойкостью. Этого удалось достигнуть подбором эффективных водорастворимых ингибиторов коррозии и ингибирующих пигментов, а также применением комбинаций термореактивных водорастворимых смол, образующих при термообработке пленки с высокой степенью трехмерности.

При использовании водных красочных систем удастся не только экономить на стоимости безвозвратно теряемых органических растворителей, на вентиляции и мероприятиях по технике безопасности, сделать процесс окраски безвредным и пожаробезопасным, но и получить ряд технологических преимуществ:

1) возможность окраски влажных деталей или окраска при повышенной влажности воздуха;

2) использование специфического для водных систем способа окраски — электроотложения, или так называемого электрофоретического осаждения;

3) безвредность и меньшая трудоемкость отмывки оборудования, соприкасавшегося с краской;

4) транспортировка и хранение красок в сухом виде и «разведение» их только перед нанесением на изделие — вода как растворитель или диспергатор в этом отношении представляет исключительные удобства.

Разумеется, нельзя утверждать, что водные краски имеют только преимущества и совершенно лишены недостатков. Последние сводятся к следующему:

1) водные краски имеют сравнительно высокое поверхностное натяжение и поэтому требуют специальной подготовки металла под окраску (на других подложках эта особенность водных красок сказывается значительно меньше);

2) вода и водные растворы смол, как правило, хуже смачивают пигменты и наполнители, что затрудняет процесс перетира пигмента со связующим; введение специальных смачивателей не всегда желательно, поскольку при этом снижается водостойкость покрытия;

3) водные краски растворного типа требуют более жестких режимов отверждения, чем краски на основе пленкообразователей, растворимых в органических растворителях;

4) водные краски дисперсионного типа сравнительно малостабильны и неморозостойки, что приводит иногда к сезонности их изготовления и применения (только в теплое время года — при температуре выше $0-5^{\circ}\text{C}$).

Однако перечисленные недостатки не снижают ценности этого сравнительно нового направления в технологии органических покрытий, у которого, несомненно, большое будущее. В перспективе можно надеяться, что почти во всех случаях, когда необходимо наносить жидкотекучий лакокрасочный материал при обычной температуре (а пока в производственной практике такие случаи составляют подавляющее большинство), удастся заменить краски и эмали, содержащие органические растворители, водными красками.

В настоящей книге сделана попытка отразить некоторые вопросы химии и технологии водных красок. К сожалению, трудность этой задачи усугублялась тем, что в нашей стране водные лакокрасочные составы еще не заняли надлежащего места в технологии покрытий. Причин здесь несколько: недостаточное развитие исследований в этой области, узость сырьевой базы, малая эффективность частичного перехода на окраску водными системами, когда, например, грунтование проводится водной системой, а при нанесении поверхностных

слоев приходится применять эмали с органическими растворителями, и др. Тем важнее подчеркнуть значение этой проблемы и те широкие возможности, которые открывает ее решение.

Главное внимание в книге уделено теоретическим основам получения водных лакокрасочных материалов, принципам составления композиций и их основным свойствам. Рецептурная и технологическая части отражены в меньшей степени, поскольку по мере развития исследований они будут подвергаться наибольшим изменениям.

Лакокрасочная технология весьма многогранна хотя бы потому, что она включает и производство и применение лакокрасочных материалов. При этом вопросы, связанные с процессами полимеризации и поликонденсации, для нее не являются специфическими. Поэтому целесообразно преимущественное рассмотрение свойств водных красок, а также физико-химических и коллоидно-химических аспектов процессов, так или иначе связанных с применением этих красок (вопросы пленкообразования, стабильности, строения растворов и дисперсий, их реологические свойства и пр.). Синтез водных пленкообразователей рассмотрен более схематично, причем здесь основное внимание уделено не столько технологии их получения, сколько химическому строению полимеров и химизму превращений на подложке.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ КАК ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ

ПРИРОДА ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЯ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Основной компонент любого лакокрасочного материала — *пленкообразователь*, составляющий сплошную среду (континуум). Пленкообразователями называют природные и синтетические смолы и другие высокомолекулярные соединения, которые при определенных условиях способны формировать на твердой подложке сплошную пленку, обладающую достаточной твердостью, прочностью и эластичностью, адгезией к подложке и верхним слоям покрытия, устойчивостью к воздействию влаги и т. д. Для получения покрытий, отвечающих определенным требованиям, пленкообразователь можно применять самостоятельно или в комбинации с пигментами и наполнителями, пластификаторами, модификаторами и другими добавками. Возможно также получение покрытий из нескольких слоев различных лакокрасочных материалов. Свойства, классификация и области применения большинства известных пленкообразователей (растворимых или диспергируемых, как правило, в органических растворителях) подробно описаны [1—3].

При выборе пленкообразователя для того или иного покрытия исходят прежде всего из его эксплуатационных свойств (атмосферостойкости, химической стойкости, устойчивости к действию морской воды и микроорганизмов, солнечной или жесткой радиации и т. д.), однако существенным является и то, каким образом «превратит» пленкообразователь в покрытие. В настоящее время в лакокрасочной технологии используются три принципа получения покрытия из твердого или жидкого пленкообразователя.

1. Пленкообразователь, представляющий собой капельную жидкость, может быть непосредственно нанесен на подложку распылением, наливом, разбрызгиванием, кистью, после чего с помощью определенных технических приемов (термообработка, введение отвердителей) превращен в твердую пленку.

2. Пленкообразователь может быть растворен в подходящей низкомолекулярной жидкости и в таком виде нанесен на подложку. В этом случае сплошная пленка формируется в процессе испарения растворителя. Путем дальнейших физических или химических воздействий можно достигнуть улучшения показателей такой пленки.

3. Иногда по ряду причин нежелательно или невозможно получить раствор пленкообразователя. Тогда может быть использован дисперсионный метод нанесения его на подложку. Формирование покрытия из пленкообразователя, диспергированного в жидкости, имеет много общего с закономерностями пленкообразования из раствора, поскольку в обоих случаях необходимо освободить пленку от низкомолекулярной жидкости. Однако процесс пленкообразования из дисперсий имеет и целый ряд особенностей, на которых мы остановимся в гл. III.

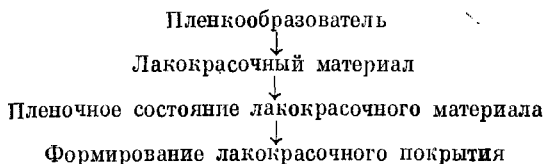
Связующие вещества, т. е. материалы, содержащие пленкообразователь в той или иной форме и способные формировать покрытие, подразделяют на 100 %-ные, растворные (лаковые) и дисперсионные.

К 100 %-ным связующим относятся, например, высыхающие масла, а также некоторые синтетические продукты сравнительно невысокого молекулярного веса, способные переходить на подложке в пространственно сшитое состояние за счет реакций функциональных групп (жидкие эпокси-, amino- и другие смолы), а также твердые пленкообразователи, образующие достаточно стабильные и низковязкие расплавы (например, метилцеллюлоза и др.). При получении покрытий из расплава чаще всего пленкообразователь комбинируют с пластификатором для снижения вязкости и температуры плавления. Использование связующего вещества в виде 100 %-ного пленкообразователя является перспективным и интенсивно разрабатываемым направлением в современной технологии защитных органических покрытий.

Лаковые связующие, например растворы природных смол в спиртах или других органических растворителях, используются давно, а с появлением искусственных и синтетических смол лаковый способ переработки пленкообразователя в покрытие сделался основным. Сейчас значительно больше половины всей лакокрасочной продукции приходится на грунты, краски и эмали, изготовленные на основе лаков — растворов пленкообразователей в органических растворителях.

Получение *дисперсионных связующих* является сравнительно новым методом переработки пленкообразователя в покрытие. Этот метод имеет два существенных преимущества перед лаковым: позволяет использовать пленкообразователи, нерастворимые или плохо растворимые в технически пригодных растворителях, но дающие пленки с ценными эксплуатационными свойствами, и резко снижает расход растворителя на единицу массы пленкообразователя. Аэродисперсионный метод вообще не требует использования низкомолекулярных жидкостей при нанесении твердого пленкообразователя на подложку. Этим методом могут быть окрашены лишь отдельные изделия, выдерживающие нагревание до 100° С и выше, поэтому к термомеханическим свойствам пленкообразователя и к стабильности его при температуре размягчения предъявляются особые требования. Использование аэродисперсионного метода, как и метода получения покрытий непосредственно из расплавов пленкообразователя, представляет несомненный технический интерес.

Таким образом, природа пленкообразователя определяет технологию получения и основные свойства лакокрасочного покрытия. Общая схема получения лакокрасочного покрытия может быть представлена следующим образом:



СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Обычно пленкообразователи являются полимерными соединениями с достаточно высоким молекулярным весом. Лишь в отдельных случаях пленкообразователями могут быть сравнительно низкомолекулярные продукты, обладающие способностью к дальнейшим химическим или физико-химическим превращениям в процессе формирования покрытия. Причем эти превращения протекают именно в направлении увеличения молекулярного веса частиц пленкообразователя (высыхание масел, полимеризация мономеров) вплоть до образования гигантских пространственных молекул — трехмерно сшитых структур, или трехмерных полимеров, или таких систем, в которых межмолекулярные взаимодействия усилены водородными связями или комплексобразованием.

По мере развития техники защитных покрытий особое место среди пленкообразователей заняли синтетические полимеры. Их привлечение в лакокрасочную технологию ознаменовало собой крутой переворот во взглядах на методы получения и возможности лакокрасочных покрытий.

Полимерная наука сравнительно молода, и основные понятия в этой области сложились в течение последних 30—40 лет. Штаудингер [1] привел следующую классификацию химических соединений в зависимости от их молекулярного веса:

	Молекулярный вес	Число атомов в молекуле	Длина молекул, Å
Низкомолекулярные соединения	$\leq 10^3$	$\leq 10^2$	$\leq 10^2$
Полувысокомолекулярные соединения	$10^3 - 10^4$	$10^2 - 10^3$	$10^2 - 10^3$
Высокомолекулярные соединения:			
типичные высокомолекулярные соединения	$10^4 - 10^6$	$10^3 - 10^5$	$10^3 - 10^5$
нерастворимые высокополимеры *	10^n	10^{n-1}	—

* $n > 6$.

Высокополимеры, обладающие молекулярным весом $5 \cdot 10^4$ и более, используются в качестве пленкообразователей главным образом в красках дисперсионного типа. Так, пленкообразователем в стирол-бутадиеновых воднодисперсионных красках является сополимер бутадиена с 60—65% стирола с молекулярным весом $7 \cdot 10^4$ — $2 \cdot 10^5$. Поливинилацетат, водная дисперсия которого также используется в качестве связующего, имеет молекулярный вес того же порядка. Полимеры сравнительно небольшого молекулярного веса, например полиметилметакрилат с молекулярным весом 1000, также могут быть использованы как вододиспергируемые пленкообразователи.

Синтетические высокомолекулярные соединения являются, как правило, именно полимерами или сополимерами. Тем не менее в настоящее время чаще используется классификация, отличающаяся от классификации Штаудингера.

Обозначенный Штаудингером как «полувысокополимеры» класс химических соединений, нашедший широкое применение в технике, получил название *олигомеров* (от греч. олиго — мало). Сейчас принято следующее деление:

$$\begin{array}{ll} \text{Высокополимер (полимер)} & M \geq 10^4 \\ \text{Олигополимер (олигомер)} & 10^2 < M \leq 10^4 \end{array}$$

Таким образом, олигомеры — это полимерные вещества невысокого молекулярного веса. Они имеют свойства иногда типичных полимеров, иногда — отличающиеся от них. В частности, олигомеры более реакционноспособны, лучше растворяются и дают более концентрированные растворы; некоторые олигомеры в особых условиях могут перегоняться [2].

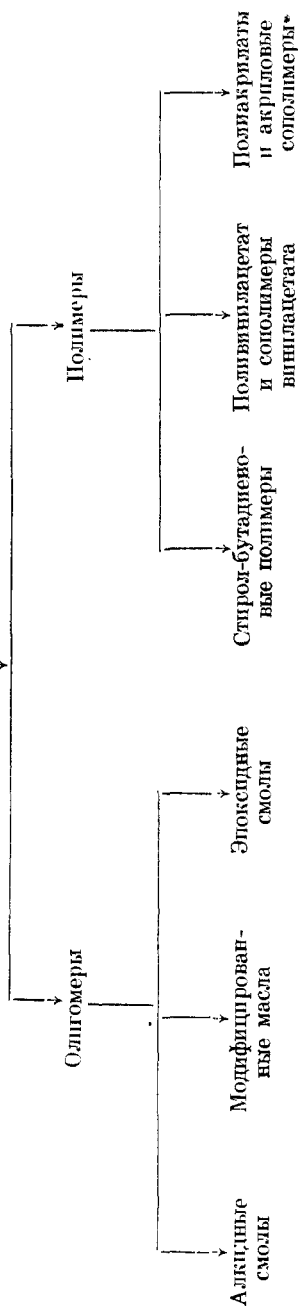
Многие лакокрасочные пленкообразователи являются олигомерами: алкидные, мочевино- и меламино-формальдегидные, фенольные, эпоксидные и некоторые другие смолы. Олигомеры и высокополимеры, применяемые в водных лакокрасочных системах, удобно классифицировать так, как показано на стр.13.

В табл. 1 приведены некоторые показатели ряда природных и синтетических пленкообразователей.

Широкое использование олигомеров в качестве синтетических пленкообразователей объясняется их хорошей растворимостью в низкомолекулярных жидкостях и высокой реакционной способностью. При формировании покрытий, в особенности из водных растворов, олигомерные пленкообразователи подвергают дальнейшим химическим превращениям.

Высокополимеры способны формировать лакокрасочные пленки без химических превращений на подложке. Такие пленки являются обратимыми, т. е. могут быть удалены с подложки действием подходящего растворителя. Однако высокополимеры образуют сравнительно низкоконцентрированные растворы (до 10—15%) с высокой вязкостью. Поэтому для получения покрытий высокополимеры чаще используют в виде дисперсий.

Вододиспергируемые



Водорастворимые

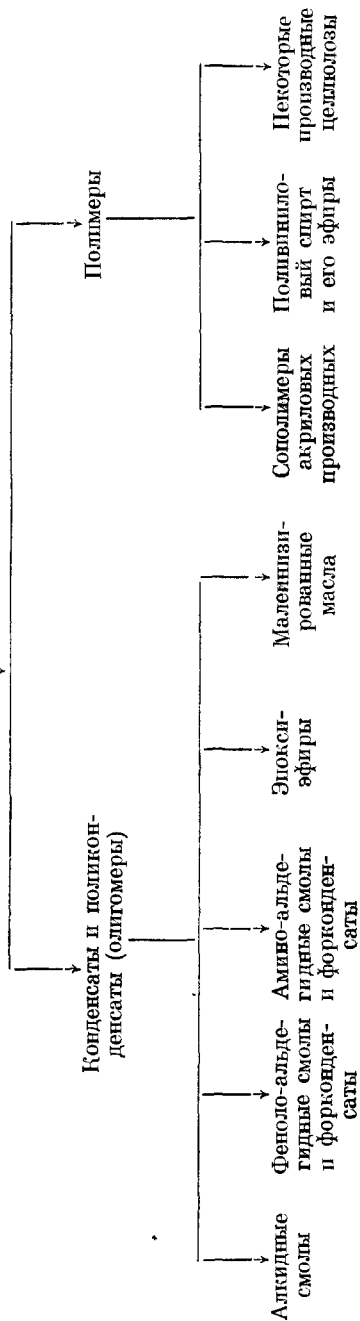


Таблица 1

Основные показатели
некоторых природных и синтетических полимеров,
используемых в качестве
вододиспергируемых (I) или водорастворимых (II) пленкообразователей

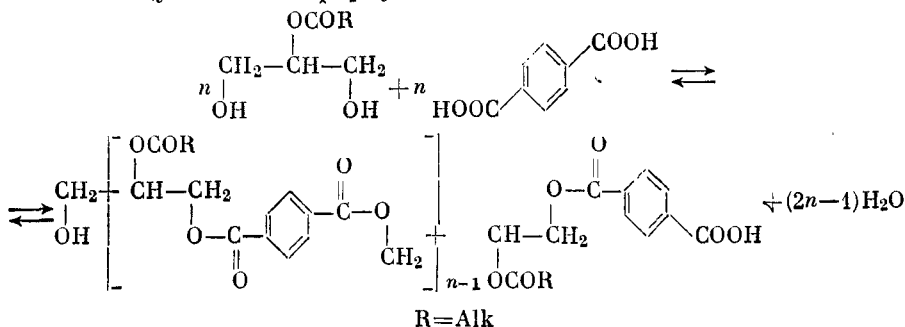
Тип полимера	Плотность, г/см ³	Температура стеклора- щения, °С	Коэффициент рефракции	Молекуляр- ная масса на 5 Å цепи, хз.4	Молекуляр- ный вес M · 10 ⁻³	Тип пленко- образователя
Поливинилацетат	1.15	28	1.47	3200	40—60	I
Поливинилхлорид	1.3—1.4	75	1.54	2600	90—200	I
Натуральный каучук . . .	0.93	—73	1.53	1300	до 350	I
СКС-65	1.0	—4	1.56	—	—	I
Поливиниловый спирт . .	1.2—1.3	—	1.51	4200	50—150	II
Алкидные смолы	1.4	Терморе- активные	1.58	—	1—2.5	II
Мочевинно-формальдегид- ные смолы	1.4—1.5	То же	1.5—1.9	—	0.9—1.4	II
Феноло-формальдегид- ные смолы	1.2—1.3	» »	1.4—1.7	—	0.8—1.5	II
Казеин	1.35	—	—	—	75—100	II

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Полимерные соединения, и в том числе пленкообразователи, в зависимости от природы исходных мономеров получают главным образом двумя путями: реакцией поликонденсации или полимеризации.

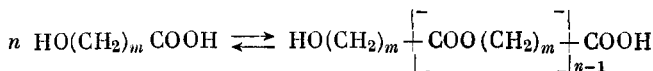
Реакции поликонденсации

Поликонденсацией называют ступенчатый равновесный процесс взаимодействия мономеров, ведущий к образованию полимерных продуктов цепного, разветвленного или трехмерного строения и к выделению низкомолекулярных побочных продуктов [3, 4]. Например, при взаимодействии моноглицерида с терефталевой кислотой образуется полиэфир и выделяется одна молекула воды на каждую вновь возникающую сложноэфирную связь:



Величина n носит название степени поликонденсации.

В некоторых случаях молекула мономера содержит две различные группы, способные взаимодействовать между собой:



Реакционноспособные группы, входящие в состав мономеров, называют функциональными группами, и по их количеству оценивают функциональность мономера. Так, функциональность указанных выше моноглицерида и терефталевой кислоты равна 2, а незамещенный глицерин трехфункционален.

Поликонденсация бифункциональных мономеров приводит к образованию полимерных молекул линейного строения. Если функциональность хотя бы части мономеров больше двух, то протекает так называемая пространственная или трехмерная поликонденсация, и полимер имеет шитую трехмерную структуру.

Естественно, что чем больше в реакционной смеси полифункционального мономера и чем выше его функциональность, тем гуще пространственная сетка (т. е. тем больше межмолекулярных мостиков или разветвлений на единицу цепи полимера). Как правило, конденсационные пленкообразователи имеют линейную или слабоветвленную, но не трехмерную структуру, поскольку в последнем случае полимер представляет собой неплавкий и нерастворимый жесткий, а часто и хрупкий продукт (см. стр. 34). Однако межмолекулярное сшивание в результате реакций конденсации широко используется при отверждении пленки на подложке (см. гл. IV).

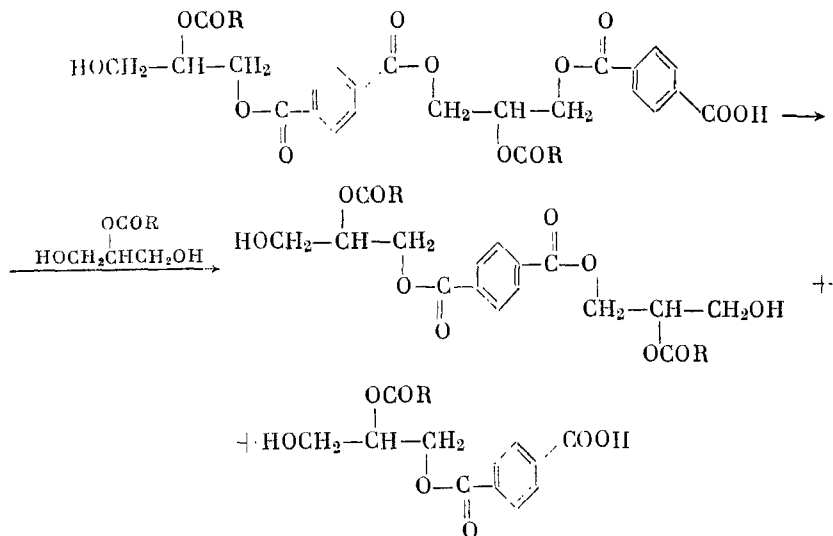
Особенностью поликонденсационного метода получения полимеров из двух различных по функциональной природе мономеров является тот факт, что молекулярный вес конечного продукта зависит от исходного мольного соотношения компонентов. Взятый в недостатке компонент быстро исчерпывается, и образуются продукты, содержащие на концах цепи функциональные группы компонента, взятого в избытке. Таким образом, в этом случае можно регулировать молекулярный вес поликонденсационного соединения путем соответствующего подбора соотношения исходных мономеров. Длина цепи максимальна, если исходят из эквимолекулярной смеси мономеров. Так, при поликонденсации двухосновной кислоты с двухатомным спиртом среднечисленная степень поликонденсации \bar{x}_n может быть выражена формулой

$$\bar{x}_n = \frac{1+r}{1-r}$$

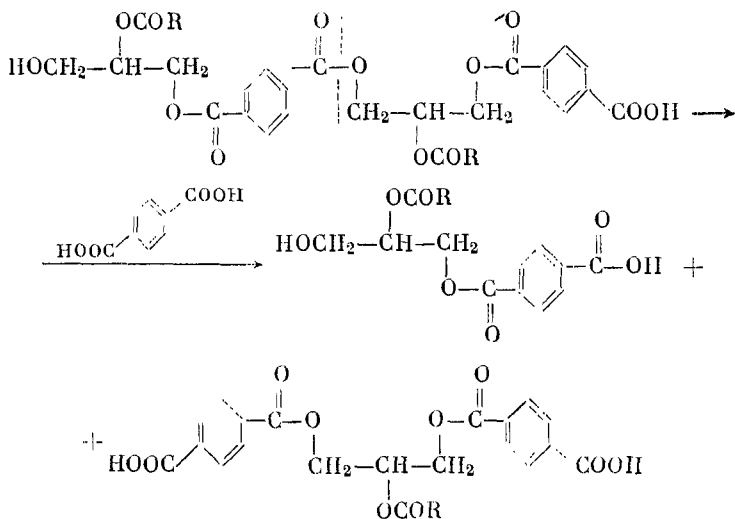
где r — мольное соотношение компонентов (причем $r < 1$).

Этому уравнению, в частности, подчиняется реакция поликонденсации моноглицеридов и других диолов с фталевой кислотой, приводящая к образованию алкидных смол. В табл. 2 в качестве примера приведены расчетные и измеренные значения молекулярного веса политетраметиленадипината в зависимости от величины r [5].

Алькоголиз:



Ацидолиз:



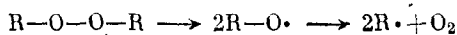
Присутствие побочного низкомолекулярного продукта (в наших примерах воды) в реакционном объеме, очевидно, снижает равновесное значение величины n . Во избежание этого, например, синтез алкидных смол часто проводят в присутствии небольших количеств ксилола, с помощью которого вода легко отгоняется из реакционной смеси.

Реакции полимеризации

Полимеризацией называется процесс химического соединения молекул низкомолекулярного реакционноспособного соединения — мономера, ведущий к образованию макромолекул того же состава, что и исходный мономер, и не сопровождающийся выделением побочных продуктов. Реакцию, в которой участвует лишь один мономер, называют гомополимеризацией. Если в реакции участвуют два или более различных мономеров, то процесс называется сополимеризацией.

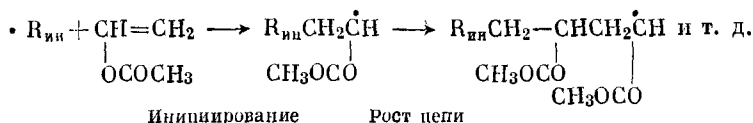
Полимеризация может протекать по механизму цепных (цепная полимеризация) или ступенчатых (ступенчатая полимеризация) реакций. В ее основе могут лежать свободнорадикальные или ионные процессы. Наибольшее распространение в технике получили процессы полимеризации по радикальному механизму. Этим путем получают и большинство пленкообразователей полимеризационного типа для водных красочных систем. В качестве примера рассмотрим основные закономерности свободнорадикальной цепной полимеризации винилового мономера. В этом процессе принято различать три стадии: инициирование и образование мономерного радикала, рост цепи в форме макрорадикала и обрыв цепи (стабилизация макромолекулы).

Для инициирования реакции свободнорадикальной полимеризации обычно используют перекиси или гидроперекиси, а также другие вещества, легко разлагающиеся с образованием радикалов, например: перекись бензоила, гидроперекись изопропилбензола (гипериз, гидроперекись кумола), перекись водорода, персульфаты калия и аммония, динитрил азодиизомасляной кислоты (диниз) и некоторые другие. Схема разложения перекиси может быть представлена следующим образом:



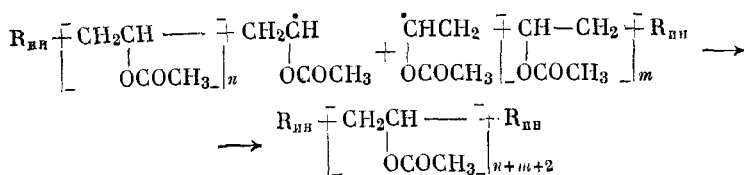
Некоторые мономеры могут быть переведены в состояние радикала также в результате теплового воздействия (термическая полимеризация) или облучения, начиная с видимой части спектра (фотополимеризация) и кончая γ -радиацией (радиационная полимеризация), но пока эти способы инициирования по ряду причин имеют в технике полимеризации второстепенное значение.

Образовавшиеся в результате разложения инициатора или мономера свободные радикалы атакуют молекулу мономера, образуя новые радикалы, способные аналогичным образом взаимодействовать со второй молекулой мономера, в результате чего также образуется свободный радикал, и т. д. Это — стадия роста цепи полимера, представляющая собой быструю цепную реакцию. Рассмотрим ее на примере полимеризации винилацетата:

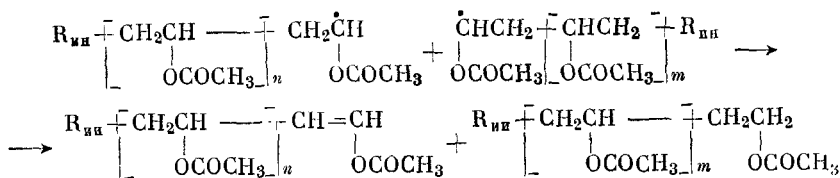


Рост цепи продолжается до тех пор, пока не произойдет обрыв либо путем рекомбинации или диспропорционирования макрорадикалов, либо путем передачи цепи через молекулу растворителя, мономера, полимера, или иным способом.

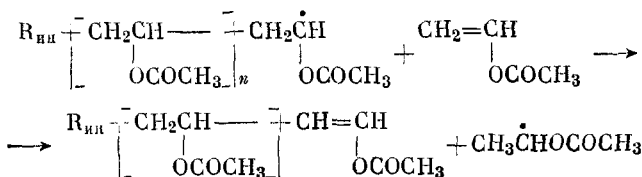
Схематически это можно представить следующим образом:
Рекомбинация:



Диспропорционирование:



Передача цепи (через мономер):

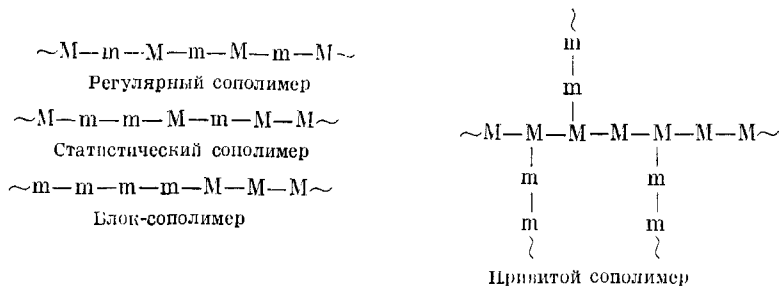


Число мономерных звеньев, входящих в состав полимерной молекулы (величины $n - 1$ и $m + 1$), называется степенью полимеризации, а молекулярный вес полимерной молекулы — это произведение степени полимеризации на молекулярный вес мономера.

Скорость, глубина протекания полимеризации, молекулярный вес и разветвленность полимера определяются химической природой мономеров, концентрацией и природой инициатора, присутствием примесей и специальных добавок (регуляторов, ингибиторов и т. п.), а также условиями проведения реакции. В свою очередь, условия полимеризации в значительной мере определяют и технические свойства синтезируемого полимерного продукта: твердость, прочность, эластичность, теплостойкость и т. д. Например, поливинилацетат в зависимости от условий полимеризации может быть получен в виде жидкого, сравнительно низкомолекулярного продукта, или в виде твердого полимера, имеющего при комнатной температуре свойства пластика (температура стеклования 31°C).

Широко распространенным способом вариаций химических и технических свойств полимеров является сополимеризация различных

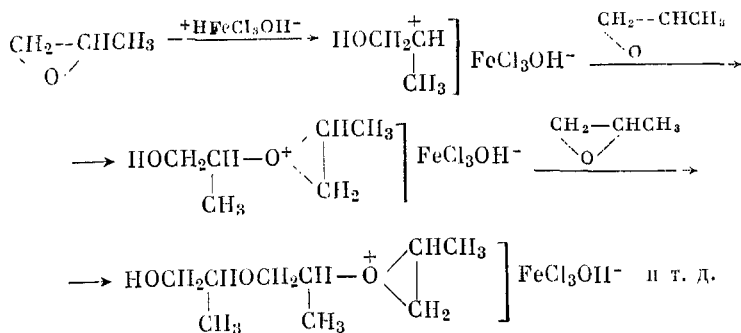
мономеров. В сополимере, механизм образования которого принципиально не отличается от механизма образования гомополимера, различные мономерные звенья могут чередоваться в строгом порядке (регулярный сополимер); в другом случае это чередование может и не подчиняться какой-либо закономерности (статистический сополимер); наконец, чередоваться могут отдельные гомополимерные участки (блок-сополимеры.) Особый тип сополимеров — привитые сополимеры — имеют разветвленное цепное строение. Способы получения двух последних типов сополимеров довольно специфичны [6, 7]. Схематическое изображение всех перечисленных типов сополимеров представлено ниже:



Как уже упоминалось, полимеризация может протекать и по ионному механизму. Технические приемы проведения ионной полимеризации в водной среде (для получения водных связующих) пока не известны, однако для получения водорастворимых полимеров ее иногда применяют. Ионная полимеризация отличается тем, что позволяет регулировать процесс роста цепи и получать стереорегулярные полимеры. В зависимости от знака заряда иона углерода, играющего в этом процессе роль активного центра (как свободные радикалы при радикальной полимеризации), различают катионную и анионную полимеризацию. Первоначальным источником заряда является катализатор (чаще всего не один катализатор, а более сложная каталитическая система), который, взаимодействуя с мономером, вызывает возникновение положительного или отрицательного иона ($\equiv C^+$ при $\equiv C^-$), который атакует другой мономер, передает ему заряд и продолжает, таким образом, реакцию роста цепи. Растущая полимерная цепь (макроион) постоянно находится в поле противоположного катализатора, от природы которого в значительной мере зависит скорость протекания процесса и строение растущего макроиона.

Катализаторами, вызывающими реакцию катионной полимеризации, служат сильные протонные кислоты, катализаторы Фриделя — Крафта и некоторые другие электрофильные соединения; к катализаторам анионной полимеризации относятся сильные основания (металлы, амиды и т. п.) и металлалкилы. В качестве сокатализаторов (промоторов) используют небольшие количества некоторых поляризирующих веществ (в ряде случаев воду).

Схему протекания катионной полимеризации окиси пропилена с образованием водорастворимого полиоксипропилена можно представить следующим образом:



Аналогично полиоксипропилен может быть получен в присутствии едкого кали в качестве инициатора. В этом случае реакция идет по анионному механизму через образование карбаниона или гидрокарбаниона.

Технические способы проведения полимеризации

Методы проведения реакции полимеризации весьма разнообразны.

Блочная полимеризация. При блочной полимеризации, иначе называемой полимеризацией в массе, полимер содержит минимальное количество примесей. Однако по мере протекания реакции повышается вязкость системы, ухудшаются условия теплопередачи (на стадии роста реакция является экзотермической), что приводит к получению продуктов с пониженным молекулярным весом и широким молекулярно-весовым распределением (высокой полидисперсностью). Вообще говоря, любой полимерный продукт практически является полидисперсным, однако слишком большая полидисперсность часто нежелательна, особенно при синтезе пленкообразователей; фракции с низкой степенью полимеризации ухудшают физико-механические показатели последних, а слишком высокомолекулярные фракции плохо растворимы.

Лаковая полимеризация. Полимеризация в растворе, или лаковая полимеризация, осуществляется в жидкой среде, которая является растворителем как для мономера, так и для образующегося полимера. При этом облегчается теплообмен, однако растворитель может участвовать в реакции передачи цепи, вызывая снижение среднего молекулярного веса.

Лаковые полимеризаты, как правило, не используются в качестве связующих по той причине, что из них трудно удалить не вступивший в реакцию мономер (практически реакции полимеризации никогда не протекают со 100%-ным выходом полимера). Присутствие же остаточного мономера в полимеризационном лаковом связующем

понижает его стабильность. Кроме того, мономеры часто бывают токсичными (например, мономеры акрилового ряда). Поэтому полимер высаждают из полимеризата в виде твердого осадка, который отделяют, промывают (иногда переосаждают), высушивают и уже затем растворяют в подходящем растворителе (часто совсем не в том, в котором производилась лаковая полимеризация).

Суспензионная и эмульсионная полимеризация. Известны два метода полимеризации диспергированных в воде мономеров: суспензионная (капельная) и эмульсионная (латексная).

Основное преимущество проведения полимеризации в эмульсии (как и в суспензии) заключается в возможности использования дисперсионной среды для регулирования отвода тепла, выделяющегося при полимеризации. Однако механизмы протекания полимеризационных процессов в эмульсии и суспензии существенно различны, поэтому образуются продукты с разными свойствами. Неодинаков и характер получаемых водных дисперсий полимеров.

При *суспензионной полимеризации* мономер суспендируется в воде в виде капелек и поддерживается в таком состоянии благодаря интенсивному перемешиванию и стабилизации водорастворимыми высокополимерами (поливиниловым спиртом, полиоксиэтиленом, полиакриловой или полиметакриловой кислотой), защитными коллоидами (белковыми продуктами) или твердыми эмульгаторами (гидрофильными порошками). Защитный коллоид не должен совмещаться с мономером и полимером и переходить в масляную фазу. Инициирование и рост цепи происходят в каплях мономера, поэтому используют инициаторы, растворимые в мономере, а не в воде: перекись бензоила, диниз и др. За счет хорошего теплообмена при таком оформлении процесса удастся довести превращение мономера до очень высокой степени. Однако при суспензионной полимеризации трудно регулировать размер частиц образующейся полимерной дисперсии, который зависит от концентрации защитного коллоида, его природы, интенсивности перемешивания и других параметров процесса. Размеры частиц таких дисперсий велики: обычно в пределах 20—150 мк. Суспензионную полимеризацию трудно проводить как непрерывный процесс. Ввиду относительно низкой стабильности и грубодисперсности системы, получаемые при суспензионной полимеризации, практически не используются как связующие для водных красок.

Если не ставится цель синтезировать суспензии повышенной стабильности, то количество суспендирующего коллоида не превышает 0,1—0,5% от веса мономера, так что можно получить системы с минимальным содержанием гидрофильного агента. Поэтому при условии надлежащего аппаратного оформления не исключена возможность получения суспензионным методом концентрированных водных дисперсий эластомеров с размером частиц 5—10 мк специально для использования в качестве связующего воднодисперсионных красок, образующих покрытия минимальной гидрофильности. В настоящее время методом суспензионной полимеризации широко пользуются

для получения порошкообразных полимеров (например, поливинилхлорида, полистирола).

Эмульсионная полимеризация отличается от суспензионной несколько большей скоростью. В этом случае большое влияние на скорость протекания процесса и свойства готового продукта оказывают примеси, содержащиеся в мономере и эмульгаторе, растворенные в воде соли, pH среды и другие факторы. Поэтому все реагенты подвергают тщательной очистке, воду обессоливают на ионообменных, а иногда применяют дистиллят. В качестве эмульгаторов используют различные мыла жирных кислот, кашифоли и т. д. Большое распространение получили сульфокислотные эмульгаторы, например Е-30 и МК (натриевые соли смеси алифатических сульфокислот $C_{12}-C_{18}$). Кроме того, исследованиями и практикой последних лет установлено, что наилучшую стабильность латексов обеспечивают смеси ионных и неионных эмульгаторов. В качестве инициаторов применяют перекисные соединения как растворимые в водной фазе, например перекись водорода и персульфат калия или аммония, так и растворимые в мономере.

В процессе латексной полимеризации легче регулировать важнейшие свойства полимера, средний молекулярный вес, степень полидисперсности и разветвленности. Чем выше скорость процесса (которая определяется температурой, концентрацией инициатора, природой и концентрацией эмульгатора и другими параметрами процесса и системы), тем выше молекулярный вес полимера.

Эмульсионная полимеризация имеет следующие преимущества перед полимеризацией в растворе:

- 1) проходит значительно быстрее и полнее;
- 2) позволяет получать полимер с большим молекулярным весом и меньшей полидисперсностью; однако высокий молекулярный вес не всегда желателен, поскольку это может привести к жесткости и хрупкости пленкообразователя;
- 3) дает систему, удобную для применения в лакокрасочной технологии, поскольку при высоком содержании пленкообразователя она имеет низкую вязкость.

При эмульсионной полимеризации закономерности формирования полимера и всей системы определяются более сложными коллоидно-химическими процессами, в которых участвуют, как компоненты полимеризующейся системы (мономер, инициатор, регулятор и т. д.), так и эмульгирующие и стабилизирующие поверхностно-активные вещества. Причем в этом случае коллоидно-химический аспект процесса становится наиболее существенным. Поскольку сейчас в качестве связующих воднодисперсных красок используются преимущественно дисперсии полимеров, полученные методами эмульсионной полимеризации, механизм этого процесса полезно рассмотреть отдельно.

Механизм эмульсионной полимеризации. Эмульсионная полимеризация происходит в сложной коллоидной системе, свойства и превращения которой определяют свойства готового продукта —

водной дисперсии полимера. Полимеризующаяся по эмульсионному механизму система многокомпонентна и ее типичная рецептура может быть представлена следующим образом (в вес. ч.):

Мономер (или смесь мономеров)	100
Поверхностно-активные вещества (эмульгатор, защитный коллоид и т. д.)	2—4
Инициатор полимеризации	0.2—1
Регулятор полимеризации	0.05—0.5
Стабилизатор коллоидной системы (буферная соль, щелочь и т. д.)	0.05—1

Каждый из указанных агентов может быть многокомпонентным. Это станет понятным, если кратко пояснить их роль в процессе полимеризации и обеспечения стабильности готовой дисперсии.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) служат для эмульгирования мономера и полимерных частиц. Принято классифицировать ПАВ как ионные и неионные. В свою очередь ионные ПАВ могут быть либо катионо-, либо анионоактивными, в зависимости от того, заряд какого знака они придают полимерной частице (латексной глобуле). Чаще всего пользуются анионными ПАВ (мыла жирных кислот или канифоли, сульфонаты, сульфаты с алкильными или иными не слишком длинными органическими цепями и т. д.), однако в последнее время преимущество отдается смеси ионных и неионных ПАВ (в качестве последних наибольшее распространение получили полиэтоксипроизводные алкилфенолов: ОП-7, ОП-10). Правильно подобранная система ПАВ обеспечивает не только соответствующее протекание реакции полимеризации или сополимеризации, но и кинетическую и агрегативную устойчивость готовой дисперсии.

Инициаторы и регуляторы — это вещества, которые начинают процесс полимеризации и соответствующим образом его регулируют, обеспечивая получение полимера с заданными свойствами (молекулярным весом, степенью разветвленности и т. п.). В качестве инициаторов наибольшее распространение получили персульфаты аммония и щелочных металлов, а также перекись водорода. В качестве регуляторов применяют продукты, вызывающие перенос цепи, что понижает молекулярный вес полимера и предотвращает разветвление и поперечное сшивание макроцепей. Это альдегиды, меркаптаны, хлорированные углеводороды и другие органические соединения, содержащие подвижные атомы или группы.

Для получения более регулярных мало разветвленных полимеров реакцию полимеризации стремятся проводить при пониженной температуре. Однако при этом становится весьма малой скорость разложения перекисного инициатора, поэтому реакция проходит чрезвычайно медленно и получаются полимеры с очень высоким молекулярным весом, что, как правило, неблагоприятно отражается на комплексе физико-механических характеристик полимера. При синтезе пленкообразователей растворного типа это нежелательно еще и потому, что высокополимеры обычно труднорастворимы. Чтобы ускорить эмульсионную полимеризацию в условиях низкой температуры,

для генерации радикалов применяют так называемые окислительно-восстановительные системы — комбинацию восстановителя с инициатором перекисного типа. Примером такой системы может служить соль двухвалентного железа и перекись водорода или персульфат калия и тиосульфит или бисульфит натрия.

Величина pH среды при эмульсионной полимеризации часто играет очень существенную роль, определяя скорость реакции, размер частиц и стабильность получаемой дисперсии, поскольку растворимость в воде и склонность к мицеллообразованию ионных

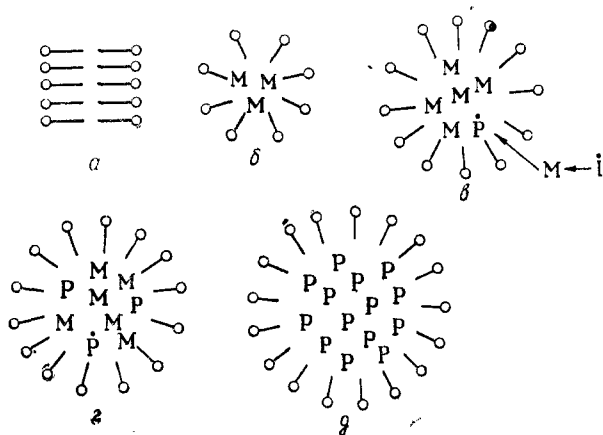


Рис. 1. Коллоидно-химический механизм эмульсионной полимеризации.

а — мицелла эмульгатора (мыла); б — солюбилизированный эмульгатором мономер; в — мономерная мицелла с радикалом; г — полимер-мономерная частица; д — частица латекса.

ПАВ главным образом и определяются величиной pH. Для регулирования этого параметра используются буферные системы типа фосфатов, цитратов, ацетатов и т. п.

Если после получения латекс необходимо длительно хранить (а при изготовлении воднодисперсных красок это неизбежно), в него вводят антиоксидант (например, неозон Д, П-23).

В 1946 г. Юрженко и Минц [8], а также Харкинс [9] предложили механизм эмульсионной полимеризации, сущность которого схематически приведена на рис. 1.

На первой стадии эмульсионной полимеризации образуются капельки мономера размером ~ 1 мк, а избыточный эмульгатор, в качестве которого чаще всего используют мыла жирных кислот, образует мицеллы диаметром 40—100 Å, состоящие из десятков и даже сотен молекул эмульгатора. Мономер из капель переходит в мицеллы (солюбилизировается), после чего интенсивность перемешивания уже не играет такой исключительной роли, как при суспензионной полимеризации. В качестве инициаторов (или иницирующих

систем) при эмульсионной полимеризации применяют водорастворимые продукты (персульфат калия или аммония, перекись водорода и т. д.), поэтому свободные радикалы возникают в водной фазе, а реакция полимеризации инициируется в непосредственной близости от мицелл. Рост цепи происходит внутри мицелл, причем капли мономера процессом полимеризации практически не затрагиваются; однако они служат резервом, из которого мономер поступает в мицеллы для продолжения полимеризации. Чем больше мицелл возникает в полимеризующейся системе, тем выше скорость процесса. По мере полимеризации мицеллы разрушаются и превращаются в глобулы полимера, на которых сорбируются молекулы мыла.

Полученные таким образом синтетические латексы обычно имеют размер частиц не более 1000 \AA (обычно $500\text{--}900 \text{ \AA}$), но содержат до 5% эмульгатора и других добавок. В то же время они значительно более стабильны, чем дисперсии полимеров, полученные путем суспензионной полимеризации.

Возможности эмульсионной полимеризации чрезвычайно велики. В зависимости от оформления процесса, могут быть получены продукты как разного состава (а следовательно, и свойств), так и одинакового состава, но с различными свойствами. Так, при проведении эмульсионной сополимеризации мономеры могут быть смешаны, эмульгированы и введены в реакцию и тогда получается статистический сополимер. При фазной полимеризации, когда отдельно готовят две фазы из различных мономеров, наряду с сополимером образуются и некоторые количества гомополимеров. При последовательной фазной полимеризации образуются как гомо-, так и привитые сополимеры.

В работе Смита и Эварта [10] показано, что скорость эмульсионной полимеризации определенным образом зависит от концентрации эмульгатора, которая в свою очередь связана с количеством частиц в полимеризующейся системе. Смит и Эварт также установили, что молекулярный вес пропорционален концентрации эмульгатора (как и концентрации инициатора), но поскольку мономер практически в воде нерастворим, соотношение мономер : вода мало влияет на количество частиц в системе, скорость реакции и молекулярный вес.

Применение эмульгатора в недостаточном количестве (менее 2% к весу мономеров) приводит к получению латекса с более крупными частицами [11]. На этом свойстве полимеризующихся эмульсионных систем основан способ получения высококонцентрированных (с сухим остатком 55—60%) латексов, имеющих размер частиц $2000\text{--}5000 \text{ \AA}$.

Впрочем, эти представления о механизме эмульсионной полимеризации нельзя, по-видимому, считать окончательными и универсальными. В работе [12], а также в сообщении Таубмана [13] доказано спонтанное образование микрокапель масляной (мономерной) фазы вблизи границы раздела мономер — вода, граничное натяжение которой снижено благодаря присутствию поверхностно-активных веществ. Микрокапли размером $150\text{--}400 \text{ \AA}$ обладают повышенной

«растворимостью» в воде. Неравновесное, имеющее флуктуационный характер, повышение концентрации молекул мономера в водной фазе может привести к тому, что молекулы мономера будут инициироваться растворенным в воде инициатором, а затем, возвращаясь в микрокапли или (что реже) в макрокапли мономера в виде радикалов, приводить к полимеризации остального количества мономера. Такой механизм полимеризации не противоречит известным экспериментальным данным о влиянии количества эмульгаторов, температуры и других параметров процесса на скорость полимеризации и структуру готового латекса.

Процесс эмульсионной полимеризации проводят в герметических реакторах, снабженных достаточно мощной мешалкой и теплообменным устройством при атмосферном или повышенном давлении или в вакууме. Чаще всего применяют повышенное давление, однако после завершения полимеризации переводят аппарат в режим вакуума и удаляют не вступивший в реакцию мономер (рис. 2).

Существует несколько методов проведения эмульсионной полимеризации: периодические — при одновременной загрузке всех ингредиентов, при постепенном добавлении мономера к дисперсионной среде, содержащей все остальные компоненты рецептуры и т. п.; непрерывный — при котором заранее приготовленная эмульсия непрерывно вводится в систему полимеризации и т. д. Выбор метода полимеризации диктуется как требованиями к синтезируемой дисперсии, так и технологической целесообразностью. Например, метод непрерывной полимеризации, весьма рациональный при крупнотоннажном производстве, экономически не выгодно применять для выпуска сравнительно небольших партий.

Эмульсионным способом получают синтетические латексы (например, стирол-бутадиеновый, акрилатный, хлорвиниловый и др.), широко применяемые в качестве связующих для воднодисперсионных красок. Подобным же образом получают и поливинилацетатную эмульсию (дисперсию поливинилацетата в воде, стабилизированную пенным ПАВ), хотя технология ее получения несколько отличается от технологии синтеза латексов. Особенность этого процесса состоит в том, что в качестве ПАВ используется растворимый в воде, но нерастворимый в мономере высокомолекулярный продукт — поливиниловый спирт (ПВС), который играет роль стабилизатора.

Капли мономера, образующиеся в результате интенсивного перемешивания смеси мономера с водой, обволакиваются пленкой ПВС (иногда для этой цели применяют частично омыленный поливинилацетат — сольвар), а инициатором служит перекись водорода, которая, будучи растворима в воде, легко проникает через «пленку» ПВС и вызывает полимеризацию в каплях мономера. Такое оформление реакции приводит к тому, что частицы поливинилацетатной водной дисперсии имеют размеры, почти на порядок превышающие размеры латексных частиц. Их средний размер находится в пределах 0,5—2 мк, но отдельные частицы достигают 10 мк и более. Для лакокрасочных целей обычно используют водную дисперсию

поливинилацетата, пластифицированную 15% дибутилфталата, который вводят либо в виде эмульсии в готовую дисперсию полимера, либо смешивают с мономером до полимеризации.

Проводить полимеризацию в концентрированных эмульсиях по ряду причин бывает трудно, поэтому латексы с содержанием полимера 40% и менее, используемые в качестве связующих для воднодисперсионных красок, приходится подвергать концентрированию, повышая

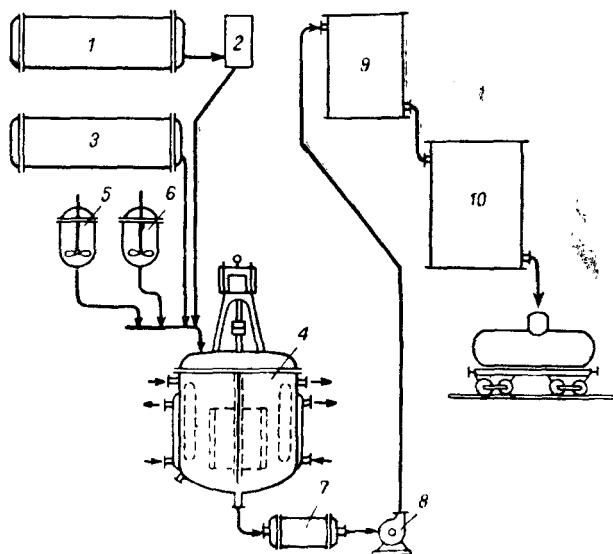


Рис. 2. Схема получения синтетических латексов:

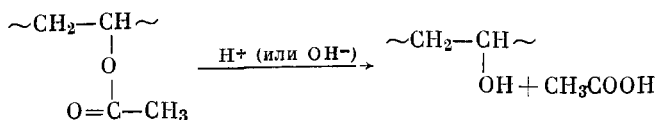
1 — цистерна с бутадиеном; 2 — очиститель; 3 — цистерна со стиролом; 4 — полимеризатор (теплоноситель — рассол); 5 — смеситель для приготовления эмульгирующей смеси; 6 — аппарат для растворения инициатора; 7 — фильтр; 8 — насос; 9 — сборник латекса; 10 — типизатор.

содержание полимера до 48—50% и выше. Приемы концентрирования латексов весьма разнообразны [14] (методы «точки загустевания», сливкообразования, упаривания, сепарации и др.). При получении концентрированных стирол-бутадиеновых латексов непосредственно в процессе полимеризации (55—60% вместо 25—30%) размер частиц увеличивается примерно вдвое по сравнению с обычным латексом (2000—2200 Å вместо 800 Å).

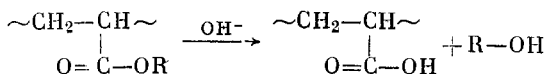
Получение и модификация водорастворимых пленкообразователей путем полимераналогичных превращений

Помимо реакций полимеризации и поликонденсации, приводящих к образованию полимерных молекул из соответствующих мономеров, необходимо остановиться еще на одном способе получения пленко-

образователей — полимераналогичных превращениях. Это химические процессы, связанные с преобразованием части или большинства боковых групп полимеров и не затрагивающие основной полимерной цепи. Типичным примером может служить получение водорастворимого полимера — поливинилового спирта (ПВС) — из водонерастворимого поливинилацетата. Схематически этот процесс можно изобразить следующим образом:

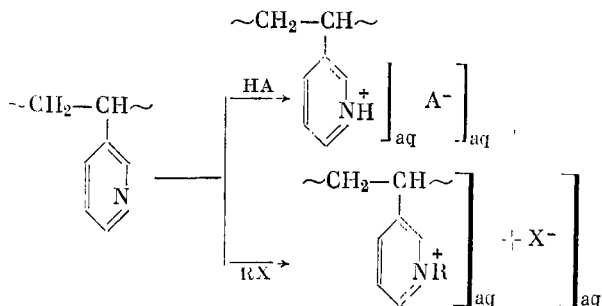


Этим же путем можно придать водорастворимость и сополимерам винилацетата. К полимераналогичным превращениям относится также реакция омыления полимеров и сополимеров акриловых эфиров:



Омывая полиакрилат на 20—40%, получают полимерный пленкообразователь, растворимый в воде при добавлении щелочи. В известном смысле и реакцию солеобразования карбоксилсодержащих сополимеров, протекающую при обработке их щелочами или органическими основаниями с целью придания им растворимости в воде, можно рассматривать как полимераналогичное превращение, поскольку при этом изменяется природа боковой функциональной группы.

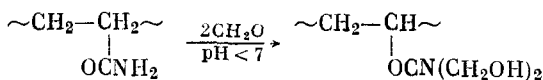
Пиридинсодержащие сополимеры, нерастворимые в воде, могут быть переведены в водорастворимое состояние путем обработки достаточно сильными кислотами (обычно $K_1 \geq 10^{-3}$) или галогеналкилами (галогенарилами) по схеме:



R - Alk или Ar; A — анион; aq — гидратная оболочка иона

В качестве примера модификации водорастворимого полимера с целью введения в него новых гидрофильных и реакционноспособных

групп можно указать на реакцию метоксилирования (или этоксилирования) полимеров и сополимеров, содержащих акриламид:



Однако наиболее важны полимераналогичные превращения при отверждении пленкообразователей на подложке. Именно реакции между функциональными группами различных полимерных цепей, часто с участием других (иногда низкомолекулярных) реагентов, приводят к трехмерному сшиванию полимеров, что составляет «химический аспект» пленкообразования. Эти реакции весьма разнообразны и будут рассмотрены в гл. VI.

СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

В полимерах можно реализовать в общем случае три *агрегатных* состояния: *стеклообразное*, *высокоэластическое* и *вязкотекучее*, и два *фазовых* состояния: *аморфное* и *кристаллическое*.

Длинноцепное строение полимеров приводит к появлению ряда свойств, отсутствующих у низкомолекулярных веществ. Хотя межмолекулярные силы, определяющие энергию когезии полимеров (см. стр. 14) в расчете на одно мономерное звено составляют величины того же порядка, что у низкомолекулярных жидкостей, полимеры не существуют в газообразном состоянии (температура их разложения значительно ниже температуры кипения). Кроме того, большинство полимерных молекул не являются жесткими, и выше температуры стеклования звенья макромолекул (по определению Куна, *кинетические сегменты*) участвуют в тепловом движении. Сегментальная подвижность обусловлена активированным вращением звеньев вокруг осей ординарных связей C—C (C—O, C—S и т. д.) и деформацией валентных углов. Сегментальная подвижность зависит от природы силовых полей макромолекулы, от строения и геометрии цепи и заместителей у атомов углерода. Введение в полимерную цепь атома или группы, не имеющей заместителя, например кислорода, увеличивает сегментальную подвижность. Большие полярные заместители (фенильное кольцо в полистироле, ацильный радикал в поливинилацетате, атом хлора в поливинилхлориде) повышают энергию активации перемещения звеньев и снижают сегментальную подвижность. Поэтому такие полимеры при комнатной температуре находятся в стеклообразном состоянии.

У полимеров с высокой сегментальной подвижностью реализуется *высокоэластическое состояние*. Каучуки (эластомеры) находятся в высокоэластическом состоянии при обычной температуре, а некоторые пластики переходят в это состояние при повышенной температуре. Впрочем, у ряда аморфных полимеров (полистирола, поливинилхлорида) температурный интервал высокоэластичности настолько незна-

чителен, что температуру стеклования и температуру плавления, соответствующую переходу полимера в пластичное или вязкотекучее состояние, разделяют всего несколько градусов.

Способность полимеров кристаллизоваться и формировать упорядоченные *надмолекулярные структуры*, открытая и изученная сравнительно недавно, причем особенно фундаментально в работах школы Каргина, представляет собой интересное и важное с технологической точки зрения явление.

Нерегулярно построенные и разветвленные полимеры обычно являются аморфными. Таковы все статистические сополимеры и многие гомополимеры, полученные по свободнорадикальному механизму. Более регулярно построенные полимеры, главным образом полученные методами стереоспецифической полимеризации, в той или иной мере склонны к формированию высокоупорядоченных надмолекулярных образований (кристаллитов, сферолитов и т. д.).

Степень кристалличности в технических полимерах может колебаться от 0 до 97 %, а из некоторых полимеров, например из поливинилового спирта, могут быть получены монокристаллы [15]. Тот факт, что степень кристалличности полимеров практически никогда не достигает 100 % (обычно она ниже 97 % даже у хорошо кристаллизующихся полимеров), указывает на одновременное присутствие в полимере, и в частности в пленке кристаллизующегося полимера, двух фаз: кристаллической и аморфной. Их соотношение в значительной мере определяет физико-механические и другие свойства изделий из кристаллизующихся полимеров [16].

В лакокрасочной технике, и особенно в технологии водных красок, используют главным образом аморфные или плохо кристаллизующиеся полимеры. Это связано с тем, что пленки с большим содержанием кристаллической фазы имеют плохую адгезию и высокие внутренние напряжения. Однако представление об аморфных полимерах как о совершенно неупорядоченных структурах в настоящее время отброшено благодаря работам школы Каргина [17] и некоторых зарубежных ученых. Даже полностью аморфные полимеры характеризуются определенной надмолекулярной упорядоченностью, как и кристаллизующиеся низкомолекулярные жидкости, а в процессе эксплуатации полимерного материала эта упорядоченность может возрастать.

Очевидно, что надмолекулярная структура полимера «закодирована» в строении его молекулярной цепи. С точки зрения теории информации нерегулярные полимеры получены в условиях сильного «шума» *, искажающего информацию, которая должна содержаться в строении цепи. Полимеры, формирующие упорядоченные надмолекулярные, в том числе и кристаллические, структуры имеют большой запас специфической информации. При их получении шум сведен к минимуму. Однако шумы не могут быть равны нулю

* В теории информации «шумами» называют факторы, вызывающие потерю или искажение информации в процессе ее передачи.

даже при стереоспецифической полимеризации (потери информации происходят при каждом процессе, связанном с ее передачей), поэтому в каждом кристаллическом полимере имеется аморфная фаза, а полимеры, построенные из некристаллических, но упорядоченных

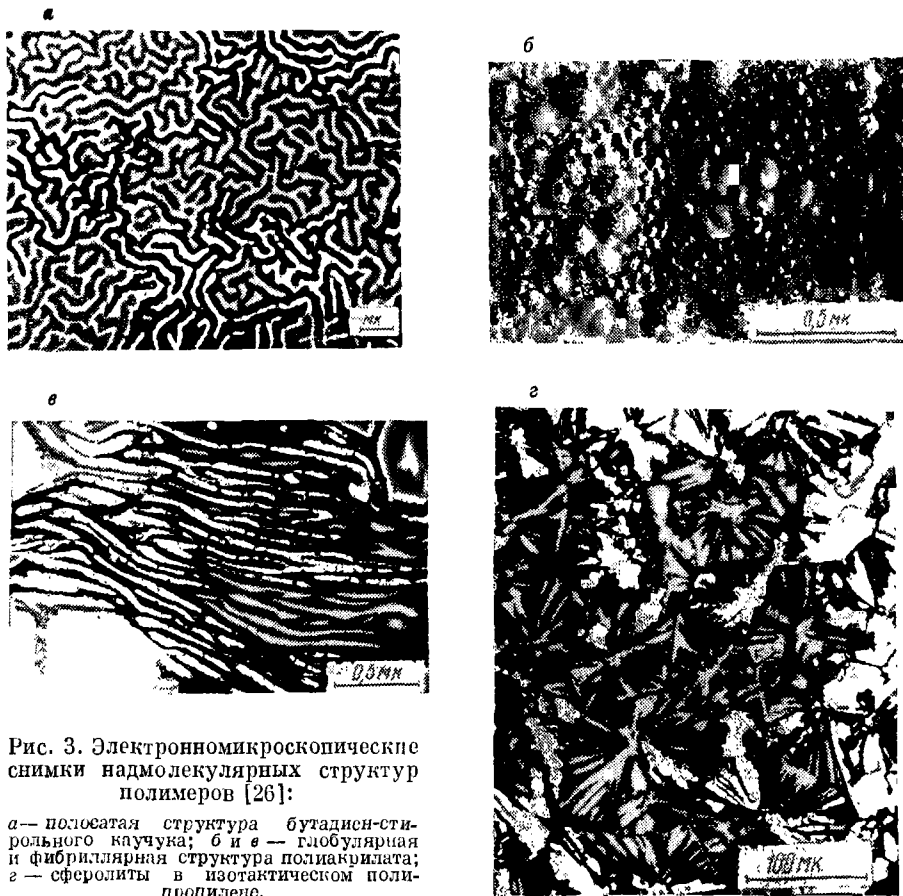


Рис. 3. Электронномикроскопические снимки надмолекулярных структур полимеров [26]:

а — полосатая структура бутадиен-стирольного каучука; *б* и *в* — глобулярная и фибриллярная структура полиакрилата; *г* — сферолиты в изотактическом полипропилене.

полимолекулярных образований, всегда содержат и неупорядоченные участки. Такое положение характерно для низкомолекулярных тел (например, дефекты кристаллов), но в твердой фазе полимеров оно проявляется в большей степени.

В аморфных полимерах надмолекулярная организация остается на первичных надмолекулярных структурах, в кристаллических полимерах существует большое разнообразие усложняющихся структур. По последним данным [18], при значительном разнообра-

зии структурных форм в полимерах можно отчетливо выделить четыре основные формы (рис. 3):

1) глобулярная — преимущественно в конденсационных полимерах;

2) полосатая — в эластомерах (каучуках);

3) фибриллярная — упорядоченная структура в аморфных полимерах, а также самая начальная стадия кристаллизации в кристаллических;

4) крупные структурные образования в кристаллических полимерах — сферолиты и единичные кристаллы (монокристаллы).

Формирование последнего вида структур неблагоприятно отражается на свойствах покрытий: происходит растрескивание из-за больших внутренних напряжений и понижение адгезии. Всегда благоприятно образование простых фибриллярных структур; полосатые, очевидно, занимают промежуточное положение.

Каргин и сотрудники [19] показали, что в лаковых пленках аморфного сополимера бутилметакрилата с метакриловой кислотой (БМК-5)

в процессе старения возникают крупные надмолекулярные структуры, что приводит к ускоренной деструкции полимера под действием солнечного света. Некоторые кристаллические органические и металлоорганические продукты усиливают эти процессы. Это необходимо учитывать в процессе эксплуатации любых лакокрасочных покрытий.

Разнообразие агрегатных и фазовых состояний, и в особенности точки их взаимных переходов *, в значительной мере определяются не только правильностью чередования и расположения мономерных звеньев в полимерной цепи и природой их силовых полей, но и строением полимерной цепи в целом. С этой точки зрения различают три основных типа макроцепей: линейный полимер, разветвленный полимер и пространственно сшитый (трехмерный) полимер (рис. 4).

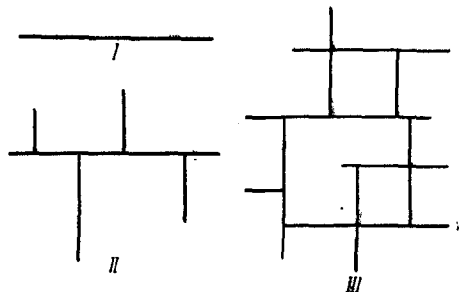


Рис. 4. Основные типы структуры макроцепей:

I — линейный неразветвленный полимер; II — разветвленный полимер; III — пространственно сшитый полимер.

* Под точкой фазового перехода понимают то значение термодинамического параметра состояния (температуры, давления), при котором изменяется величина свободной энергии фазы, например за счет кристаллизации или, наоборот, аморфизации. Изменение агрегатного состояния связано с изменением первой производной функции свободной энергии по соответствующему параметру и носит название «фазового перехода второго ряда». Таковы, например, температуры стеклования и текучести.

Различия между структурами *I* и *II* с точки зрения свойств полимерного материала невелики, если не считать худшей растворимости полимера структуры *II*. Наибольший интерес для технологии защитных покрытий представляют методы получения полимеров со структурой *III*, которая отвечает нерастворимому и неплавкому состоянию пленкообразователя после формирования пленки на подложке. К таким методам относятся реакции функциональных групп полимеров и смол с низкомолекулярными сшивающими агентами, например сшивание эпоксидных смол диаминами, полиаминами, некоторыми кислотами и другими соединениями, а также непосредственное взаимодействие функциональных групп смол и полимеров. В настоящее время трудно найти полимер, который, будучи даже типичным термопластом, не мог бы быть переведен в сшитое состояние тем или иным химическим или физическим методом (УФ-, рентгеновское и γ -облучение, действие быстрых электронов и т. д.) [20].

Межмолекулярное сшивание приводит к затвердеванию жидких олигомерных смол. Высокомолекулярные соединения, находящиеся при температуре эксплуатации в высокоэластическом состоянии, в результате межмолекулярного сшивания значительно упрочняются, не теряя эластичности, а температура стеклования их повышается [21]. Количественно это показано в простой форме Сибаяма Кёити [22]. На основании предположения о том, что уменьшение объема полимера V , происходящее при межмолекулярном сшивании, связано линейно с величиной полимерной цепи между узлами сшивки M_c , или с обратной величиной «густоты сшивки» ρ (что можно выразить через количество сшивок в 1 см^3 полимера, или через количество молей сшивающего агента на 1 г полимера)

$$-\frac{dV}{d\rho} = kM_c = \frac{k}{\rho}$$

было получено теоретическое выражение, связывающее температуру стеклования полимера T_g с плотностью сшивки:

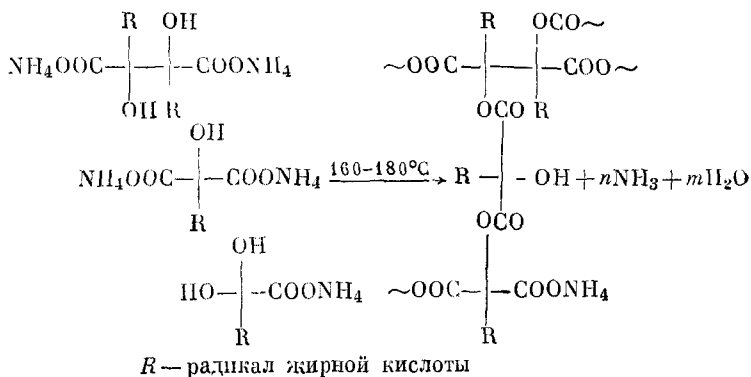
$$T_g = k_1 \ln \left[k_2 \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) \right]$$

где k_1 , k_2 и ρ_0 — константы.

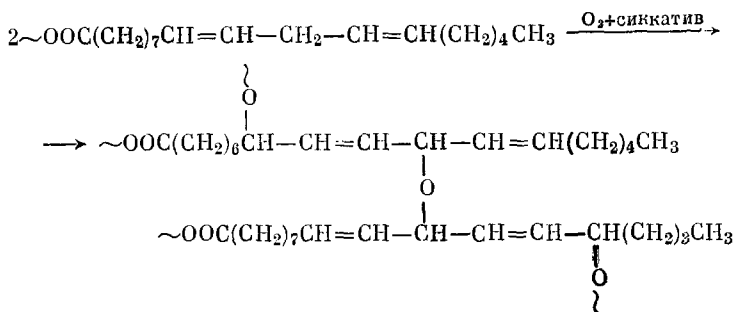
Для таких полимеров, как полиэтилен, некоторые каучуки и алкидные смолы, это выражение справедливо в интервале значений ρ от 0,1 до 0,5 моль/г.

Примером реакций, приводящих к межмолекулярному сшиванию и образованию пространственной структуры могут служить процессы, протекающие при термообработке в присутствии кислорода воздуха в водорастворимых алкидных смолах, представляющих собой модифицированные непредельными жирными кислотами полиэфирные глицирина (или другого многоатомного спирта) и фталевой кислоты.

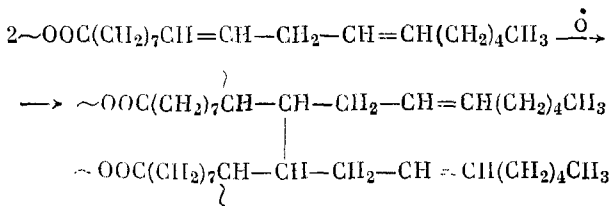
1. Сшивание в результате взаимодействия функциональных групп: полиэфирной цепи:



2. Сшивание в результате окисления метиленовых групп жирнокислотных радикалов, находящихся в α -положении по отношению к двойным связям:



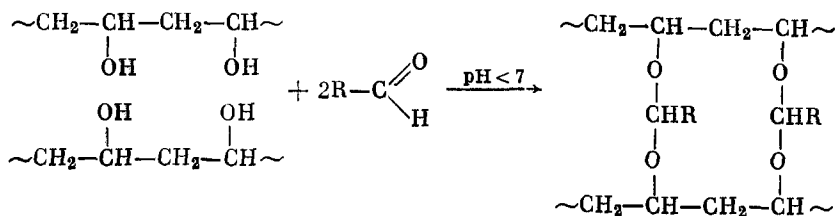
3. Сшивание в результате взаимодействия двойных связей, содержащихся в радикалах жирных кислот (по механизму радикальной полимеризации):



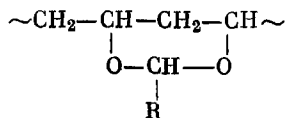
В результате во всех трех случаях образуются структуры III (см. рис. 4).

Другой водорастворимый пленкообразователь — поливиниловый спирт — способен под действием альдегидов в присутствии сильных

минеральных кислот (соляной, серной и др.) переходить в пространственно сшитое состояние вследствие образования ацетальных мостиков:



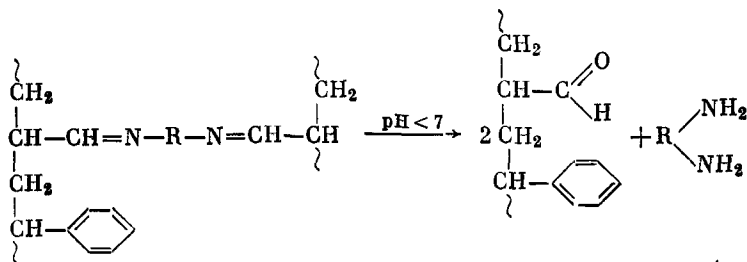
Разумеется, наряду с образованием межмолекулярных ацетальных связей происходит образование и внутримолекулярных ацеталей:



Если образуются только внутримолекулярные ацетали, то структура макромолекулы напоминает структуру II (см. рис. 4).

Иногда пространственно сшитую структуру, полученную в результате реакции с мостичным реагентом, которым в примере с ПВС служит альдегид, называют *сетчатой структурой*, или «сетчатым полимером». Однако Браун [23] в понятие сетчатый полимер вкладывает несколько иной смысл: он обозначает таким образом класс сравнительно новых полимеров, представляющих собой вытянутые полициклические структуры, построенные в форме своеобразной лесенки.

Наконец следует упомянуть еще об одной разновидности пространственно сшитых полимерных структур — о так называемых обратимых трехмерах, впервые полученных Рингсдорфом и Гребером [24]. Примером таких систем могут служить полимерные производные оснований Шиффа, которые под воздействием растворов сильных минеральных кислот при набухании в подходящем органическом растворителе превращаются в растворимые и плавкие линейные полимеры из-за разрушения азометиновых групп боковой (сшивающей) цепи:



Другим примером обратимых трехмерных структур являются пиридинсодержащие сополимеры, сшитые галогенидами некоторых металлов (цинка, кадмия и др.) [25].

Обратимые трехмерные структуры — сравнительно новый класс полимерных продуктов — могут найти интересное применение в лакокрасочной технике (возобновляемые покрытия, печатные схемы и т. п.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, 1935.
2. H. Zahn, G. B. Gleitmann, Химия и технология полимеров, № 5, 46 (1964).
3. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров, Изд. «Химия», 1964.
4. А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Изд. «Химия», 1964.
5. E. A. Zavaglia, W. A. Mosher, F. W. Billmeyer, *Offic. Digest*, 37, 229 (1965).
6. У. Бёрлент, А. Хофман, Привитые и блок-сополимеры, ИЛ, 1963.
7. В. А. Каргин, Современные проблемы науки о полимерах, Изд. МГУ, 1963.
8. А. И. Юрженко, ЖОХ, 16, 1171 (1946); Изв. АН СССР, 55, 355 (1946).
9. W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc., 69, 1428 (1947).
10. W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).
11. A. M. Borders, R. M. Pierson, *Ind. Eng. Chem.*, 40, 1473 (1948).
12. Накагаки Масаюки, Сонэ Сэцуоки, J. Pharmac. Soc. Japan, 84, 151 (1964); РЖХим, 5В897 (1965).
13. А. Б. Таубман, С. А. Никитина, VI Юбилейная Всесоюзная конференция по коллоидной химии (тезисы докладов), Воронеж, 1968, стр. 45.
14. О. Б. Литвин, Синтетические латексы, Госхимиздат, 1963.
15. Монобэ Кадаэо, Фудзибара Ясуо, Кобунси кагаку, *Chem. High Polym.*, 21, 179 (1964); РЖХим, 8642 (1965).
16. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, Изд. «Химия», 1966.
17. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. А. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131 (1957).
18. В. А. Каргин, Успехи химии, 35, 1006 (1966).
19. В. А. Каргин, М. И. Карякина, З. Я. Берестнева, Н. В. Майорова, ДАН СССР, 170, 369 (1966).
20. И. А. Арбузова, Е. И. Ростовский, X Научн. конф. ин-та высокомогл. соедин., Изд. «Наука», 1963.
21. H. S. Lilley, *Paint Technol.*, 22, № 255, 444 (1959); 22, № 256, 7 (1959).
22. Сибаяма Кеити, Кобунси кагаку, *Chem. High Polym.*, 18, 183 (1961); РЖХим, 24Р27 (1962).
23. J. F. Brown, Химия и технология полимеров, № 5, 3 (1964).
24. H. Ringsdorf, G. Greber, *Makromolek. Chem.*, 31, 50 (1959).
25. Е. П. Копылов и др., Каучук и резина, 22, № 7, 9 (1963).
26. В. А. Каргин, Г. А. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. «Химия», 1967.

ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

В связующих растворного и дисперсионного типов полимерный пленкообразователь находится в различном состоянии. *Растворы пленкообразователей* представляют собой однофазные системы, равновесные и термодинамически обратимые, где полимер молекулярно



Рис. 5. Схематическое изображение полимерных частиц коллоидных размеров (на примере полиметилакрилата различной степени гидролиза):

I — частица лиофобного золя; *II* — частица микрогеля — переходный тип золя (полимер гидролизован на 10—20 % в водном растворе щелочи); *III* — макромолекулы в растворе (полимер гидролизован на 40 % и более в водном растворе щелочи).

распределен в низкомолекулярной жидкости. *Дисперсии пленкообразователей*, двухфазные, неравновесные, принципиально необратимые системы, включают полимерные частицы, которые являются микрофазой и состоят из 10^2 — 10^5 макромолекул. Растворы полимеров относят к лиофильным, а дисперсии большинства полимеров, например синтетические латексы, — к лиофобным коллоидам.

Существует целый ряд переходных систем, где величина свободной межфазной энергии достаточно низка и где низкомолекулярные фракции полимера находятся в растворенном состоянии, а растворитель частично переходит в фазу полимерных частиц. Это так называемые *микрогели*, которым присущи некоторые свойства как лиофильных, так и лиофобных коллоидов. В системах с неводной средой типичными представителями этого вида дисперсий являются органодисперсии (органозоли).

Переход от лиофобного золя к полимерному раствору можно наблюдать у одного и того же полимера по мере накопления гидрофильных групп макроцепи. В качестве примера на рис. 5 изображены различные коллоидные состояния полиметилакрилата в зависимости от степени омыления.

В дальнейшем будут рассмотрены лишь те системы, где растворителем или дисперсионной средой служит вода. Однако в лиофобных дисперсиях полимеров вода является растворителем не полимера, а целого ряда компонентов, обуславливающих стабильность дисперсии.

СТРОЕНИЕ И СТРУКТУРА ВОДЫ

Вода — специфический и чрезвычайно своеобразный растворитель. Особенности воды как растворителя тесным образом связаны с ее структурой.

В паровой фазе молекула воды имеет уголковую форму с длиной связи $O-H$ $0,958 \text{ \AA}$ (обе связи $O-H$ равноценны) и углом $H-O-H$, равным $104^\circ 45'$; расстояние между протонами составляет $1,518 \text{ \AA}$. В конденсированной фазе в зависимости от температуры, давления, наличия примесей и других факторов эти параметры несколько меняются. Две наиболее принятые модели молекулы воды показаны на рис. 6 [1]. Гидриды других элементов VI группы Периодической системы, имеющих большие атомные радиусы, характеризуются углом $H-O-H$, близким к 90° . Несколько бóльшая величина угла между связями у воды объясняется отталкиванием близко расположенных атомов водорода друг от друга и повышенной ионностью связи $O-H$ из-за сильного смещения электронов к кислороду. В молекуле воды проявляется антагонизм между тенденцией к сохранению нормальной величины угла (90°), выгодной с квантово-химической точки зрения, и тенденцией к увеличению расстояния между протонами до удвоенного межмолекулярного радиуса водорода ($2,34 \text{ \AA}$).

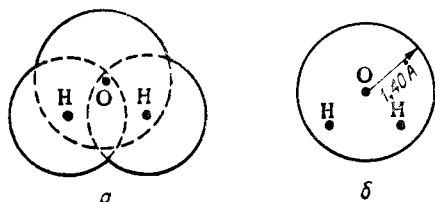


Рис. 6. Модель молекулы воды, построенная с использованием межмолекулярных радиусов (а) [1], и упрощенная (б).

Сопряжение двух протонов с электронной оболочкой атома кислорода приводит к возникновению двух отрицательных полюсов с избытком электронной плотности в наиболее удаленных от протонов местах молекулы. Поэтому появляются места, наиболее благоприятные для образования водородных связей с атомами водорода других молекул. Таким образом, каждая молекула воды связана с соседними четырьмя H -связями, которые ввиду их полной равноценности стремятся расположиться наиболее симметричным образом, т. е. быть направленными к вершинам правильного тетраэдра [2]. Такая модель молекулы воды, предложенная Берналом и Фаулером [3], ныне завоевала всеобщее признание. Тетраэдрическим строением молекулы воды обусловлен характер структуры жидкой

воды, льда, кристаллогидратов и ближайших к ионам и полярным группам гидратных оболочек в водных растворах.

В кристаллах молекула воды укладывается таким образом, что ее средний радиус всегда близок к $1,4 \text{ \AA}$, т. е. не отличается заметно ни от ионного, ни от межмолекулярного радиуса кислорода (соответственно $1,36$ и $1,40 \text{ \AA}$). Аналогичная картина в структуре кристаллогидратов обусловлена тем, что каждая молекула воды поворачивается к катионам своими отрицательными полюсами и «протонные выступы» с ними не соприкасаются. С анионами в таких соединениях молекулы воды, как правило, образуют водородные связи. Таким образом, в первом приближении можно считать, что во всех структурных образованиях молекула воды ведет себя как сфера с радиусом около $1,4 \text{ \AA}$, имеющая четыре электрических полюса.

Для воды, как и для других жидкостей в конденсированной фазе, характерна определенная закономерность в относительном расположении молекул. Обычно говорят о ближнем порядке в жидкости, понимая под этим существование размытых вариантов структур соответствующих кристаллических тел. Хотя вода — самая аномальная из всех жидкостей, однако структурные представления ближнего порядка характерны для нее, пожалуй, больше, чем для какой-либо другой жидкости.

Многие свойства жидкой воды могут быть удачно объяснены на основании двухструктурной модели Холла [4]. По Холлу, жидкая вода в температурном интервале $0-38^\circ \text{C}$ состоит из двух различных, находящихся в равновесии, структур: *льдоподобной* (структура 1) и *плотноупакованной* (структура 2). Принимается, что структура 1 является «ажурной», со множеством пустот, и аналогична структуре льда. Структура 2 представляет собой структуру 1, пустоты которой заполнены молекулами воды. При этом структура 1 деформируется и молекулы располагаются таким образом, что реализуется максимальное количество межмолекулярных водородных связей. Элементарная ячейка структуры 2 октаэдрична. Разность молярных объемов структур 1 и 2 принимается равной $\sim 8 \text{ см}^3$.

Соотношение между обеими структурами в жидкой воде может быть рассчитано несколькими способами. Из выражения для молярного объема воды как суммы объемов структур 1 и 2 при 0°C (причем плотность структуры 2 по геометрическим соображениям принимается в 1,5 раза больше плотности структуры 1) получено, что молярная доля структуры 1 составляет $0,75$ [5]. По данным Холла, эта величина несколько ниже ($0,72$). Подобный же результат дает и термодинамическое рассмотрение структуры воды [5]. Пусть равновесие между структурами 1 и 2 выражается соотношением:

$$RT \ln \frac{a_1}{a_2} = \mu_1^0 - \mu_2^0 = RT \ln K' \quad (1)$$

где a_1 и a_2 — активности льдоподобной и плотноупакованной структур; μ_1^0 и μ_2^0 — химические потенциалы «чистых» структур; K' — константа равновесия.

Активности, входящие в уравнение (1), можно заменить на молярные доли N_x и N_u :

$$RT \ln K' = RT \ln \frac{a_x}{a_u} \simeq RT \ln \frac{N_x}{N_u} \quad (2)$$

Величина $\mu_u^0 - \mu_x^0 = RT \ln K'$ при 0°C оценивается в 500 кал [6]. Из уравнения (2) молярная доля льдоподобной структуры составляет 0,71. Отсюда же следует, что структуры неравноценны не только геометрически, но и энергетически.

Растворенные в воде вещества резко меняют ее структуру. Тем не менее, как будет показано в дальнейшем, структурными представлениями широко пользуются для объяснения строения и свойств водных растворов.

ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Структура водных растворов низкомолекулярных электролитов изучена достаточно подробно. Количественное описание ионных взаимодействий и на этой основе некоторых свойств разбавленных растворов электролитов было впервые дано в известной электростатической теории Дебая — Хюккеля [7], которая оказалась весьма плодотворной и до сих пор не потеряла своего значения, хотя в настоящее время она является далеко не единственной [8—10].

Эта теория рассматривает раствор электролита как статистическую систему заряженных частиц, взаимное расположение и взаимодействие между которыми определяется кулоновскими силами. Однако в теории Дебая — Хюккеля не учитывается изменение гидратации под влиянием межионных взаимодействий и растворитель рассматривается как сплошной диэлектрик с неизменной диэлектрической проницаемостью. Поэтому эта теория оказалась непригодной для объяснения свойств растворов электролитов в области средних и высоких концентраций.

Исследованиями последних лет показано, что в не слишком разбавленных водных растворах заметная доля ионов находится в виде ионных пар, в которых ионы связаны электростатическими силами, а во многих неводных растворах ассоциация становится доминирующим фактором [11]. Поэтому большой интерес представляет теория водных растворов электролитов, разработанная Самойловым [12], в которой рассматривается весь комплекс межчастичных взаимодействий, и особенно взаимодействий ион — вода, что позволяет пользоваться ее предпосылками для количественного решения некоторых задач теории водных растворов электролитов.

В соответствии с теорией Самойлова изменение свойств воды при введении в нее ионов связано с двумя направлениями изменения структуры воды. Во-первых, действие поля иона приводит к нарушению взаимной упорядоченности молекул, характерной для чистой

воды. Это сопровождается увеличением энтропии (эффект разупорядочения). Во-вторых, действие поля ионов приводит к ориентации молекул воды в этом поле, а следовательно, и к некоторой новой упорядоченности (эффект упорядочения), и сопровождается уменьшением энтропии. Общий знак изменения энтропии, связанного с изменением структуры воды под действием поля ионов, зависит от преобладающего влияния одного из этих эффектов.

Взаимодействие молекул воды с ионами и молекулами неионного растворенного вещества называется *гидратацией* (частный случай *сольватации*). Различают положительную и отрицательную гидратацию.

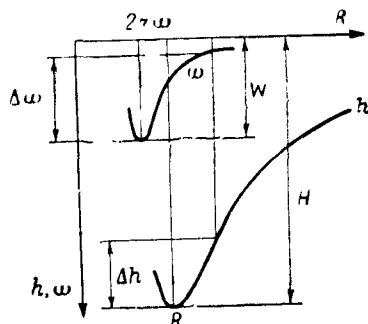


Рис. 7. Возможные соотношения между величинами H , W , Δh и Δw [12].

Кроме положительной и отрицательной гидратации, по Самойлову, различают ближнюю и дальнюю гидратацию. Ближняя гидратация — это взаимодействие ионов с ближайшим окружением из молекул воды; дальняя гидратация — это поляризация окружающей жидкости под действием поля ионов. Ближняя гидратация влияет прежде всего на подвижность (трансляционное движение) молекул воды. Поэтому ближняя гидратация — не просто «связывание» большего или меньшего количества воды, а проявление разной интенсивности взаимодействия с ближайшими молекулами растворителя. Она может быть охарактеризована изменением под действием поля ионов потенциального барьера ΔE , разделяющего соседние положения равновесия молекул воды. Эта величина непосредственно определяет обмен молекул воды, т. е. активированные скачки молекул из одного положения равновесия в другое, и выражается следующим образом:

$$\frac{\tau_i}{\tau} = \exp \frac{\Delta E}{RT} \quad (3)$$

где τ_i/τ — отношение среднего времени пребывания молекул воды в положении равновесия в ближайшем окружении иона к среднему времени пребывания молекул воды в положении равновесия в структуре воды.

Обмен молекул воды определяется не полными значениями энергии взаимодействия между частицами, а изменением ее на малых расстояниях. Поэтому основное значение имеют различия крутизны кривых энергий взаимодействия иона с ближайшими молекулами воды (крутизна вблизи максимума потенциала, рис. 7). Большие величины энергии взаимодействия H молекул воды с ионом не обязательно должны приводить к медленному обмену. Например, если величина H больше величины W — энергии взаимодействия молекул

воды между собой*, то обмен гидратной воды может происходить быстрее, чем обмен свободной воды, поскольку потенциальный барьер, разделяющий два соседних положения равновесия вблизи иона, ниже, чем соответствующий потенциальный барьер в той части объема воды, которая не испытывает на себе влияние иона ($\Delta\omega > \Delta h$ и $\Delta E < 0$, т. е. $\tau_i/\tau < 1$). Это выполняется при отрицательной гидратации.

При положительной гидратации «перескоки» молекул воды в гидратном слое, названные Самойловым «трансляциями», более затруднены, чем в чистой воде ($\Delta E > 0$ и $\tau_i/\tau > 1$). Здесь $\Delta\omega$ и Δh — изменения потенциальной энергии молекулы воды в поле соответственно соседней молекулы воды или иона при смещении данной молекулы из ближайшего к данной частице положения равновесия до вершины потенциального барьера (см. рис. 7).

С кинетической точки зрения при положительной гидратации происходит замедление движения ближайших к иону молекул воды. При отрицательной гидратации трансляционное движение молекул воды в поле иона усиливается по сравнению с трансляционным движением в свободной воде и обмен становится более частым. Таким образом, величины ΔE и τ_i/τ представляют особый интерес при изучении гидратации. Однако теоретическое определение их затруднено отсутствием данных о величине Δh и $\Delta\omega$. Экспериментально величина τ_i/τ может быть определена по числам переноса отдельных ионов, самодиффузии в растворах электролитов и в чистой воде, а также некоторыми другими методами.

Обычно считается, что наибольшему энергетическому и структурному изменению подвергается лишь первый слой молекул воды. Тем не менее значение чисел гидратации** для одного и того же иона зависит от способа их определения (табл. 3).

Таблица 3

Числа гидратации некоторых ионов, определенные различными методами [13]

Ион	Метод определения			
	протонный резонанс	электропроводность	диффузия	по Самойлову [12]
Li^+	5	7	2.5	3.8
Na^+	3	5	1.0	3.7
K^+	1	—	0.6	3.8
Mg^{2+}	6	12	—	3.8
Al^{3+}	16	—	—	—
Cl^-	2	—	0.2	4.4
OH^-	4	—	—	—
SO_4^{2-}	5	—	—	—

* H и W — полные значения энергии, необходимой для удаления взаимодействующих частиц на бесконечные расстояния.

** Число гидратации — количество молекул воды в гидратной оболочке иона или растворенной молекулы.

Согласно теории Самойлова число гидратации должно быть близко к 4, причем нет принципиального различия в координации воды катионами и анионами, как бы «замещающими» молекулы воды в ее структуре. Это хорошо согласуется с октаэдрической структурой воды, но не согласуется с данными, полученными различными методами.

Что касается межионных взаимодействий, то они проявляются на расстояниях в десятки и даже сотни ангстрем.

Крестов [14] приводит интересное сопоставление изменения энтропии воды, связанное с ее структурными изменениями под действием ионов, с величиной ионных радиусов. Оказывается, что по мере увеличения радиуса изoeлектронных ионов отрицательное изменение энтропии воды при гидратации переходит в положительное. Так если ионы лития и натрия в водных растворах гидратированы положительно, что соответствует отрицательному изменению энтропии растворителя, то уже ионы калия и рубидия гидратированы отрицательно. Численно это выражается следующим образом:

Катион	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺
Изменение энтропии воды при гидратации, э. е.	-10.9	-1.3	+8.1	+12.5

Для катионов с электронной структурой инертных газов изменение положительной гидратации на отрицательную происходит приблизительно при следующих значениях ионных радиусов:

Катион	Радиус, Å	Анион *	Радиус, Å
Однозарядный	1.1	Однозарядный	1.8
Двухзарядный	1.7	Двухзарядный	2.2
Трехзарядный	1.9		

* С электронной структурой инертных газов.

Отсюда, в частности, следует, что для хлорида натрия (ионные радиусы Na⁺ и Cl⁻ 0,98 и 1,81 Å, соответственно) изменение энтропии, характеризующее структурные изменения воды при гидратации, близко к нулю.

ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

В технологии водных красок растворного типа растворителем часто служит не чистая вода, а ее смесь с различными органическими растворителями (спиртами, простыми и сложными эфирами, кетонами и пр.). Поэтому в настоящем разделе мы кратко остановимся на некоторых особенностях структуры таких растворителей.

Как известно, среди органических растворителей лишь сравнительно немногие смешиваются с водой. Критерием смешиваемости является достаточная полярность растворителя и, по-видимому, способность к образованию Н-связи. К сожалению, ни одна отдельно взятая константа органического растворителя не может служить

показателем его совместимости с водой, что видно из табл. 4. Однако нетрудно заметить, что смешивающиеся с водой вещества характеризуются достаточно высокими значениями дипольного момента и поляризуемости, обладают протонодонорными или протоноакцепторными группами (вода в отношении водородного связывания как бы «амфотерна») и, таким образом, имеют достаточно высокие значения параметра растворимости (см. стр. 67).

Таблица 4

Некоторые физические константы воды и ряда полярных органических растворителей

Растворитель	Удельная плотность когезионной энергии, (кал/см ³) ^{0,5}	Растворимость в воде при 25° С, г/100 мл	Дипольный момент, D	Поляризуемость, А ³	Диэлектрическая проницаемость при 20° С	Поверхностное натяжение при 20° С, дин/см
Вода	23.4	—	1.84	1.49	80.1	72.7
Метиловый спирт	14.7	Смешивается	1.69	3.9	33.7	22.5
Этиловый спирт	12.7	»	1.67	5.6	25.0	22.3
Пропиловый спирт	11.9	»	1.64	7.3	22.2	23.7
Изопропиловый спирт	11.5	»	1.58	8.4	18.3 (25° С)	21.8 (15° С)
Бутиловый спирт	11.4	7.45	1.66	9.5	17.1 (25° С)	24.6
Амиловый спирт	10.9	2.19	1.80	13.4	13.9 (25° С)	25.6
Ацетон	10.0	Смешивается	2.71	6.6	21.4	23.3
Этиловый эфир	7.7	6.6 (20° С)	1.15	10.0	4.3	17.1

Молекулы смешивающихся с водой органических растворителей обычно невелики и соизмеримы с размерами пустот в льдоподобной структуре воды. Казалось бы, их растворение в воде могло быть подобным растворению неполярных газов (азота, аргона и др.), которое обычно рассматривают как заполнение пустот в структуре воды, чем, кстати, и обусловлена малая растворимость этих газов. Однако внедрение в полости воды полярных молекул сопровождается полной перестройкой структуры воды. Так, в системе вода — этиловый спирт при содержании последнего 10—12 мол. % наблюдается максимум растворимости некоторых солей [15] и аномальная вязкость [16], причем аномалия вязкости исчезает при температуре выше 40° С и на изотермах вязкости не проявляется, что прямо указывает на связь этого явления со структурными изменениями воды.

Все это можно представить на основании следующей схемы. Очевидно, молекулы неэлектролита располагаются в структуре воды, максимально заполняя объем пустот. Когда это возможно, эти молекулы располагаются целиком в пустотах. Если молекула неэлектролита в какой-то мере подобна молекуле воды, то взаимодействие разнородных молекул будет приводить к нарушению в первую очередь льдоподобной структуры воды, в противоположность

неполярным веществам, которые укрепляют льдоподобную структуру. Так, этиловый спирт легко включается в гидродную сетку воды, поэтому, например, при 72°C и эквимолекулярном соотношении

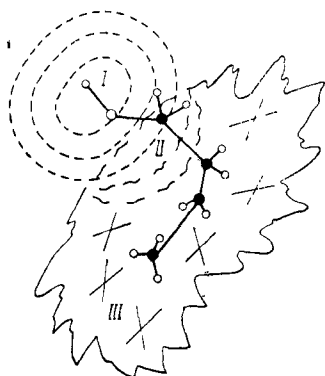


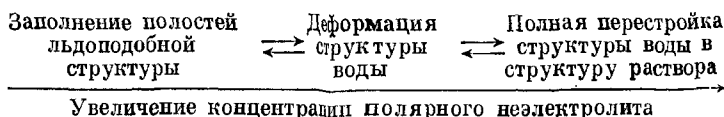
Рис. 8. Молекула бутилового спирта в воде:

I — область преобладания плотноупакованной структуры; *II* — переходная область; *III* — льдоподобная (айсберговая) структура.

○ — Н; ○ — О; ● — С.

компонентов, по данным Ариольда [47], время обмена протонами между разнородными молекулами очень мало и составляет $7,3 \cdot 10^{-3}$ сек, а энергия активации обмена 7,6 ккал/моль. Это значение энергии активации приблизительно соответствует энергии одной из двух Н-связей молекулы воды.* В этом случае льдоподобная структура реализована быть не может. Следовательно, введение небольшого количества полярного компонента увеличивает активность плотноупакованной структуры воды, которая по термодинамическим соображениям является более «активным» растворителем. Дальнейшее увеличение содержания неэлектролита в воде приводит к столь большому искажению ее структуры, что следует говорить уже не о воде как растворителя, а признать существование совершенно нового смешанного раство-

рителя со своей собственной структурой. Схематически это можно представить следующим образом:



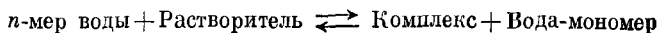
Если размер молекулы неэлектролита гораздо больше размеров пустот и молекула содержит наряду с полярной достаточно большую неполярную группу (как, например, молекула бутилового спирта), то возникает ситуация, схематически изображенная на рис. 8. В этом случае вокруг полярной части молекулы неэлектролита находится область с плотноупакованной «расплавленной» структурой, а вокруг неполярной части — область укрепленной структуры воды, так называемые айсберги.

Как уже отмечено выше, каждой структуре отвечает свое значение химического потенциала, причем для того, чтобы молекула находилась в растворенном состоянии, необходимо выполнение условия $\sum \Delta \mu_i < 0$. Так, этиловый и пропиловый спирты смешиваются с водой, а бутиловый спирт растворяется в воде ограниченно (7,9 г в 100 мл

* Молекула спирта с молекулой воды способна образовать лишь одну Н-связь, две молекулы воды между собой — две.

воды при 20° С). *трет*-Бутиловый спирт, благодаря короткому разветвленному алкильному радикалу, обладает способностью смешиваться с водой. Это связано с тем, что плотноупакованная структура в значительной мере «расплавляет» соседствующую с ней часть льдоподобной структуры. Чем хуже растворимо в воде вещество, тем в большей степени проявляется тенденция к образованию ассоциатов: димеров, тримеров и т. д. Очевидно, что совместимость воды с неэлектролитом определяется соотношением величин полярных и неполярных участков последнего и в определенной степени — строением его молекулы.

Можно считать, что при смешении воды с полярным органическим растворителем выполняются равновесие:



Величина n зависит от температуры, но обычно принимается около 4. Устойчивость комплекса вода — растворитель зависит как от термодинамических условий, так и от природы неэлектролита. Мавель [18], подробно изучивший обмен протонов в смесях воды с различными низкомолекулярными спиртами, установил прямую зависимость степени молекулярной ассоциации от длины и разветвленности алкильных цепей спиртов и пришел к тому же выводу о характере влияния на растворимость соотношения полярной и неполярной частей молекулы неэлектролита.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Растворимость полимеров в воде обусловлена достаточным содержанием полярных групп неионной (ОН, О, NH₂, CONH, CHO) или ионной (SO₃H, COOH, COONa, COOK, COONH₄, NR₂·HX и т. п.) природы в главной или боковых цепях. Полимеры, включающие ионогенные группы, носят название полиэлектролитов. Подробные сведения об их строении и свойствах содержатся в работах [19—21].

Неионные полярные группы, характеризующаясь значительной величиной дипольного момента и поляризуемостью, обладают кроме этого способностью образовывать с молекулами воды водородные связи. Поэтому взаимодействие молекул воды с неионными полярными группами растворяемого вещества обусловлено главным образом диполь-дипольным взаимодействием и водородной связью. В случае ионогенных групп к этим типам межмолекулярных сил прибавляется ион-дипольное взаимодействие. На долю дисперсионных сил, связанных с флюктуацией электронной плотности, приходится небольшая часть энергии взаимодействия полимер — вода. Однако эти силы вносят существенный вклад в энергию взаимодействия молекул растворенного полимера между собой (так называемое гидрофобное взаимодействие), поскольку дисперсионное взаимодействие характерно как для полярных групп, так и для неполярных углеводородных участков полимерной цепи. Еще меньше вклад

индукционных сил, обусловленных смещением электронной плотности под действием поля жесткого диполя.

Каждое соединение характеризуется собственным распределением по интенсивности различных сил, участвующих в межмолекулярном взаимодействии. В частности, для воды суммарная энергия межмолекулярных сил составляет 11,30 ккал/моль; из этой величины на долю дипольного, индукционного и дисперсионного взаимодействия приходится соответственно 8,69, 0,46 и 2,15 ккал/моль. В водном

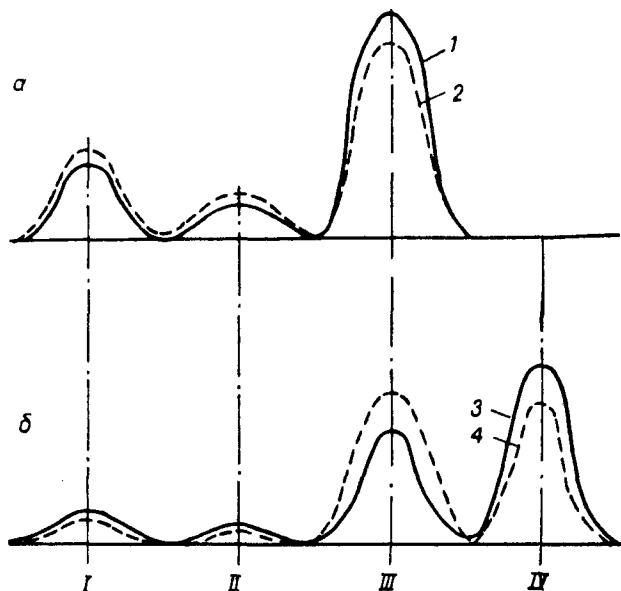


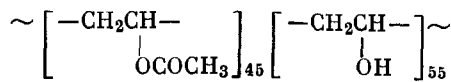
Рис. 9. Относительный вклад различных сил в энергию межмолекулярного взаимодействия в воде, водных растворах неионных полимеров (а) и полиэлектролитов (б):

I — дисперсионные силы; II — индукционные; III — дипольные + водородная связь; IV — ион-дипольные. 1 — вода; 2 — вода — неионный полимер; 3 — вода — полианион; 4 — вода — поликатион.

растворе, как и в других однофазных двухкомпонентных системах, относительные вклады различных сил могут быть определены некоторой нелинейной интерполяцией вкладов, характерных для чистых компонентов. Схематическое распределение вкладов разнородных взаимодействий в воде и водных растворах показано на рис. 9. Полимер можно считать растворимым в воде при достаточном подобии «спектров» их молекулярных сил или преобладании какого-либо одного вида взаимодействия.

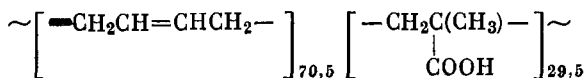
Наличие в молекуле растворяемого полимера ионогенной группы в большей степени способствует растворимости его в воде, чем наличие неионогенной группы, даже такой полярной, как группа ОН. Количественно это можно показать на следующем примере.

Границе растворимости в воде сольваров соответствует степень омыления поливинилацетата ~ 55 мол. % [22]:



Таким образом, на одну полярную группу OH (не считая ацильных групп) приходится неполярная часть с молекулярным весом 115.

Граница растворимости в воде (в присутствии щелочи) сополимеров бутадиена с метакриловой кислотой приходится на содержание в сополимере 40 вес. % (29,5 мол. %) метакриловой кислоты

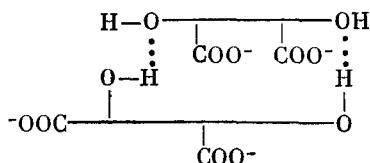


В этом случае с одной ионогенной группой COOH связана неполярная часть с молекулярным весом 215.

Таким простым способом можно заранее рассчитывать состав водорастворимого полимера, который предстоит синтезировать. Кроме того, если принять за основу величину гидрофобной части макромолекулы (115 или 215), переводимой в раствор соответственно одной гидроксильной или карбоксильной группой, и воспользоваться концепцией критического числа гидратации, то нетрудно заранее вычислить ориентировочный состав и даже степень поликонденсации, например, водорастворимой алкидной смолы.

Под *критическим числом гидратации* понимают количество молекул воды, приходящееся на одну полярную неионогенную или ионогенную группу, которое обеспечивает растворимость. При обводненности полимера меньшей, чем это отвечает критическому числу гидратации, полимеры неионной природы ассоциируют вплоть до образования геля, а в полиэлектролитах снижается степень ионизации, что также приводит к гелеобразованию.

Так, в концентрированных (40—50%) водных растворах алкидных смол, молекулы которых содержат как ионогенные, так и неионогенные, главным образом гидроксильные, полярные группы, последние гидратированы в меньшей степени, что и служит причиной появления межмолекулярной ассоциации за счет образования водородной связи:



Такие ассоциаты разрушаются при разбавлении раствора, что выражается в резком снижении их вязкости.

В табл. 5 приведены значения предельных чисел гидратации некоторых ионогенных и неионогенных групп полимеров, рассчитанные на основании данных по вязкости и набуханию, а также ориентировочная величина молекулярного веса гидрофобной части молекулы, которая соответствующей гидрофильной группой переводится в раствор.

Таблица 5

Предельные числа гидратации некоторых ионогенных и неионогенных групп

Полимер	Группа	Число гидратации, моль H_2O на 1 группу	Молекулярный вес растворенного звена	Литература
Сополимер дивинила с 35 вес. % метакриловой кислоты в форме К-соли	COOK	110—135	215	[23]
Поли-2-метил-5-винилпирридинийхлорид	$\text{>N} \cdot HCl$	125—134	215	[24]
Сополимер дивинила с 45 вес. % 2-метил-5-винилпирридинийхлорида	$\text{>N} \cdot HCl$	136	215	[25]
Поливиниловый спирт	OH	95—99	115	[26]
Полиоксипропилен и полиоксипропилен	O	—	30	—

Для приближенной оценки растворимости полимеров полезно ввести количественные представления о гидрофильно-гидрофобном балансе (ГГБ), т. е. о массовом соотношении гидрофильных и гидрофобных участков молекул,

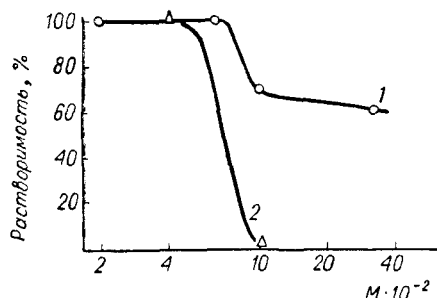


Рис. 10. Зависимость от молекулярного веса растворимости в воде (при 20° С) полиоксипропилен (1) и полиоксипропиленов (2).

хотя бы для полимеров, растворимость которых обусловлена присутствием групп OH и COOM (M = K, Na, NH₄, Li). Если молекулярный вес, приходящийся на одну OH-группу, меньше 115 (см. табл. 5), то значение ГГБ будет положительным (полимер можно считать гидрофильным); если молекулярный вес, приходящийся на одну группу OH, больше 115, то значение ГГБ отрицательно. Для карбоксилсодержащих сополимеров в качестве критического значения молекулярного веса примем величину 215. Таким образом, полимеры с положительным значением ГГБ растворимы, с отрицательным значением — нерастворимы в воде.

Группы, менее полярные, чем OH, могут также способствовать растворимости полимера в воде. Это можно проследить на примере

изменения растворимости полиоксиэтилена (ПОЭ) и полиоксипропилену (ПОП) в зависимости от степени полимеризации (рис. 10). Эти полимеры содержат в цепи соответственно этилокси- и изопропилоксигруппы, а по концам молекулы — группы ОН. Как видно на рис. 10, граница полной растворимости * ПОЭ соответствует молекулярному весу 700, а граница растворимости ПОП — молекулярному весу 500 (степень полимеризации соответственно ~16 и ~9).

Если учесть, что группа ОН обеспечивает растворимость в воде части молекулы с молекулярным весом 115, то получим, что каждый эфирный кислород в обоих случаях обеспечивает переход в раствор части молекулы с молекулярным весом 30. Аналогичные расчеты полезно производить при оценке растворимости вновь синтезируемых пленкообразователей, содержащих различные функциональные группы.

МАКРОМОЛЕКУЛЫ В РАСТВОРЕ

Первоначально растворы высокомолекулярных соединений не выделяли из категории коллоидных растворов, находя в них ряд общих черт. Лишь в 30-е годы, благодаря многочисленным исследованиям Штаудингера и его школы, а также других ученых, и в частности советских — Папкова, Каргина и других, была установлена особая природа растворов полимеров, что позволило выделить их в самостоятельный класс дисперсных систем.

Было показано, что растворение высокомолекулярных соединений идет самопроизвольно, часто с выделением тепла, в то время как для диспергирования одного вещества в другом при образовании коллоидных растворов требуется затрата энергии на преодоление межмолекулярных сил. При образовании растворов полимеров свободная энергия всегда уменьшается и образуется гомогенная система. При образовании дисперсий — коллоидных растворов — свободная энергия возрастает за счет увеличения поверхности дисперсной фазы. Кроме того, образование полимерного раствора не требует присутствия в системе специального стабилизатора, без которого немислимо образование и поддержание в стабильном состоянии коллоидных систем. Растворы полимеров являются обратимыми системами и находятся в термодинамическом равновесии. Поэтому считают, что полимерные растворы являются истинными, устойчивыми термодинамически, в то время как коллоидные дисперсные системы устойчивы кинетически.

Структура макромолекул в растворе в значительной степени определяет их пленкообразующую способность и физические свойства формируемых из таких растворов пленок. Это справедливо как для неводных, так и для водных растворов пленкообразователей.

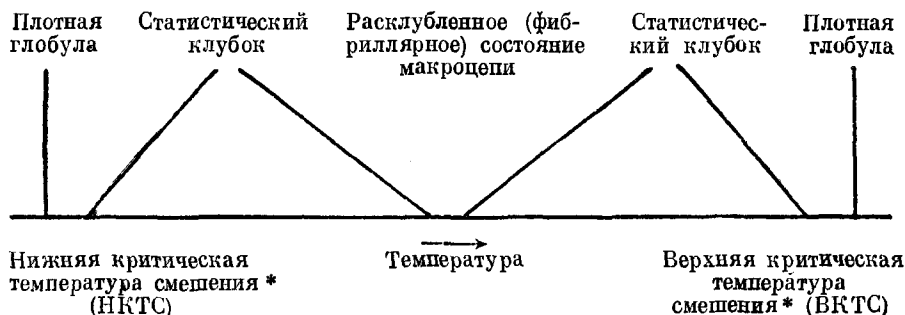
Различают три основных состояния длинноцепных молекул в низкомолекулярной жидкости: глобулярное, фибриллярное

* Ограниченная растворимость появляется в результате полидисперсности.

и промежуточное состояние так называемого статистического клубка. Схематически эти три состояния изображены на рис. 11.

Существование макроцепи в той или иной форме зависит от соотношения энергетических и энтропийных факторов, которые, в свою очередь, зависят от термодинамических условий (температуры, концентрации раствора) и природы компонентов (полимера и растворителя). Ниже будет кратко рассмотрено влияние природы растворенного вещества и термодинамических условий на структуру макромолекул в растворе.

Внутри температурной области существования раствора форма макромолекулы при прочих равных условиях однозначно определяется значением температуры:



Система растворитель — плотные полимерные глобулы, строго говоря, не является раствором и точнее должна быть названа дисперсией микрогеля. Она лежит

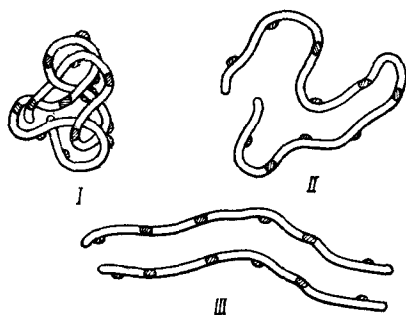


Рис. 11. Три основных состояния макромолекулы в растворе:

I — глобулярное; II — статистический (гауссов) клубок; III — фибриллярное.

в области критического состояния раствора вблизи точки фазового расслоения, которому отвечает выпадение полимера в осадок. Состояние статистического клубка реализуется вблизи НКТС и ВКТС, однако в том случае, когда полимер плохо сольватируется (гидратируется) молекулами растворителя, это состояние характерно для всей температурной области между НКТС и ВКТС.

Изменение концентрации полимера в растворе, как правило, поразному влияет на указанные выше основные конформации макромолекул. Плотная глобулярная структура при разбавлении обычно еще больше уплотняется, а фибриллярные структуры распрямляются.

* Критической температурой смешения называют температуру равновесного превращения двухфазной системы — набухшего в растворителе геля — в состояние раствора — однофазную двухкомпонентную систему.

Статистический клубок и полностью распрямленная макромолекула не изменяют своих конформаций при разбавлении.

С точки зрения физических свойств пленок, получаемых из растворов полимеров, предпочтительным является фибриллярное, развернутое, хорошо гидратированное состояние. Следует учитывать и концентрационный фактор, поскольку при испарении воды из пленки раствор проходит область высоких концентраций. Поэтому работать с растворами, находящимися вблизи критической температуры, с технологической точки зрения нежелательно.

Растворы макромолекул, находящихся в глобулярной форме, также способны к пленкообразованию, но дают малопрочные проливаемые пленки с рыхлой структурой.

В каждом истинном бинарном растворе имеется три вида взаимодействий: растворитель — растворитель (1—1), растворитель — полимер (1—2) и полимер — полимер (2—2), причем преобладающим видом является взаимодействие 1—2. Важно отметить, что увеличение количества гомоконтактов одного вида, например вблизи критических точек, неизбежно вызывает соответствующее увеличение и второго вида гомоконтактов. Так, если при некоторых термодинамических условиях молекулы растворителя стремятся к соседству друг с другом, то это неизбежно должно приводить и к увеличению количества контактов между полимерными частицами вплоть до их ассоциации.

Под *ассоциацией* в растворах полимеров понимают возникновение подвижных (лабильных) полимолекулярных образований из полимерных цепей за счет обратимых связей молекулярной природы, а также водородных связей. Когда речь идет о глобулярных образованиях, имеющих характер микрогеля, лучше употреблять термин не ассоциация, а агрегация, как это принято в случае коллоидных систем. Практически большинство не слишком разбавленных растворов полимеров являются ассоциированными, что можно объяснить следующим образом.

Межчастичное взаимодействие в растворе обусловлено как силой, так и количеством связей, приходящихся на одну частицу. Координационное число в структуре низкомолекулярных жидкостей обычно не превышает 12 (для воды 4), в то время как координационное число полимерной молекулы в 100 и более раз выше. Таким образом, при достаточной концентрации в растворе полимерных молекул каждая из них, если только она не является плотным клубком, может образовывать с соседними полимерными молекулами во много раз большее число связей, чем каждая молекула растворителя. Поэтому даже тогда, когда энергетически более выгодны контакты растворитель — полимер, а не полимер — полимер, суммарная энергия взаимодействия, приходящаяся на одну частицу, у полимерных молекул оказывается больше, чем у молекул растворителя. Практически можно считать, что ассоциация появляется при концентрациях выше $1/[\eta]$, где $[\eta]$ — характеристическая вязкость.

Тенденция к ассоциации или к ее усилению всегда наблюдается при снижении растворяющей способности («ухудшении» растворителя) вследствие изменения температуры, введения в раствор электролитов, вызывающих высаливание и т. д.

Интересно рассмотреть влияние концентрации раствора, конформации полимерных цепей и ассоциации на такой важный показатель связующего, как вязкость.

С увеличением концентрации полимера в области разбавленных растворов вязкость увеличивается сначала линейно, а затем гораздо быстрее, что в основном и связано с ассоциацией. Это отклонение от линейности проявляется тем резче, чем выше молекулярный вес полимера. Поэтому, например, водорастворимые полимеры неионной природы (типа полиоксэтилена и поливинилового спирта) с молекулярным весом 20 000—70 000 застудневают уже при концентрации 12—15%, а их низкомолекулярные аналоги (молекулярный вес 3000—5000) существуют в виде текучего водного раствора вплоть до концентраций 40% и более. То же самое относится и к полимерам полиэлектролитной природы: полиметакриловая кислота с молекулярным весом 70 000 с трудом образует раствор

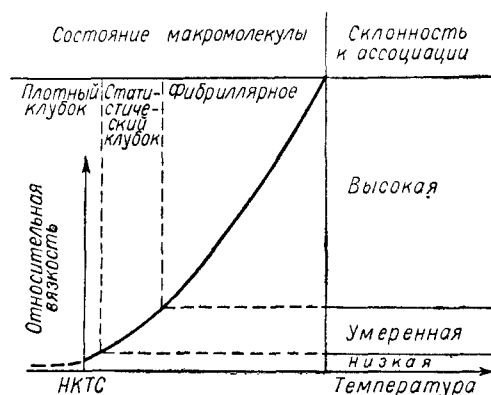


Рис. 12. Влияние состояния макромолекулы в растворе на вязкость и склонность к ассоциации.

концентрации 10%, в то время как алкидная смола с молекулярным весом до 2000 с кислотным числом 50—80 мг КОН/г, переведенная в раствор нейтрализацией органическим основанием или аммиаком, способна давать не слишком вязкий раствор даже при концентрации до 55%.

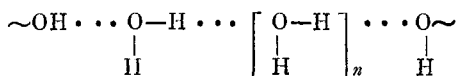
На рис. 12 схематически представлено изменение относительной вязкости раствора полимера при постоянной концентрации его выше НКТС. Одновременно показано, как изменяется тенденция к ассоциации в зависимости от конформации цепи.

Наименьшей вязкостью обладают растворы, в которых макромолекулы находятся в состоянии плотного клубка. По мере увеличения гидратации, разбухания клубка и распрямления макромолекул $\eta_{\text{отн}}$ возрастает.

Концентрированные растворы полимеров проявляют свойства однофазных гелей (или студней). Причина застудневания состоит в возникновении лабильных связей между макромолекулами, причем иногда при участии молекул растворителя. Ассоциация, которая проявляется в умеренно концентрированных и иногда в разбавлен-

ных растворах, в концентрированных растворах приводит к образованию слабой и обратимой пространственной структуры (сетки). Типичными студнями, например, являются водные растворы желатин и агара, причем пластичное течение в таких системах начинается при концентрации растворенного вещества всего 0,1—1%. Водные растворы ПВС, гидратцеллюлозы и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы являются студнями при более высоких концентрациях (10% и выше). Различие в концентрационных областях, где системы проявляют свойства пластичных тел, указывает на то, что строение студней и причины появления пластичности неодинаковы.

В настоящее время принято различать *глобулярные* и *фибриллярные студни*. В первых макромолекулы находятся в свернутом, закрученном состоянии, а во вторых они имеют более вытянутые конформации, что облегчает межчастичное взаимодействие. Кроме того, макромолекулы водорастворимых полимеров обычно содержат полярные группы с большими дипольными моментами, которые своими силовыми полями воздействуют на несколько соседних слоев молекул воды. Это приводит к появлению в таких растворах участков временной структурной жесткости, которые схематически можно изобразить следующим образом:



При достаточно быстром сдвиговом воздействии на систему такие участки, обладающие временем релаксации, значительно большим, чем структуры в чистой воде, не будут успевать разрушаться, и система будет вести себя как пластичное тело. Кроме того, в фибриллярных гелях чрезвычайно облегчаются непосредственные контакты между макромолекулами, а это еще в большей степени может служить причиной структурной жесткости. Совершенно очевидно, что в общем случае системы с глобулярными частицами будут проявлять свойства гелей при большей концентрации, чем системы с фибриллярными частицами.

Усиление ассоциации в растворах полимеров влияет на вязкость по-разному в зависимости от концентрации раствора. При низких концентрациях вязкость несколько снижается, так как ассоциация приводит к уменьшению количества частиц, обладающих большим гидродинамическим радиусом. В концентрированных растворах ассоциация может доходить до возникновения лабильной сетки макромолекул, пронизывающей весь объем раствора, и образования студня (однофазного геля, текучей системы).

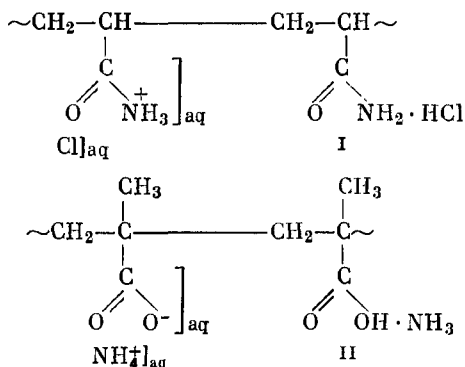
Показателем степени ассоциации в разбавленном растворе высокомолекулярных соединений может служить изменение характеристической вязкости $[\eta]$. По расчетам Куна и Мозера [27], парная ассоциация по концевым группам полимерных цепей приводит к четырехкратному увеличению $[\eta]$ в случае вытянутых цепей и в 1,4—2 раза в случае статистических клубков; при удвоении

растворенных молекул $[\eta]$ уменьшается примерно в 2 раза. Реально в растворах полимеров, в особенности с молекулами сложной конфигурации, редко удается выделить какой-либо тип ассоциации в «чистом виде», за исключением, пожалуй, очень разбавленных растворов.

Водные растворы полимерных неэлектролитов, например, поливинилового спирта и полиоксиэтилена, по свойствам принципиально не отличаются от растворов неполярных или малополярных полимеров в органических растворителях. Зато водные растворы полиэлектролитов обладают некоторыми особенностями.

В процессе растворения в воде макромолекула полиэлектролита ионизуется и, благодаря наличию одноименных зарядов, распределенных вдоль цепи и окруженных гидратными оболочками, принимает более или менее вытянутую конформацию, зависящую от степени ионизации и природы противоиона. Степень ионизации в растворах поликислот и полиоснований сравнительно невелика, что связано с природой противоионов (H^+ и OH^- соответственно). Так, константа диссоциации полиметакриловой кислоты порядка 10^{-5} , т. е. по силе эта кислота приближается к уксусной.

При нейтрализации поликислот и полиоснований и образовании солей степень ионизации * резко возрастает и в предельно разбавленных растворах приближается к степени нейтрализации. Например, полиакрилат натрия, т. е. полиакриловая кислота, нейтрализованная на 100 % едким натром, в водном растворе при концентрации 1—3% ионизован лишь на 50—70%. Ниже схематически показано строение цепей полимера со звеньями акриламида в растворе сильной кислоты (I) и звеньями метакриловой кислоты в растворе аммиака (II) (aq — гидратная оболочка ионов):



Полиакриламид ионизуется в водных растворах кислот в результате протонирования амидной группы (на схеме противоион — ион Cl^-). В растворах полимеров или сополимеров метакрилатов

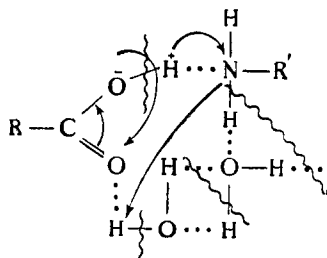
* Точная оценка степени ионизации затруднена, поскольку результаты сильно различаются в зависимости от метода определения.

противоионом является ион щелочного металла. Интересно отметить, что обмен однозарядного противоиона (Na^+ , K^+ или NH_4^+) на двух- или трехзарядный (Ca^{2+} , Fe^{3+}) приводит к глобулизации макроиона в разбавленном растворе или к выпадению геля — в концентрированном. Такое превращение является обратимым.

Обычно полиэлектролитные пленкообразователи в водном растворе находятся в солевой форме. Таковы, в частности, водные растворы алкидных смол и некоторых акриловых сополимеров, нейтрализованные летучими азотистыми основаниями.

Природа нейтрализующего основания оказывает большое влияние на растворимость полимера и свойства раствора.

Полиэлектролиты являются слабыми донорами (поликислоты) или акцепторами (полиоснования) протона. Поэтому сильную ионизацию вызывают лишь те низкомолекулярные основания и кислоты, добавляемые для нейтрализации, которые обеспечивают переход протона и соли которых мало гидролизуются. Так, полимеры и сополимеры метакриловой кислоты в Na- и K-форме начинают в заметной степени гидролизываться лишь при концентрациях полиэлектролита менее 1%. Однако поликислоты растворимы и в растворах слабых оснований: в водном аммиаке, триэтаноламине и т. п. При этом заметный переход протона отсутствует; амин и карбоксильная группа связываются в основном водородной связью, а переходу протона от кислорода к азоту препятствует гидролиз такого иона. На схеме показано, что переход протона от карбоксильной группы к азоту амина приводит к мгновенной передаче заряда по пергидрольной сетке воды, а структура воды перестраивается таким образом, что протон координируется другим атомом кислорода:



В этом случае передача заряда — важный энергетический фактор взаимодействия соли с водой. Второй наиболее существенный вклад в энергетику взаимодействия полярной группы с водой вносит дипольное взаимодействие.

При разбавлении водных растворов полиэлектролитов степень ионизации увеличивается до тех пор, пока не начинает преобладать гидролиз. Это явление, сопровождающееся увеличением приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$, носит название *электровязкостного эффекта*. При постоянной концентрации форма макроцепи, а следовательно, и вязкость раствора зависит от степени нейтрализации, однако лишь в очень разбавленных растворах большинства полиэлектролитов

максимум вязкости приходится на 100%-ную пейтрализацию. С повышением концентрации раствора до 1—5% максимум вязкости смещается в сторону меньшей степени доэквивалентной пейтрализации; у карбоксилсодержащих полиэлектролитов максимум вязкости наблюдается при степени пейтрализации 55—65% (рис. 13) [28]. Причина этого в том, что в достаточно концентрированных растворах полиэлектролитов уже доэквивалентные количества пейтрализующего агента являются высаливателями, понижающими степень ионизации. Это соответствует современным представлениям об ионизации в водных растворах как о процессе, обусловленном взаимодействием ионов с очень большим количеством молекул растворителя; по-видимому, действие ионного поля распространяется на несколько (или даже несколько десятков) слоев молекул воды (см. стр. 49.)

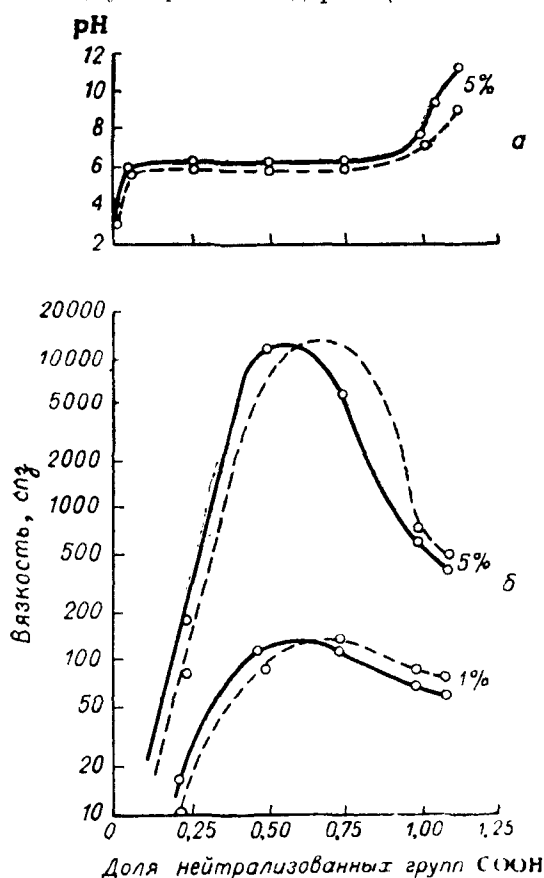


Рис. 13. Зависимость pH (а) и вязкости (б) раствора карбоксил-содержащего полимера от степени пейтрализации групп COOH при различной концентрации полимера; раствор пейтрализован NaOH (—) и NH_4OH (-----).

шается с увеличением заряда и уменьшением радиуса катиона и снижается с ростом ковалентности связи ионов с водой, поскольку такое взаимодействие ведет к уменьшению эффективного заряда [29]. В некоторых случаях рост ковалентности связи ион — вода может доходить до появления противоположного эффекта — *всаливание*. Примером всаливания [30] может служить улучшение растворимости поливинилового спирта в воде в присутствии ионов магния.

сти наблюдается при степени пейтрализации 55—65% (рис. 13) [28]. Причина этого в том, что в достаточно концентрированных растворах полиэлектролитов уже доэквивалентные количества пейтрализующего агента являются высаливателями, понижающими степень ионизации. Это соответствует современным представлениям об ионизации в водных растворах как о процессе, обусловленном взаимодействием ионов с очень большим количеством молекул растворителя; по-видимому, действие ионного поля распространяется на несколько (или даже несколько десятков) слоев молекул воды (см. стр. 49.)

Присутствие пейтральных сильных электролитов понижает растворимость полимеров ионной и неионной природы, причем эффект высаливания определяется термодинамическими свойствами раствора полимера и специфическими свойствами высаливателя. Эффективность последнего повышается

Макромолекулы всех водорастворимых полимеров состоят из полярной и неполярной части. К последней относится углеводородный скелет и боковые алифатические и ароматические радикалы. Полярные группы сдвигают равновесие в сторону преобладания плотноупакованной (расплавленной) структуры, а неполярные участки способствуют образованию льдоподобной структуры, образуя «айсбергами».

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Наиболее общее представление о процессе растворения можно получить из термодинамического рассмотрения. Если два вещества (две фазы) смешиваются при известных термодинамических условиях (температура, давление), то энергетический результат такого процесса может быть выражен вторым законом термодинамики:

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S \quad (4)$$

где ΔF , ΔH и ΔS — изменения соответственно свободной энергии, энтальпии и энтропии при смешении.

Как известно, принцип минимума энергии в приложении ко второму закону термодинамики указывает на то, что самопроизвольное смешение компонентов двух или более фаз будет происходить лишь в том случае, когда их суммарная свободная энергия уменьшится ($\Delta F < 0$). Отсюда вытекает, что при изотермическом смешении требуется либо резкое уменьшение внутренней энергии, перекрывающее увеличение энтропии, либо повышение энтропии, превосходящее увеличение внутренней энергии, либо одновременное понижение внутренней энергии и увеличение энтропии. Кроме того, растворение может начинаться или улучшаться при повышении температуры.

При смешении изменяется энергетическое состояние каждого компонента. Выражая его через химический потенциал ($\mu = \frac{\partial F}{\partial m}$, где m — количество молей данного компонента) условие смешения можно записать в следующем виде:

$$\sum_{i=1}^n \mu_i - \sum_{i=1}^n \mu_i^0 < 0 \quad (5)$$

где для бинарных систем $n = 2$; μ_i^0 — химический потенциал чистой фазы (компонента); μ_i — химический потенциал компонента в смешанной фазе (в растворе).

Современная термодинамическая теория растворов полимеров, начало которой было положено работами Флори и Хаггинса [31, 32], развита достаточно полно и строго лишь применительно к системам, включающим неполярные компоненты.

В основу этой теории положена так называемая решетчатая модель раствора, в которой каждую равновесную ячейку может

занимать либо молекула растворителя — низкомолекулярного компонента, либо равное ей по объему звено полимерной молекулы (сегмент). Существенное отличие решеточной модели полимерного раствора от модели смеси двух низкомолекулярных жидкостей, молекулы которых занимают одинаковые объемы, состоит в требовании размещения звеньев макромолекулы в соседних ячейках, а не в случайных местах всего объема. Если обозначить число сегментов растворенных макромолекул x , координационное число решетки z , то число способов P , которыми n_2 молекул полимера могут быть размещены в $(n_1 + xn_2)$ ячейках раствора (n_1 — количество молекул растворителя), выразится так:

$$P = \frac{(n_1 + xn_2)!}{n_1! n_2!} \left[\frac{z-1}{n_1 + xn_2} \right]^{n_2(x-1)} \quad (6)$$

Для энтропии раствора S_p , в соответствии с известным соотношением Больцмана ($S = k \ln P$), после упрощения по формуле Стирлинга, ($\ln N! \approx N \ln N - N$) получаем:

$$S_p = -k \left[n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + xn_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + xn_2} - n_2(x-1) \ln \frac{z-1}{e} \right] \quad (7)$$

Для вычисления энтропии смешения $\Delta S_{\text{см}}$ необходимо из энтропии раствора S_p вычесть энтропию дезориентации $S_{\text{дез}}$ упорядоченного полимера, получаемую из (7) при $n_1 = 0$:

$$S_{\text{дез}} = kn_2 \left[\ln x + (x-1) \ln \frac{z-1}{e} \right] \quad (8)$$

В результате для энтропии смешения $\Delta S_{\text{см}}$ получаем:

$$\Delta S_{\text{см}} = -k (n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2) \quad (9)$$

где $v_1 = \frac{n_1}{n_1 + xn_2}$ и $v_2 = \frac{xn_2}{n_1 + xn_2}$ — объемные доли растворителя и полимера соответственно.

Это выражение для неидеальной энтропии смешения отличается от обычного выражения для идеальной энтропии смешения, которой характеризуется взаимное растворение двух низкомолекулярных жидкостей, тем, что в него входят объемные доли вместо мольных.

Из выражения (9) нетрудно заключить, что при добавлении в один и тот же растворитель полимерного вещества энтропия смешения будет меньше, чем при добавлении того же объема низкомолекулярной жидкости.

Для расчета теплоты смешения принимается, что изменение энергии при образовании в растворе одного гетероконтакта (1,2 — полимер-растворитель) равно

$$\Delta w_{12} = 1/2 (w_{11} + w_{22}) - w_{12} \quad (10)$$

где w_{11} , w_{12} и w_{22} — энергия соответствующих гомо- и гетероконтактов (1 — растворитель, 2 — полимер). Поскольку среднее число контактов 1,2 составляет zn_1v_2 , для теплоты смешения получаем:

$$\Delta H_{\text{см}} = zn_1v_2\Delta w_{12} \quad (11)$$

Вводя коэффициент Хаггинса $\chi_1 = \frac{z\Delta w_{12}}{kT}$, имеем:

$$\Delta H_{см} = kT\chi_1 n_1 v_2 \quad (12)$$

Подставляя выражения (9) и (12) в уравнение (4), получаем:

$$\Delta F_{см} = kT (n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + \chi_1 n_1 v_2) \quad (13)$$

Из уравнения (13) дифференцированием по n_1 может быть получено выражение для изменения химического потенциала μ_1 растворителя в растворе по отношению к его величине μ_1^0 в чистом растворителе [32]:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^0 + RT \left[\ln (1-v_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) v_2 + \chi_1 v_2^2 \right] \simeq \\ &\simeq \mu_1^0 + RT [\ln (1-v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2] \end{aligned} \quad (14)$$

Соответствующая разность химических потенциалов для полимерной молекулы в смеси по сравнению с чистым аморфным или жидким полимером выражается соотношением:

$$\mu_2 - \mu_2^0 = RT [\ln (1-v_2) - (x-1)(1-v_2) + \chi_1 x(1-v_2)^2] \quad (15)$$

Химический потенциал в расчете на 1 моль мономерных звеньев или сегментов может быть получен делением обеих частей соотношения (15) на число молекул растворителя, приходящихся на одну макромолекулу \bar{v}_1/\bar{v}_2 :

$$\mu_2 - \mu_2^0 = RT \frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1} + \left[\left(1 - \frac{1}{x}\right) (1-v_2) + \chi_1 (1-v_2)^2 \right] \quad (16)$$

где \bar{v}_2 и \bar{v}_1 — мольные объемы полимерного сегмента и растворителя соответственно.

Для полимеров с высоким молекулярным весом соотношение (16) упрощается:

$$\mu_2 - \mu_2^0 = RT \frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1} [(1-v_2) - \chi_1 (1-v_2)^2] \quad (17)$$

Выражения (15)–(17) описывают термодинамические свойства двухкомпонентного полимерного раствора. Следует заметить, что вывод уравнений (13)–(17) содержит существенное внутреннее противоречие. При получении выражения для конфигурационной энтропии на основании решеточной модели предполагалось, что расположение молекул в решетке раствора совершенно хаотично, т. е. некоторая ячейка раствора может быть с равной вероятностью заполнена либо молекулой растворителя, либо сегментом полимерной цепи, которые находятся в соседстве с этой ячейкой. В то же время в выражении (13) для изменения энтальпии при смешении пришлось учесть изменение потенциальной энергии при взаимодействии разнородных молекул, т. е. признать факт неравного энергетического состояния различных молекул в растворе. Естественно, что при

этом равновероятность попадания любой молекулы растворителя в ячейку решетки, находящуюся вблизи полимерной цепи, исключается. Это — одна из причин, по которым теория Флори — Хаггинса применима лишь к системам неполярный полимер — органический растворитель, где сольватационные эффекты сравнительно невелики. В таких системах величина ΔH , учитываемая последним слагаемым уравнения (13), играет сравнительно малую роль и отрицательное значение $\Delta F_{\text{см}}$ и $\Delta \mu_{\text{см}}$ определяется в основном изменением конфигурационной энтропии.

Теория Флори — Хаггинса подводит нас к представлениям о «хороших» и «плохих» растворителях; чисто эмпирическим представлением о «качестве» растворителя термодинамическая теория растворов в состоянии придать количественную трактовку.

Для разбавленных растворов формула (13) может быть существенно упрощена. После разложения в ряд члена $\ln(1 - v_2)$ с учетом $v_2 \ll 1$ и соответствующих преобразований получим следующее выражение:

$$\mu_1 = \mu_1^0 - RT \left[\left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) v_2^2 + \frac{v_2^3}{2} + \dots \right] \quad (18)$$

Записав $\chi_1 - 1/2 = K_1 - \psi_1$, где K_1 и ψ_1 — соответственно тепловой и энтропийный параметры (безразмерные величины, как и χ_1) и ограничиваясь первым членом разложения в ряд, из уравнения (18) получим:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = \Delta H_1 - T \Delta S_1 \quad (19)$$

где $\Delta H_1 = RTK_1 v_2^2$ и $\Delta S_1 = R\psi_1 v_2^2$.

Для характеристики точки перехода хорошего растворителя в плохой Флори [33] предложил пользоваться выражением для «идеальной температуры» θ :

$$\theta = \frac{K_1 T}{\psi_1} = \frac{\Delta H_1}{\Delta S_1} \quad (20)$$

Тогда для изменения химического потенциала растворителя получаем:

$$\Delta \mu = \mu_1 - \mu_1^0 = -K_1 T \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) v_2^2 \quad (21)$$

Устойчивость раствора определяется отношением θ/T , от которого зависят величина и знак $\Delta \mu$. Значение θ в литературе обычно называют «температурой Флори». При понижении температуры раствора от T до θ теплота смешения, определяемая изменением энергии межмолекулярного взаимодействия в растворе, в точности компенсируется конфигурационной энтропией. С аналогичным явлением мы встречались при рассмотрении процессов гидратации (см. стр. 42): большие отрицательные значения изменения потенциальной энергии взаимодействия вода — ион не обязательно приводили к положительной гидратации ввиду необходимости компенсировать изменение энтропии.

Температура Флори (рис. 14) может быть установлена для любой пары полимер — растворитель по изменению наклона кривых зависимости осмотического давления, вязкости, светорассеяния и других параметров от концентрации полимера при различной температуре, причем температуре Флори отвечает изотерма, выражаемая прямой, параллельной оси концентрации. Тогда под плохим следует понимать такой растворитель, который при данных условиях растворения имеет температуру ниже θ . В этом случае силы притяжения между полимерными молекулами превышают силы притяжения между молекулами полимера и растворителя, так что растворения не происходит, а если раствор уже существует, то молекулы растворенного вещества ассоциированы. При температуре выше θ растворитель является хорошим, поскольку при этом $\frac{\theta}{T} < 1$ и $\Delta\mu < 0$.

Таким образом, теоретически все растворители должны быть хорошими или плохими в зависимости от того, какова температура раствора. Некоторые растворители всегда проявляют себя как хорошие лишь потому, что точка замерзания раствора выше θ . Нерастворители (неизменно плохие растворители) кипят ниже точки Флори, и температурный интервал растворимости реализовать не удастся.

Следовательно, раствор как гомогенная система далеко не инвариантен по отношению к температуре. Правда, процесс разделения фаз может замедляться, и иногда трудно установить, идет ли этот процесс вообще, в особенности в водных системах. Так, при охлаждении раствора ПВС, полученного при 70°C , до комнатной температуры вязкость резко увеличивается, но разделения фаз не наблюдается. Лишь при длительном стоянии раствор начинает опалесцировать и делается мутным, что указывает на процесс расслоения. Такой «раствор» может не расслаиваться длительное время, однако все его свойства (вязкость, поверхностное натяжение и т. д.) отличаются от свойств истинного раствора.

Основное уравнение теории Флори — Хаггинса указывает на то, что при смешении полимера с растворителем изменение энтальпии всегда положительно.

Поэтому теория Флори — Хаггинса не в состоянии обосновать два довольно распространенных явления: экспериментально наблюдаемую отрицательную величину теплоты смешения полимеров с растворителями, а также тот факт, что для одной и той же системы

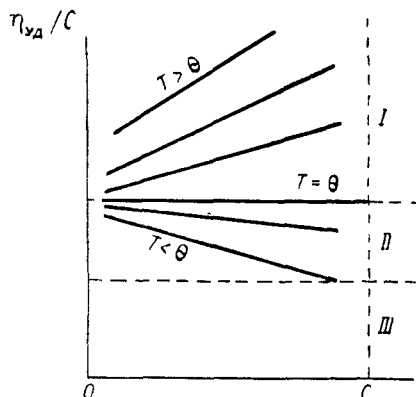


Рис. 14. Изотермы приведенной вязкости вблизи температуры Флори θ :

I — область изотерм в хорошем растворителе; II — изотермы в плохом растворителе (критическое состояние раствора); III — раствор не существует.

полимер — растворитель разделение фаз может наступать не только при низких, но и при высоких температурах.

Попытаемся проанализировать, насколько термодинамическое рассмотрение может быть полезным для оценки реальных систем.

Изменение химического потенциала при смешении компонентов для реальных систем обычно выражают в следующем виде:

$$\Delta\mu = \Delta w_{12} + RT \ln a_1 < 0 \quad (22)$$

где a_1 — активность компонента 1 (например, растворителя); Δw_{12} — изменение потенциальной энергии в результате появления гетеро-взаимодействий. При $\Delta w_{12} > 0$ система имеет концентрационный и температурный предел совместимости компонентов. Если выразить величину Δw_{12} через константу Хаггинса ($\Delta w_{12} = \chi_1 RT$) и принять линейную зависимость константы Хаггинса от объемной доли полимера в системе

$$\chi_1 = A v_2 + B = A(1 - v_1) + B \quad (23)$$

то из условия равновесия системы $\partial\Delta\mu/\partial v_1 = 0$ получаем $1/v_1 = A$. Величина $A > 0$ в тех случаях, когда $\Delta w_{12} > 0$. При растворении полярных веществ в полярных жидкостях, и в особенности при получении водных растворов, чаще $\Delta w_{12} < 0$ (т. е. смешение — процесс экзотермичный). Тогда $A < 0$. Примером могут служить значения ΔH и ΔF (в ккал/моль) для водных растворов желатина и яичного альбумина:

	ΔH	ΔF
Желатина	-3.8	-1.54
Яичный альбумин	-1.57	-0.89

В обоих приведенных примерах ΔS отрицательно благодаря переходу молекул воды в гидратной оболочке в более упорядоченное состояние. В результате смешения полимеров с низкомолекулярными жидкостями могут иметь место случаи, указанные в табл. 6 [34].

Таблица 6

Соотношение между термодинамическими параметрами растворов полимеров

ΔH	ΔS	ΔF	Тепловой эффект	Примеры
< 0	≥ 0	< 0	Экзотермический	Нитроцеллюлоза — циклогексанон
< 0	0	< 0	»	Казеин — вода
$= 0$	0	(при $\Delta H > T\Delta S$) < 0	Атермическое смешение	Полиизобутилен — изобктан
> 0	0	(при $\Delta H < T\Delta S$) < 0	Эндотермический	Каучук — толуол

Уравнение Флори — Хаггинса справедливо для некоторых полимерных систем — при $\Delta w_{12} \geq 0$ и более или менее строго выполняется лишь при $\Delta w_{12} \rightarrow 0$, когда процесс смешения становится чисто энтропийным. При $\Delta w_{12} < 0$ полимерсодержащие смеси ведут себя особым образом.

Представление о неидеальной энтропии, использованное в решеточной модели полимерного раствора Флори — Хаггинса, — лишь первое приближение к количественному описанию структурных изменений при смешении полимера с низкомолекулярной жидкостью. Тот факт, что полимерная молекула, содержащая определенное (притом довольно большое) количество кинетических звеньев, проявляет свойства коллективной системы*, играет здесь огромную роль.

Полимерная молекула в растворе является одновременно и отдельной кинетической единицей (как таковая) и как бы отдельной «фазой» (как набор кинетических единиц). Отсюда следует, что если $\Delta w_{12} \geq 0$, то макромолекула (и отдельные ее участки) не стремится к преимущественным контактам с молекулами растворителя. Тогда макромолекула принимает форму плотного клубка (при $\Delta w_{12} = 0$ форму статистического клубка). Когда $\Delta w_{12} < 0$, для реализации контактов 1 2 необходима гораздо большая степень распрямленности макромолекулы, энтропия которой при этом должна уменьшиться. Следовательно, энергия Δw_{12} , выигрываемая при взаимодействии полимера с растворителем, затрачивается на преодоление потенциальных барьеров конформационных превращений и на поддержание тех структурных превращений в макромолекуле, которые происходят при $\Delta w_{12} < 0$.

Пригожин [35], развивая молекулярную теорию растворов длинноцепных молекул, пришел к выражению, справедливому при $v_2 \gg v_1$:

$$\frac{\Delta H_{см}}{v_1 v_2} = A - \frac{4}{9} B T^2 \quad (24)$$

где $\Delta H_{см}$ — мольная теплота смешения; T — температура; A и B — константы. Константа A не зависит от температуры и всегда положительна. Она определяется разницей в размерах и величине энергии когезии сегментов полимерной цепи и растворителя. Когда эти величины одинаковы, $A = 0$. Второй член B называется структурным и определяется в основном разницей в длине цепи полимера и растворителя. По теории Пригожина, параметр взаимодействия полимер — растворитель может быть выражен следующим образом:

$$\chi_1 R = \frac{A}{T} + B T \quad (25)$$

где R — газовая постоянная; A и B — константы системы.

* Под коллективными понимают системы, в которых энергетические или структурные изменения в одной части невозможны без соответствующих изменений в других частях.

Для каждой системы функция (25) имеет минимум при определенном значении T . Это схематически представлено на рис. 15. При $\chi_1 > 1/2$ растворимость отсутствует, и точки пересечения кривой $\chi_1 = f(T)$ с прямой $\chi_1 = 1/2$ являются соответственно верхней и нижней критическими температурами смешения (см. рис. 15). Это означает, что повышая температуру двухфазной смеси полимер — растворитель при НКТС, получим раствор. И наоборот, охлаждая такую систему, при ВКТС также можно добиться растворения. Существование НКТС предсказано теорией Флори, тогда как существование ВКТС может быть объяснено только отрицательным изменением теплосодержания при смешении.

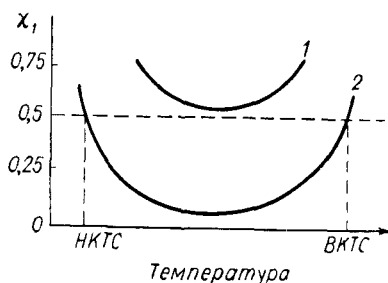


Рис. 15. Зависимость константы χ_1 от температуры:

1 — существование раствора в интервале НКТС — ВКТС; 2 — отсутствие растворимости при любой температуре.

При растворении низкомолекулярных смол как в органических растворителях, так и в воде, увеличение энтропии невелико и близко к изменению идеальной энтропии. Поэтому в этом случае существенной становится величина теплоты смешения.

Гильдебранд и Вуд [36] для теплоты смешения двух фаз, молекулы которых близки по размерам, т. е. молярные объемы которых отличаются незначительно, предложили следующее соотношение:

$$\Delta H_{\text{см}} = V_{\text{см}} \left[\left(\frac{\Delta E_1}{\bar{v}_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2}{\bar{v}_2} \right)^{1/2} \right]^2 Q_1 Q_2 \quad (26)$$

где $\Delta H_{\text{см}}$ — теплота смешения; $V_{\text{см}}$ — общий объем смеси; ΔE_1 и ΔE_2 — молярные теплоты испарения компонентов 1 и 2; \bar{v}_1 и \bar{v}_2 — их молярные объемы; Q_1 и Q_2 — объемные доли компонентов в смеси.

Величина $\Delta E/\bar{v}$, называемая *плотностью энергии когезии* (ПЭК), характеризует запас потенциальной энергии, приходящейся на единицу объема вещества. Величину $(\Delta E/\bar{v})^{1/2} = \delta$, входящую в уравнение (26), принято называть параметром растворимости или удельной плотностью когезионной энергии. Величину δ можно представить следующим образом:

$$\delta = \left(\frac{H\bar{v} - RT}{\bar{v}} \right)^{1/2} \quad (27)$$

где $H\bar{v}$ — молярное теплосодержание.

Уравнение (27) обычно используют для расчета δ различных низкомолекулярных соединений.

Существует эмпирическое правило, согласно которому вещества являются термодинамически совместимыми * (растворимыми) в том

* В отличие от так называемых технически совместимых.

случае, если величины δ их близки (старое правило — «подобное растворяется в подобном»). Поскольку по уравнению [26] $\Delta H_{\text{см}} > 0$, растворение происходит вследствие возрастания энтропии. Концепцией плотности когезионной энергии (параметра растворимости) широко пользуются при оценке растворимости различных смол в неполярных, в основном углеводородных, растворителях (т. н. теория строго регулярных растворов Гильдебранда).

Эта концепция далеко не универсальна. Существует немало примеров, когда величины ПЭК близки, но вещества не смешиваются, и наоборот. Так, у воды $\delta = 23,4$. Фенол, образующий с водой при 15°C 8% раствор, имеет $\delta = 15,5$, очень близкое к значению для метилового спирта ($\delta = 14,5$), который с водой смешивается в любых отношениях. Смешивающийся с водой этиловый спирт имеет $\delta = 12,7$, а несмешивающийся крезол $\delta = 13,3$.

Концепция параметра растворимости, несмотря на попытки усовершенствования ее путем учета диполь-дипольного взаимодействия и водородного связывания [37, 38], оказывается мало пригодной для некоторых систем, и в частности, для водных растворов, поскольку по уравнению (26) всегда $\Delta H_{\text{см}} > 0$, хотя известны случаи растворения в воде электролитов и неэлектролитов с отрицательным тепловым эффектом. Однако для приближенных, оценочных расчетов смесей полярных компонентов ею можно пользоваться.

Исходя из выражения (22) и пользуясь соотношением Гильдебранда, можно получить формулу для распределения компонента 1 (например, спирта) между фазами 2 и 3 (полимер и вода соответственно):

$$\bar{v}_{12}(\delta_1 - \delta_2)^2 - \bar{v}_{13}(\delta_1 - \delta_3) = RT \ln \frac{v_{1(2)}}{v_{1(3)}} \quad (28)$$

где $v_{1(2)}$ и $v_{1(3)}$ — объемные доли компонента 1 (спирта) в фазе 2 (полимера) и в фазе 3 (водной) соответственно; такие расчеты важны в случае растворов некоторых конденсационных пленкообразователей в бинарных растворителях.

Концепция Гильдебранда основывается на допущении аддитивности мольных объемов при смешении, однако в большинстве случаев взаимное растворение полярных компонентов сопровождается увеличением или уменьшением суммарного объема. При этом потенциальная энергия системы должна соответственно увеличиваться или уменьшаться, что следует, в частности, из выражения для потенциала Морза:

$$\Delta U = U_0 e^{-2k(r-r_0)} - 2U_0 e^{-k(r-r_0)} \quad (29)$$

где ΔU — изменение потенциальной энергии; r и r_0 — расстояния между частицами (молекулами) в различных состояниях фазы; U_0 — потенциальная энергия, отвечающая расстоянию r_0 .

Зная изменение объема при смешении и выразив его через $r - r_0$, можно оценить изменение потенциальной энергии ΔU компонентов, а затем, воспользовавшись выражением (28), «исправить» величины

δ компонентов применительно к данной системе. В частности, при смешении со спиртами величина δ для воды уменьшается от 23,4 до ~ 15 .

Такой путь усовершенствования концепции Гильдебранда, как и некоторые другие [37—39], не устраняет ее принципиальных недостатков, а лишь делает пригодной для оценочного расчета совместимости полярных веществ. Пользуясь «исправленными» значениями δ , можно ориентировочно оценить фазовый состав систем 1 (спирт) — 2 (полимер) — 3 (вода) по формулам:

$$\ln K_1 = k \{ (\delta_1 - \delta_2)^2 - [\delta_1 - \delta_3 (1 - v_2^0) - \delta_2 v_2^0]^2 \} \quad (30)$$

$$\ln K_2 = k \{ (\delta_1 - \delta_2)^2 - [\delta_2 - \delta_3 (1 - v_1^0) - \delta_1 v_1^0]^2 \} \quad (31)$$

где $K_1 = \frac{v_1}{v_1'}$ и $K_2 = \frac{v_2}{v_2'}$ — объемный коэффициент распределения соответствующих низкомолекулярных компонентов между сольватной оболочкой полимера и несольватной частью растворителя; v_1^0 и v_2^0 — объемные доли соответствующих низкомолекулярных компонентов в сольватной оболочке полимера в бинарной системе (для хорошего растворителя $v^0 \rightarrow 1$); k — константа, близкая к единице (точное ее значение может быть получено из данных по равновесному набуханию полимера в чистых компонентах с применением выражений (30) или (31), которые для этого случая соответствующим образом упрощаются).

Такой расчет не дает ответа на вопрос, является ли данная система однофазной или двухфазной (раствором или дисперсией), а позволяет лишь вычислить содержание низкомолекулярных компонентов в сольватной оболочке смолы. Величина сольватной оболочки и числа сольватации могут быть рассчитаны из вискозиметрических данных [24].

Следовательно, каждая из рассмотренных выше термодинамических теорий оказывается применимой лишь к ограниченному кругу систем. Необходимо также помнить, что энергетические соотношения, справедливые для низкомолекулярных жидкостей, часто неприменимы к системам, в которых по крайней мере один компонент представляет собой полимер.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Механизмы образования пленок из растворов и дисперсий различаются главным образом природой первичных структурных элементов пленки. При формировании пленки из раствора первичным структурным элементом является макромолекула, и пленкообразование сводится к образованию вначале ассоциатов, затем гелеобразной структуры, а затем твердой структуры с определенной надмолекулярной упорядоченностью. Такой механизм может быть назван *молекулярным*. При формировании пленок из лиофобных дисперсий первичными элементами являются микрофазы — глобулы, из кото-

рых затем формируется двухфазный гель. Такой механизм может быть назван *микрофазным*.

Для того чтобы в сформированной из водного раствора пленке полимер изменил свою гидрофильную природу на гидрофобную, приходится прибегать к химическим превращениям, приводящим к межмолекулярному сшиванию и максимальному расходованию полярных групп, особенно ионогенной природы. Эти процессы составляют так называемый химический аспект пленкообразования; они будут рассмотрены в дальнейшем применительно к каждому типу пленкообразующего полимера. В этом разделе мы остановимся на некоторых вопросах, связанных со структурными превращениями пленкообразователей при формировании покрытий из водных связующих растворного типа, т. е. на физическом аспекте пленкообразования.

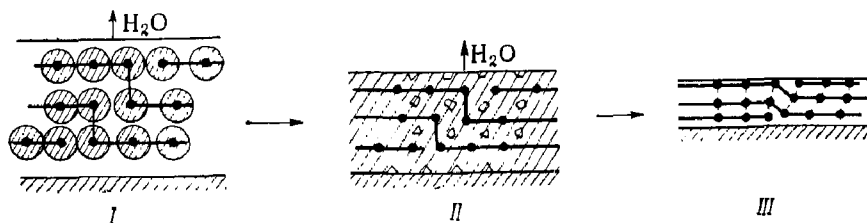


Рис. 16. Схема последовательных структурных превращений при формировании пленки из раствора полимера:

I - раствор макромолекул с гидратными оболочками вокруг полярных групп;
II - структура ксерогеля с включениями негидратной воды; *III* - структура обезвоженной пленки с локальным взаимодействием полярных групп.

Пленкообразование из растворов полимеров по мере испарения растворителя проходит через стадию образования однофазного геля с последующим переходом его в ксерогель, причем все другие нелетучие компоненты красочной системы включаются в структуру ксерогеля. Структурным каркасом геля служат, как правило, не отдельные макромолекулы, а ассоциаты, связанные молекулярными силами, в том числе и водородными связями.

Поэтому способность высокомолекулярного соединения образовывать пленку во многом зависит от его склонности к образованию полимолекулярных, часто упорядоченных формирований, что определяется как величиной, так и природой макромолекул, а также взаимодействием полимера с растворителем. Принято разделять процесс испарения растворителя и отвечающие ему структурные превращения в пленке на три стадии (рис. 16).

На первой стадии, сразу после нанесения раствора пленкообразователя на подложку, доля растворителя велика и его испарение протекает примерно так же, как и в отсутствие макромолекул пленкообразователя. Скорость испарения также велика, поэтому вся система заметно охлаждается и испарение замедляется, если тепло к системе не подводится извне. Кроме того, если система находится

вблизи НКТС, могут происходить определенные фазовые превращения. Именно поэтому нежелательно работать со связующими, находящимися при температуре пленкообразования вблизи точки разделения фаз.

В высыхающей пленке возникает градиент концентрации, а на поверхности образуется тонкий слой пленкообразователя в состоянии геля, так что испаряющийся растворитель должен кроме диффузионного сопротивления пленки преодолеть еще и сопротивление этого слоя. Это вторая структурная стадия, на которой пленкообразователь формирует структуру ксерогеля.

На третьей стадии испаряется растворитель, наиболее прочно связанный с молекулами пленкообразующего вещества. У многих водорастворимых полимеров эта стадия затягивается на длительное время. Так, пленки, полученные из поливинилового спирта или полиэлектролитных пленкообразователей (например, из карбоксилсодержащих сополимеров) даже после сушки в течение месяца при комнатной температуре содержат небольшое количество воды, которая постепенно, хотя и не полностью, удаляется уже при эксплуатации покрытия.

Таким образом, в процессе перехода от разбавленных растворов полимеров к концентрированным в результате испарения растворителя существенно меняется структура раствора, предопределяя и структуру пленки после полного удаления растворителя. В разбавленных растворах полимерные молекулы существуют в виде изолированных развернутых клубков или фибрилл, и если эти конформации сохраняются и в концентрированном растворе, то полученная из такого раствора пленка обычно состоит из макромолекул, достаточно хорошо упакованных в структуры фибриллярного типа. Этот случай является оптимальным для получения лакокрасочных пленок с хорошим комплексом физико-механических характеристик, высокой адгезией и низкой проницаемостью. Поэтому следует стремиться получать пленки из растворов пленкообразователей в хороших растворителях, где макромолекулы имеют развернутую конформацию, а ассоциация мала, и вести испарение растворителя в таких условиях, чтобы свести к минимуму изменение конформации и взаимного расположения макромолекул пленкообразователя при прохождении раствором всего концентрационного интервала: от связующего с исходной концентрации до пленкообразователя, свободного от растворителя [40].

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. К п т а й г о р о д с к и й, Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, 1955.
2. Г. Г. М а л е н к о в, Ж. структ. химии, 3, 220 (1962).
3. Дж. Д. Б е р н а л, Р. Ф а у л е р, Успехи физ. наук, 14, 5861 (1934); 1, 515 (1933).
4. L. H a l l, Phys. Rev., 70, 775 (1948).
5. А. Ю. Н а м п о т, Ж. структ. химии, 2, 408 (1961); 2, 476 (1961).

6. И. Г. Михайлов, Ю. П. Сырников, Ж. структ. химии, **1**, 12 (1960).
7. P. Debye, E. Hückel, Phys. Z., **24**, 185, 1923.
8. М. И. Шахпаранов, Введение в молекулярную теорию растворов, Госхимиздат, 1956.
9. А. Е. Глауберман, И. Р. Юхновский, ЖЭТФ, **22**, 562, 572 (1952).
10. Г. И. Никулин, Укр. хим. ж., **21**, 435 (1955); **22**, 295 (1956).
11. А. М. Сухотин, Вопросы теории растворов электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью, Госхимиздат, 1959.
12. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд. АН СССР, 1957.
13. S. Broersma, J. Chem. Phys., **28**, 1158 (1958).
14. Г. А. Крестов, Ж. структ. химии, **3**, 137 (1962).
15. А. Г. Стромберг, ЖОРХ, **23**, 962 (1949).
16. Справочник химика, т. III, Госхимиздат, 1965, стр. 431.
17. J. T. Arnold, Phys. Rev., **102**, 136 (1956).
18. M. G. Mavel, J. Phys. et radium, **21**, 731 (1960).
19. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, Изд. «Наука», 1964.
20. Ф. Бильмейер, Введение в физическую химию полимеров, ИЛ, 1958.
21. S. A. Rice, M. Nagasawa, Polyelectrolyte solutions, London, Acad. Press, 1961.
22. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд. АН СССР, т. 2, 1960.
23. В. В. Верховланцев, И. С. Охрименко, А. Б.пейзнер, А. И. Езриелев, Лакокрасочные материалы и их применение, № 4, (1968).
24. В. В. Верховланцев, В сб. «Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий», Изд. «Наука», 1966, стр. 70.
25. В. В. Верховланцев, И. Ф. Ефремов, Высокомолекул. соед., **6**, 213 (1964).
26. S. Peter, H. Fasbender, Kolloid-Z. und Z. Polymere, **188**, 14 (1963).
27. W. Kuhn, P. Moser, Makromol. Chem., **44—46**, 71 (1961).
28. A. G. North, J. Oil Colour Chem. Ass., **44**, 119 (1966).
29. А. А. Кузнецова, О. Я. Самойлов, В. И. Тихомиров, Радиохимия, № 3, 10 (1961); № 3, 18 (1961).
30. H. Noguchi, Yang Jen Tsi, J. Phys. Chem., **68**, 1609 (1964).
31. P. J. Flory, J. Chem. Phys., **10**, 52 (1942).
32. M. L. Huggins, J. Phys. Chem., **46**, 151 (1942); J. Am. Chem. Soc., **64**, 1712 (1942); Ann. N-Y Acad. Sci., **43**, 1 (1942).
33. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Itaca, New York, 1953.
34. А. Г. Пасынский, Коллоидная химия, Изд. «Высшая школа», 1963, стр. 201.
35. И. Пригожин, Молекулярная термодинамика, Новосибирск, 1965.
36. J. H. Hildebrand, S. E. Wood, J. Chem. Phys., **1**, 817 (1933).
37. A. E. van Arkel, Trans. Faraday Soc., **42 B**, 81 (1946).
38. H. Burgell, Offic. Digest, **29**, 1159 (1957).
39. Ch. M. Hansen, Paint Technol., **39**, № 505, 104 (1967).
40. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, Изд. «Наука», 1966.

ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ ВОДНЫЕ ДИСПЕРСИИ ПОЛИМЕРОВ

Водные дисперсии полимеров могут быть изготовлены различными методами [1, 2], однако в качестве связующих используются главным образом дисперсии, полученные методами эмульсионной полимеризации, — синтетические латексы. Промышленные синтетические латексы имеют размер частиц до $0,25 \text{ мк}$ (2500 Å). При содержании сухого вещества 50% это отвечает содержанию в 1 мл такого латекса 10^{13} частиц и удельной поверхности $7,5 \text{ м}^2/\text{мл}$ (частицы шарообразны).

Наиболее показательны три вида характеристик синтетических латексов как связующих воднодисперсионных красок: технологические (концентрация, размер частиц, реологические свойства), коллоидно-химические, определяющие стабильность системы (поверхностное натяжение, pH, устойчивость к замораживанию и оттаиванию, степень укрывности глобул молекулами эмульгатора) и, наконец, показатели, определяющие пленкообразующую способность латекса и свойства формируемых пленок (жесткость молекулярной цепи полимера, наличие пластификатора и т. д.). Все три вида характеристик тесно связаны между собой. Например, если размер частиц латекса 800 Å и менее, то получить текучую систему с содержанием твердого вещества выше 50—55% практически не удастся. Крупнодисперсные латексы с размером частиц 1500 Å и выше могут быть текучими и при 60%-ной концентрации полимера.

Величина поверхностного натяжения латекса характеризует не только легкость смачивания подложки, но косвенно указывает на степень стабилизированности (защищенности) латексных глобул молекулами эмульгатора. Значение pH латекса влияет на величину поверхностного натяжения, поскольку pH регулирует степень ионизации и гидратации молекул эмульгатора.

Морозостойкость синтетических латексов, определяющая в значительной мере морозостойкость изготавливаемых на их основе красок, будет рассмотрена особо (см. стр. 96) не только из-за технологической важности этого показателя, но и потому, что методы получения морозостойких латексов и способы придания морозостойкости неморозостойким латексам весьма специфичны с точки зрения коллоидно-химической природы этих систем.

В последнее время проявляется большой интерес к смесям синтетических латексов, обусловленный тем, что свойства пленок, формируемых латексными смесями, обычно не аддитивны. Поэтому имеется возможность для модификации одного полимера-пленко-

образователя другим, который может и не быть в индивидуальном виде пленкообразователем. Особенно интересны с этой точки зрения смеси водных дисперсий полимеров (и в частности, латексов), резко отличающихся по своим технологическим свойствам: жесткости молекулярной цепи и коалесцирующей способности, полярности, оптическим свойствам и т. д.

Прежде чем перейти к рассмотрению технических красочных композиций на основе синтетических латексов, необходимо хотя бы в общих чертах остановиться на вопросах, связанных с их стабильностью и пленкообразующей способностью.

ОСНОВЫ ТЕОРИИ СТАБИЛЬНОСТИ

Различают агрегативную и кинетическую устойчивость дисперсных систем. *Агрегативная устойчивость* — способность системы оставаться двухфазной с определенной величиной свободной поверхностной энергии. Под *кинетической устойчивостью* понимают способность частиц находиться в независимом броуновском движении, не приводящем к возникновению необратимых контактов между частицами. Казалось бы, эти два термина означают почти одно и то же. Однако потеря системой кинетической устойчивости (гелеобразование, коагуляция) не всегда ведет к уничтожению свободной поверхности раздела и может быть обратимой. Наоборот, потеря дисперсной системой агрегативной устойчивости и уничтожение межфазной поверхности является процессом необратимым.

При рассмотрении структуры и свойств поверхности раздела глобула — вода, содержащей сорбированные молекулы эмульгатора, необходимо принимать во внимание ряд факторов: природу эмульгатора, а в случае эмульгаторов ионной природы — величину и знак заряда сорбированного иона и противоиона, распределение зарядов вблизи межфазной границы (по Дерягину), степень гидратации, структуру воды в адсорбционном слое и, как следствие, — его структурно-механические свойства (по Ребиндеру).

Схема поверхности частицы, стабилизированной анионным ПАВ, и прилегающего к ней пространства дисперсионной среды приведена на рис. 17. Молекулы ПАВ располагаются в основном на границе раздела полимер — вода (небольшая часть молекул ПАВ, которая растворена в дисперсионной среде, на схеме не показана).

Адсорбция молекул эмульгаторов на границе полимер — вода подчиняется известному правилу Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma_{23}}{dC} \quad (32)$$

где Γ — адсорбция; C — концентрация сорбата в растворе; σ_{23} — межфазное натяжение на границе полимер — вода; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Используемые в практике эмульсионной полимеризации поверхностно-активные вещества сорбируются на полимерных частицах на 98—99,9%.

Величина σ_{23} не может быть измерена прямыми методами, однако о количестве эмульгатора, сорбированного на частицах, можно судить по величине поверхностного натяжения латекса σ_{12} (на границе с воздухом), которая определяется концентрацией эмульгатора в системе. График функции, связывающей σ_{12} с концентрацией эмульгатора $C_{эм}$, состоит из двух отрезков прямых линий с разным наклоном, причем точка излома отвечает предельному мономолекулярному насыщению межфазной границы молекулами эмульгатора

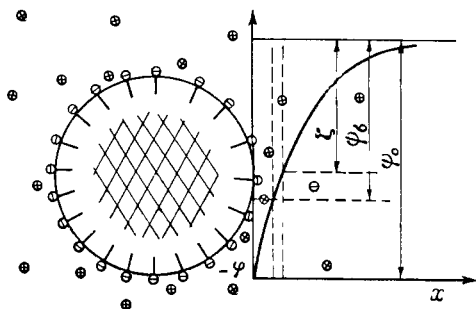


Рис. 17. Схематическое изображение глобулы, стабилизированной анионным эмульгатором и распределение потенциала ϕ около поверхности частицы.

и называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)*. Латексы, имеющие значение $\sigma_{12} > \sigma_{12}^{ККМ}$, называются адсорбционно ненасыщенными ($P_i^{**} < 100\%$). Величина σ_{12} определяется не только концентрацией эмульгатора в латексе, но и его «активностью». Используемые в технике эмульсионной полимеризации ПАВ обычно имеют ККМ в пределах 25—35 дин/см.

Величина P_i , которая в значительной мере определяет агрегативную устойчивость латекса, варьируется в зависимости от его технического назначения. В технологии синтетического каучука и при получении типичных пластиков (поливинилхлорида, сополимеров винилхлорида, полистирола и т. д.) получают латексы с малой укрытостью поверхности ПАВ (обычно не более 55%), обеспечивающей лишь возможность дальнейшей его переработки. Тем самым сокращают расход эмульгатора и снижают содержание примесей в полимерном материале. Для применения латексов в качестве связующих воднодисперсионных красок необходима повышенная стабильность.

* При $C_{эм} > C_{ККМ}$ избыточный эмульгатор образует мицеллы (см. рис. 2).

** P_i — степень насыщенности границы глобула — вода молекулами эмульгатора.

зависит и от жесткости молекулярной цепи латексного полимера. Так, примерно одинаковой стабильностью обладают следующие латексы:

Марка латекса	СКД-1	СКС-30	СКС-65ГП
P_i , %	72—87	61—70	55

Эмульгаторы принято делить на два типа: ионные и неионные. Ионные эмульгаторы, в зависимости от заряда, сорбирующегося на межфазной границе иона, делятся на анионные и катионные. Наиболее характерные типы соединений, применяемых в качестве эмульгаторов, приведены в табл. 7.

Таблица 7

Важнейшие типы соединений, используемых в качестве эмульгаторов

Эмульгатор	Природа соединения	Строение молекулы
Неионный	Алкил(арил)производные полпоксизиплена Алкил-аридовые эфиры (и тиоэфиры)	$\text{AlkCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{ArO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{Alk}-\text{O}-\text{Ar}$
Анионный	Соли алкилкарбоновых кислот Алкилсульфаты Алкил(арил)сульфонаты	$[\text{AlkCOO}]^-\text{M}^+$ $[\text{AlkOSO}_3]^-\text{M}^+$ $[\text{Alk}(\text{Ar})\text{SO}_3]^-\text{M}^+$
Катионный	Четвертичные аммониевые соединения Четвертичные пиридинные производные	$[(\text{Alk})_4\text{N}]^+\text{A}^-$ $\left[\text{C}_5\text{H}_5\text{NAlk} \right]^+\text{A}^-$

Ниже приведен размер (в \AA^2) молекулярной площадки, занимаемой на межфазной границе некоторыми эмульгаторами * в адсорбционно насыщенных латексах [3, 4]:

Лаурат	41.4	ОП-10	74.5
Мпристат	34.1	Некаль	45.0
Олеат	28.0	Мыло диспропорционированной канифолл	43.7
Пальмитат	25.1	Мыло живичной канифолл	39.9
Стеарат	23.4	Мыла синтетических жирных кислот	38.7
Контакт Петрова	80.7		

Как видно из рис. 17, вблизи поверхности частицы противоионы (на рис. 17 — катионы) распределены неравномерно. Такое распределение называют *диффузным*, а вся система сорбированных и распределенных в воде ионов носит название *двойного электрического слоя*.

* Природа катиона (Na^+ или K^+) на размер молекулярной площадки не влияет.

Молекулярные силы притяжения между частицами могут иметь разнообразную природу (см. стр. 48), так что определяемая ими энергия межчастичного взаимодействия изменяется с расстоянием по-разному.

Для преимущественного дисперсионного взаимодействия между частицами, энергия которого изменяется пропорционально $1/H$ (H — расстояние между частицами), для двух одинаковых сферических

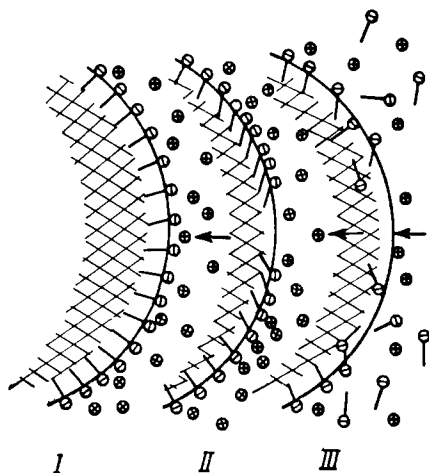


Рис. 18. Поляризация ионных атмосфер при сближении частиц ионно-стабилизированных латексов [9]:

I — невозбужденный двойной ионный слой; II — поляризованный слой; III — разрушенный слой.

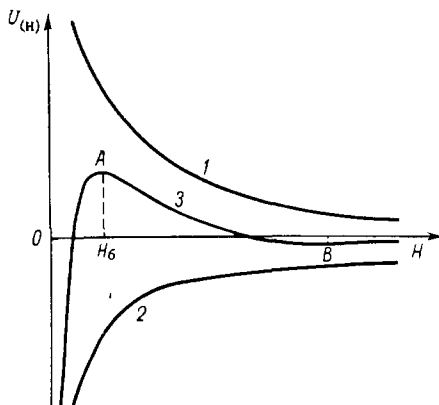


Рис. 19. Зависимость энергии притяжения (1) и отталкивания (2) для двух частиц от расстояния между ними и суммарная потенциальная кривая (3).

частиц радиусом r при расстоянии между их центрами H_0 Гамакером [11] получено следующее выражение:

$$U_m = -\frac{A}{6} \left(\frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2 - 4}{s^2} \right) \quad (34)$$

где U_m — энергия молекулярного притяжения; $s = \frac{H_0}{r}$; A — константа ($A = \pi^2 q^2 \beta$, где q — число атомов в 1 см^3 вещества, β — лондоновская константа).

Результирующая потенциальная энергия взаимодействия двух частиц как функция расстояния H представлена графически на рис. 19, причем

$$U_{(H)} = U_i + U_m \quad (35)$$

Верхняя гипербола выражает энергию ионоэлектростатического отталкивания, нижняя — энергию молекулярного притяжения между частицами. Суммарная кривая имеет потенциальную яму

(точка B) на дальних расстояниях между частицами и потенциальный барьер с максимумом в точке A , величина которого и определяет устойчивость системы.* Для малых расстояний между частицами справедливо

$$U_{(H)} = \frac{A_i}{H} + \frac{A_m}{H^2} \quad (36)$$

причем

$$A_i = \frac{\pi}{2} \varepsilon \left(\frac{kT}{ze} \right)^2 A_m \approx -\beta_0^2 \sigma_{23} \quad (37)$$

где z — валентность противоиона; e — заряд электрона; β_0 — размер молекул коллоидной частицы (для полимерных молекул размер, близкий к размеру мономерного звена 5–10 Å); σ_{23} — граничное натяжение частица — среда.

Дерягиным [7] на основе расчета полного взаимодействия частиц получен критерий устойчивости в виде условия исчезновения потенциального барьера:

$$C_k = B \varepsilon^3 (kT)^5 / A^2 e^6 z^6 \quad (38)$$

где C_k — концентрация электролита, вызывающая быструю коагуляцию; A — константа вандерваальсова притяжения; B — константа.

Это выражение теоретически обосновывает эмпирическое правило Шульце — Гарди о преобладающем влиянии заряда противоиона на величину пороговой концентрации электролита, вызывающего коагуляцию ионностабилизированной дисперсной системы.

Астабилизация синтетических латексов и латексных красок, приводящая к их коагуляции, может быть вызвана изменением состояния адсорбционного слоя твердых частиц под влиянием введенного электролита, температурными или механическими внешними воздействиями и т. д. Как показано Нейманом [12], коагуляция адсорбционно ненасыщенных латексов протекает в две стадии. На первой стадии уменьшается энергетический барьер электростатической природы, частицы агрегируют и на поверхности первичных агрегатов образуется насыщенный адсорбционный слой. Вторая стадия, включающая скрытые структурные изменения в адсорбционных гидратных защитных слоях, связана с преодолением неэлектростатической составляющей энергетического барьера.

Введение в адсорбционно ненасыщенный латекс электролита вызывает агрегацию частиц, что проявляется в возрастании мутности (рис. 20) [12]. После достижения точки a агрегация резко затормаживается, а начиная с точки b укрупняются агрегаты, золь разрушается и образуется коагулум. У адсорбционно насыщенных латексов первая стадия коагуляции практически не выражена.

Влияние электролитов на скорость коагуляции показано на рис. 21. Скорость коагуляции (на рис. 21 приведено время достижения точки a из рис. 20, которая отвечает началу первой стадии коагуляции) увеличивается с повышением концентрации введенного электролита и с возрастанием валентности коагулирующего катиона.

В последнее время большое внимание уделяется исследованию латексных систем с добавкой неионных ПАВ, которые понижают чувствительность латекса к электролитам и способствуют повышению его морозостойкости. Астабилизация латекса на неионных эмульга-

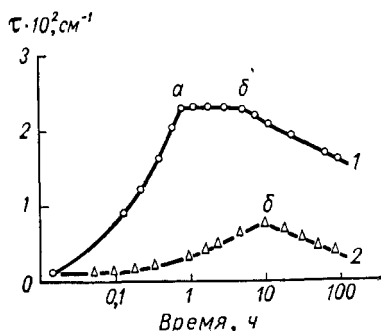


Рис. 20. Нефелометрические кривые кинетики коагуляции адсорбционно ненасыщенного (1) и адсорбционно насыщенного (2) латекса СКС-30АР (разбавлен в 10^3 раз). Концентрация коагулянта CaCl_2 2.3 ммоль/л.

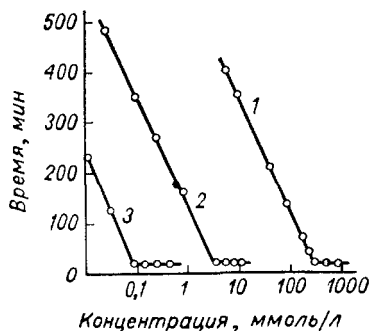


Рис. 21. Зависимость длительности первой стадии коагуляции латекса СКС-30АР от концентрации и валентности коагулирующих ионов: 1 — NaCl ; 2 — CaCl_2 ; 3 — NdCl_3 .

торах в основном определяется дегидратацией и структурными превращениями в адсорбционно гидратном слое; теория этих процессов применительно к латексам разработана пока недостаточно.

СТАБИЛЬНОСТЬ ВОДНОДИСПЕРСИОННЫХ КРАСОК

Вододисперсионные краски являются многокомпонентными, а следовательно, более сложными и менее стабильными системами, чем синтетические латексы, используемые для их изготовления. Поэтому следует кратко рассмотреть влияние некоторых факторов на их стабильность и как следствие — на изменение технологических характеристик при хранении.

Вододисперсионные краски содержат ряд компонентов (см. гл. V), являющихся поверхностно-активными веществами и выполняющих роль стабилизаторов, препятствующих слипанию или выпадению в осадок частиц пленкообразователя и пигментов. Тем не менее, сразу же после изготовления в дисперсионных красках начинают протекать процессы, обусловленные потерей кинетической и агрегативной устойчивости компонентами дисперсной фазы: частичная коагуляция латексных частиц, флокуляция пигментных частиц и образование осадков, а также биологическое разрушение некоторых органических компонентов, приводящее к изменению технологических характеристик (понижению вязкости, появлению запаха). Этот комплекс необратимых изменений обычно называют *старением*

воднодисперсионной красочной системы. От таких явлений следует отличать обратимые изменения в красках при хранении: образование рыхлых, легко размешивающихся осадков, всплывание одного из компонентов пигментной смеси и т. д.

необратимый
Перечисленные явления имеют одинаковую коагуляционную природу. Однако коагуляция является лишь конечной стадией разрушения дисперсной системы. Ей предшествует: 1) перераспределение вклада различных сил, действующих между частицами дисперсной фазы, в потенциальную энергию межчастичного взаимодействия и изменение величины этой энергии; 2) частичное нарушение кинетической устойчивости, связанное с возникновением более или менее длительно существующих агрегатов частиц — флоккул; 3) тесный контакт частиц, составляющих агрегаты, который приводит к понижению свободной поверхностной энергии и потере агрегативной устойчивости. Первые два процесса могут носить полностью обратимый характер: необратимость появляется лишь на третьей стадии астабилизации дисперсной системы. Однако в этом последнем случае загустевшая или даже частично расслоившаяся краска может быть возвращена в исходное состояние путем повышения эффективности стабилизирующей системы (увеличением степени ионизации ионных ПАВ, добавкой больших количеств ПАВ и т. д.); частицы пленкообразователя в такой краске будут представлять собой агрегаты первичных частиц.

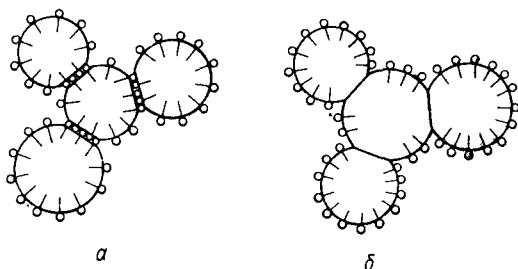


Рис. 22. Коагуляционные (а) и конденсационные (б) контакты между частицами в фиксированной системе (геле).

Специфика этих явлений в воднодисперсионных красках проявляется в следующем. Весь объем дисперсионной краски можно рассматривать как своеобразную пространственную мозаику, составленную из перепутанных и взаимопроникающих разветвленных структур, состоящих из различных частиц. Частицы могут либо находиться на дальних расстояниях, либо образовывать *коагуляционные* или *конденсационные структуры* [13], как это показано на рис. 22. При коагуляционных контактах (рис. 22, а) между частицами сохраняются равновесные, отвечающие равенству сил притяжения и отталкивания, жидкие прослойки, так что фиксация частиц носит полностью обратимый характер. При сокращении или исчезновении жидких прослоек между частицами в результате нагревания, интенсивного перемешивания, введения электролита или изменения рН краски возникают необратимые конденсационные структуры (рис. 22, б), вызывающие соответственно необратимые изменения рабочих свойств красочного состава вплоть до полной его непригодности

(загустевание, полное расслоение и т. д.). Однако следует подчеркнуть, что если в неводных красках возникающие структуры носят в основном конденсационный характер, то в воде, благодаря высокому значению диэлектрической константы, большую роль должны играть дальнедействующие ионоэлектростатические силы, связанные с поляризацией ионных атмосфер. Именно поэтому далеко не каждое расслоение краски связано с фазовым переходом; очень часто такие превращения оказываются обратимыми.

С технологической точки зрения весьма существенными являются такие обратимые изменения, как расслаивание с образованием рыхлых осадков, всплывание некоторых, главным образом органических пигментов, увеличение структурной вязкости и др. Например, известно явление всплывания берлинской лазури в красках, содержащих цинковые белила или двуокись титана: плотность берлинской лазури 3 г/см^3 , двуокись титана $4,2 \text{ г/см}^3$ (цинковых белил — $5,5 \text{ г/см}^3$), тогда как плотность дисперсионной среды, будь то вода или органический растворитель, значительно ниже. Кроме того, широко известны факты расслаивания некоторых эмалей при горячей сушке.

Эти, а также некоторые другие аналогичные явления могут быть объяснены с единых позиций. Как известно, в случае дисперсии твердых частиц в жидкости плотность или рыхлость осадка свидетельствует соответственно об отсутствии или наличии сильного межчастичного взаимодействия. В такой многокомпонентной системе, как воднодисперсионная краска, где кроме частиц пленкообразователя присутствует не менее двух типов пигментных частиц, иногда резко отличающихся природой поверхности, механизм образования осадков носит более сложный характер. Поскольку в такой системе вероятность взаимодействия между одно- и разнородными частицами, как правило, различна, то преимущественно формируются структуры из частиц одного или в крайнем случае двух видов. При этом не исключено, что не вошедший в структуру компонент может образовывать собственную структуру. Это приводит к появлению двух или более взаимнопропикающих сеток, пронизывающих первоначально весь объем краски. В дальнейшем их контракция приводит к расслоению всей системы в результате разрушения менее прочной (или менее плотной) сетки. Компонент, формирующий менее прочную сетку или вообще не участвующий в образовании коагуляционной структуры, выделяется в виде плотного осадка или всплывает. Миграция его в верхнюю или нижнюю часть объема определяется соотношением плотностей компонентов, образующих прочную и непрочную сетку, а не соотношением плотностей твердой и жидкой фаз.

Повышенная температура ускоряет протекание коагуляционных процессов, формирование конденсационных структур и их контракцию, что и усиливает тенденцию к расслаиванию при высокотемпературной сушке эмали.

МЕХАНИЗМ ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ ИЗ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ

Под *пленкообразованием из дисперсий* * понимается процесс слияния частиц дисперсной фазы при удалении дисперсионной среды, например, в результате испарения, с образованием однофазной сплошной пленки. Этот процесс по своей природе имеет много общего с обычной коагуляцией дисперсии вследствие разрушения ее стабилизирующей системы. Таким образом, пленкообразование из водных дисперсий полимеров можно рассматривать как частный случай коагуляции, но вызванной постепенным удалением дисперсионной среды.

Как известно, далеко не все дисперсии синтетических полимеров при высушивании на воздухе при комнатной температуре способны формировать сплошные гомогенные латексные пленки. Такой способностью обладают лишь дисперсии, полимер которых находится в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии, т. е. пленкообразование возможно при температуре около или выше температуры стеклования полимера. В противном случае приходится значительно усложнять систему, вводя в нее пластификаторы, растворители, мягчители.

Коалесцирующая способность латекса прямо связана с сегментальной подвижностью полимера. Это можно проследить на примере стирол-бутадиеновых латексов, у которых жесткость молекулярной цепи возрастает с увеличением содержания связанного стирола. На рис. 23 показана зависимость минимальной температуры пленкообразования (МТП) латексов стирол-бутадиенового ряда от их мономерного состава [14].

МТП водных дисперсий лежит вблизи температуры стеклования. В табл. 8 сопоставлены температуры стеклования и размягчения, а также пленкообразующая способность (при 20° С) водных дисперсий некоторых полимеров.

Следует различать [15] три вида структур микрогетерогенных пленок, формируемых из водных дисперсий полимеров.

1. *Замкнутая структура второго рода* **. Здесь не совмещающиеся с полимером ингредиенты латекса образуют как бы дисперсную

МТП, °С

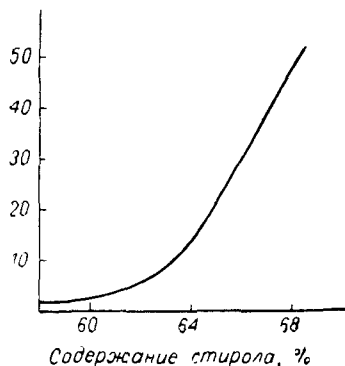


Рис. 23. Зависимость минимальной температуры пленкообразования от содержания стирола в стирол-бутадиеновом латексе.

* Принципиально пленка может быть сформирована в результате любого вида астабилизации дисперсии (действия электролита, осаждения на электроде и т. д.), однако эти случаи здесь не рассматриваются.

** Род структуры зависит от того, какой из компонентов (пленкообразователь или наполнитель) образует сплошную среду — континуум.

Таблица 8

Пленкообразующая способность водных дисперсий некоторых полимеров

Полимер	Температура, °C		Энергия когезии, $\frac{\text{кал}}{\text{мол на 5 \AA цепи}}$	Способность к пленкообразованию
	стеклования	размягчения		
Полиэтилен	-30	120	1300	+
Полиизобутилен	—	0	1200	+
Полиизопрен	-70	0	1300	+
Полибутадиен	—	—	1100	+
Поливинилацетат	28	—	3200	(+)
Полиметилакрилат	2	—	—	+
Полвинилхлорид	80	90	2500	—
Полвинилпирролидонхлорид	—	190	3500	—
Полистирол	80	85	4000	—
Сополимер бутадиена со стиролом 35:65	0	—	—	+
Сополимер винилхлорида и винилацетата 87:13	31	—	—	(+)
Сополимер хлоропрена и метилметакрилата 1:1	50	—	—	—

Примечание. + образуется сплошная пленка; — пленка не образуется; (+) образуется сплошная, но хрупкая и технически непригодная пленка.

фазу твердой пленки, а слипшиеся частицы полимера — сплошным коаглюлятом. Естественно, что такая пленка мало проницаема для воды и ее паров (при условии достаточной гидрофобности самого пленкообразователя). По проницаемости, а также по комплексу физико-механических характеристик такая пленка должна мало отличаться от микрогомогенных пленок, полученных из раствора полимера.

2. *Открытая структура пленки.* В этом случае пленка представляет собой как бы две взаимопроникающие сетки из пленкообразователя и других добавок, которые выделяются в отдельную фазу. Такая пленка имеет капилляры, заполненные гидрофильными молекулами ПАВ, и легко проницаема для воды.

3. *Замкнутая структура первого рода.* При большом избытке несовместимых с полимером добавок образуется пленка, где дисперсной фазой являются уже частицы полимера.

Пленки, обладающие структурой последнего типа, совершенно неприемлемы в защитных покрытиях. Что касается структур 1 и 2, то следует учитывать, что в реальных латексных связующих содержание добавок таково, что пленка всегда будет характеризоваться некоторой степенью открытости структуры. Обычно латексные покрытия заметно (до 8—10%) набухают в воде и в набухом состоянии обладают низкой прочностью.

Механизм пленкообразования из синтетических латексов, а также из водных дисперсий, полученных другими путями, изучен в ряде фундаментальных работ, в значительной мере обобщенных в моно-

графиях Воюцкого [15, 16]. Для объяснения процесса слипания частиц и особенностей структуры формирующихся при этом пленок предложено несколько концепций, в которых учитываются различные силы и факторы, способные так или иначе влиять на процесс пленкообразования. Обобщения, сделанные Воюцким, сводятся к следующему.

При формировании пленки из слоя латексов в результате испарения воды следует различать три стадии.

В первой стадии и вследствие испарения воды возрастает не только объемное содержание полимера в слое, но и концентрация веществ, растворенных в межглобулярной жидкости. При этом частицы полимера сближаются вплоть до пока обратимого соприкосновения и укладываются в определенном порядке.

Приведенный на рис. 24 электронномикроскопический снимок латексной пленки, полученный Брэдфордом [17], свидетельствует о существовании по крайней мере трех типов структур: неупорядоченные области с хаотическим расположением глобул (I), области с кубической симметрией (II) и области с гексагональной структурой (III), отвечающей плотнейшей упаковке шарообразных частиц. Очевидно, в зависимости от условий формирования пленки могут преобладать структуры с той или иной степенью упорядоченности, что должно сказаться на свойствах пленки: проницаемости, физико-механических показателях и др. Это подтверждают данные Гамильтона и Гамма [18], которые наблюдали возникновение гексагональной «кристаллической» решетки в концентрированных синтетических латексах.

На первой стадии глобулы еще окружены адсорбционно-гидратными оболочками, включающими молекулы стабилизатора и воды. В том случае, если латекс характеризуется значительной полидисперсностью, структура ячеек нарушается, но глобулы всегда укладываются таким образом, что обеспечивается наиболее компактная структура.

На второй стадии происходит дальнейшее удаление воды из пленки и разрушение адсорбционно-гидратных оболочек. В результате этого первоначально шарообразные частицы деформируются, принимают вид многогранников и постепенно приходят во все более тесный контакт.

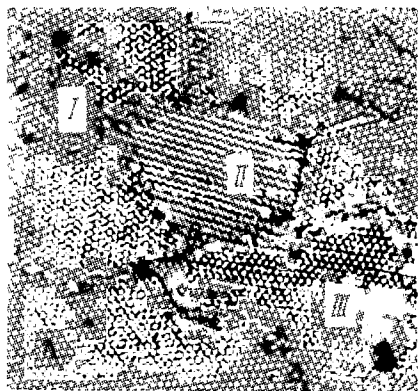


Рис. 24. Структуры в латексной пленке:

I — неупорядоченная; II — кубическая симметрия; III — гексагональная симметрия (додекаэдрическая структура).

На этой стадии особую роль играет деформируемость полимера, определяемая значением равновесного модуля и пластичностью.

Только в случае деформируемых частиц в пленке может полностью исчезнуть межфазная граница.

С практической стороны наиболее важна третья стадия, ибо именно в это время пленка приобретает характерную для нее структуру и свойства. На третьей стадии содержащиеся в пленке ПАВ либо растворяются в полимере, либо образуют агрегаты, локализованные в межглобулярных границах (в зависимости от совместимости полимера с ПАВ). В первом случае следует ожидать некоторого пластифицирующего эффекта и улучшения слипания частиц. Второй случай с технической точки зрения менее желателен, поскольку сохраняются, по крайней мере частично, межглобулярные границы и, следовательно, гетерогенность пленки.

Вследствие перехода молекул ПАВ в фазу полимера или скопления их в отдельных местах межглобулярного пространства латексные глобулы в значительной мере оголяются. Именно по этим местам и происходит слипание частиц латекса, существенным моментом которого является диффузия макромолекулярных отрезков через поверхность раздела частиц. Схематически слипание латексных частиц, включающее образование агрегатов молекул ПАВ, показано на рис. 25.

Момент пленкообразования, когда на поверхности глобул появляются незащищенные молекулами ПАВ участки и начинается процесс переброса макромолекулярных цепей в соседние глобулы (процесс аутогезии), напоминает точку обращения фаз в эмульсиях. Этот момент пленкообразования является весьма существенным, поскольку начиная с него фиксируется структура пленки.

Процесс пленкообразования из латексов, изложенный выше только качественно, может быть охарактеризован и некоторыми количественными соотношениями. Для этого рассмотрим прежде всего природу сил, вызывающих слипание латексных частиц. По Брауну [19], решающая роль в этом процессе принадлежит капиллярным силам. Иными словами, слипание частиц осуществляется за счет сил поверхностного натяжения на границе дисперсионная среда — воздух. При достаточном обезвоживании латексная пленка представляет собой капиллярную систему, и граница вода — воздух, продвигаясь от поверхности вглубь пленки, заставляет частицы деформироваться. В этом случае критерий пленкообразующей способности латекса дается выражением:

$$\frac{2\sigma_{12}}{R} \geq E \quad (39)$$

где σ_{12} — граничное натяжение вода — воздух; R — радиус глобулы; E — модуль жесткости полимера.

Это выражение справедливо для жесткоцепных латексных полимеров (СКС-70, поливинилацетат без пластификатора). Частицы каучуковых латексов деформируются еще до уничтожения жидких

прослойк между ними, т. е. до реализации физической модели, которая выражается формулой (39). Поэтому можно считать, что при формировании пленок из каучуковых латексов капиллярные силы не играют существенной роли.

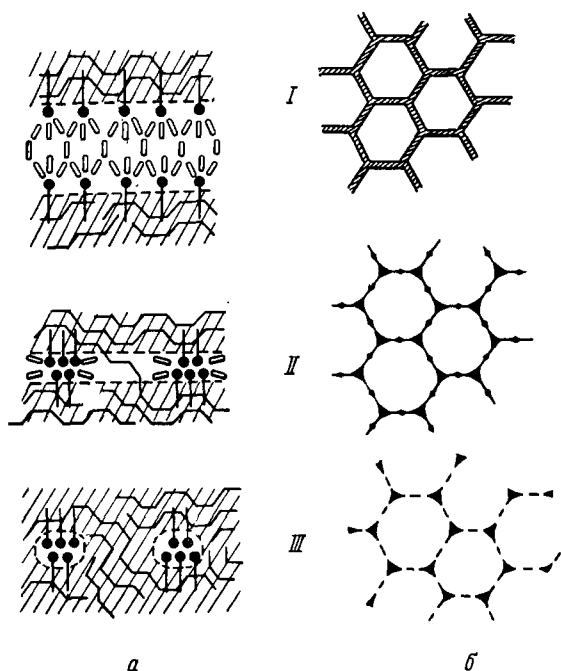


Рис. 25. Схема структурных превращений при слипании латексных частиц в межглобулярном пространстве (а) и на уровне глобул (б):

I — фаза образования коагуляционных контактов; *II* — переход коагуляционных контактов в конденсационные (точка «обращения фаз»); *III* — исчезновение межфазных границ (стадия аутогезии).

● — молекулы эмульгатора; — — — — — макромолекулы;

○ — молекулы воды.

Рассмотрим теперь в общем виде процессы, протекающие при обезвоживании латексного слоя и сокращении разделяющих частицы жидких прослоек. Если учитывать только главные силы притяжения и отталкивания между частицами, то потенциальная кривая взаимодействия двух частиц имеет тот же вид, что и суммарная кривая на рис. 19. В процессе обезвоживания латексного слоя, по мере понижения защитного действия ПАВ, величина потенциального барьера (*A*) понижается вплоть до преобладания сил притяжения, суммарная потенциальная кривая «вырождается» в кривую притяжения, и частицы самопроизвольно слипаются.

Количественная оценка энергии ионоэлектростатического отталкивания и молекулярного притяжения может быть дана на основании формул Дерягина [7] (стр. 79). При сравнении энергии, необходимой для деформации шарообразной частицы в додекаэдр, с энергией дегидратации — разрушения адсорбционно-гидратной оболочки глобулы — оказывается*, что эти величины для полимеров типа СКС-30 весьма близки (10^{-15} — 10^{-16} ккал на 1 глобулу).

Как следует из кинетических данных [20, 24], толщина жидких прослоек к моменту предельной деформации глобул составляет 30 Å и более, т. е. является величиной того же порядка, что и в исходном латексе [22]. Поэтому можно считать, что латексы каучуковых полимеров (СКС-50, СКС-30, СКН-40 и т. д.) образуют структуру деформированных в додекаэдры частиц, разделенных жидкими прослойками, при остаточном обводнении до 5—8%. В равной мере это относится и к латексам полимеров, находящихся в вязкотекучем состоянии. Тогда вторую стадию слипания частиц, заключающуюся в ликвидации этих жидких прослоек, можно рассматривать в рамках теории Дерягина и Ландау [7, 8] для плоских частиц (размер граней додекаэдров значительно больше расстояния между ними). При использовании неионных ПАВ следует ожидать, что разрушение адсорбционно-гидратного слоя будет осложнено низкой степенью перехода ПАВ в фазу полимера из-за их различной полярности (неионные водорастворимые ПАВ весьма полярны) и затрудненностью удаления из пленки воды, связанной с молекулами ПАВ.

Таким образом, ориентировочные расчеты показывают, что три главных энергетических фактора, оказывающих решающее влияние на процесс пленкообразования из водных дисперсий, могут быть расположены в следующем порядке по абсолютной величине:

Энергия гидратации адсорбционно-гидратной оболочки \approx Энергия деформации эластомерных частиц $<$ Энергия межчастичного притяжения.

* Энергия деформации глобулы за счет свободной межфазной энергии может быть выражена следующим образом:

$$\Delta U_{\text{акт}} = K V_{\text{с}} N \frac{\Delta \sigma}{r} \quad (40)$$

где $\Delta U_{\text{акт}}$ — энергия активации релаксации кинетических сегментов полимера (для каучуков 15—17 ккал/моль), $V_{\text{с}}$ — объем кинетического сегмента (для каучуков $1,6 \cdot 10^5 \text{ Å}^3$ [23]), N — число Авогадро, r — радиус частицы, K — коэффициент, зависящий от числа соседей у слипающихся частиц (при деформации каучуковых частиц в додекаэдры, когда деформации подвергается только поверхностный слой глобулы, $K \approx 15$, при коалесценции двух изолированных частиц $K = 2,0$).

Нетрудно видеть, что уменьшение размеров частиц латекса, обладающего определенным запасом межфазной энергии $\Delta \sigma$, может сопровождаться пропорциональным увеличением $\Delta U_{\text{акт}}$, т. е. ростом жесткости полимера. Расчеты на основании формулы (40) показывают, что принципиально пленкообразующими могут быть и водные дисперсии пластиков (типа полистирола, фторопласта и т. д.), если размеры их частиц составляют 50—200 Å, т. е. частицы включают десятки и сотни полимерных молекул.

При обезвоживании жесткоцепных латексов величина энергии деформации может превышать энергию гидратации.

Из развитых представлений следует, что чем выше жесткость полимера, определяемая величиной энергии активации релаксации кинетических сегментов полимера, которая для каучуков обычно не превышает 15—17 ккал/моль [23], тем сильнее разрушаются адсорбционно-гидратные оболочки и тем теснее сближаются частицы до начала деформации. В этом отношении чрезвычайно показателен процесс пленкообразования при обезвоживании при 20° С латекса СКС-65ГП, полимер которого по физико-механическим показателям находится на границе между каучуками и пластиками. В этих условиях латекс СКС-65ГП обезвоживается до остаточной влажности ~ 4%, но в течение суток сохраняет способность редиспергироваться (по крайней мере частично) в водном растворе мыл или неионных ПАВ типа ОП-10. Причина этого заключается в том, что частицы латекса деформируются, существенно не разрушая адсорбционно-гидратных оболочек. Поскольку аутогезионные процессы в этом случае протекают с большим трудом, структура пленки, сформированная на второй стадии пленкообразования, сохраняется долгое время, тем более, что течение в пленке воды по капиллярам размером 60 Å (и менее) в присутствии ПАВ происходит весьма медленно.

Диффузия макромолекулярных отрезков через межглобулярное пространство на освобожденных от ПАВ и воды участках контактов между глобулами — процесс самопроизвольный. С кинетической точки зрения он определяется подвижностью отрезков макромолекулярных цепей и, следовательно, зависит от их строения и температуры процесса. Как известно, звенья полимеров приобретают подвижность при температуре выше T_g , хотя и в этом случае диффузионные процессы в полимерах протекают очень медленно. Кроме того, диффузия затруднена, если полимер состоит из разветвленных, а тем более поперечно сшитых цепей и имеет объемные боковые группы (например, фенильное кольцо в сополимерах стирола). Если полимер (в частности СКС-70) обладает достаточной пластичностью, то частицы могут деформироваться, хотя и не всегда полностью, и формировать пленку за счет адгезионных контактов даже ниже T_g . При пленкообразовании из эластомерных дисперсий контакты между частицами имеют диффузионную природу, однако следует помнить, что диффузионные процессы в этом случае могут протекать настолько длительное время, что оптимальные физико-механические показатели пленки реализуются лишь через несколько дней, а иногда и недель.

Впрочем, реально процесс пленкообразования из латексов, в особенности из латексов не типично каучуковых полимеров (ПАВ, СКС-65), протекает несколько сложнее. Причина этого кроется главным образом в том, что латексную глобулу нельзя рассматривать как изотропную частицу. В соответствии с новыми данными [24] частицы латексов состоят из более или менее выраженных надмолекулярных образований сферолитного, ленточного и других типов (см. рис. 3). К тому же вода не настолько инертна по отношению

к полимеру глобул, как это было принято считать ранее. Полимерные частицы заметно набухают в воде, что сказывается на последних стадиях пленкообразования. По-видимому, существенную роль при этом играют два обстоятельства: наличие в латексах развитой границы раздела, вблизи которой молекулярные взаимодействия не подчиняются общим закономерностям теории растворов, и переход гидрофильных молекул ПАВ в фазу полимера, облегчаемый структурной, а следовательно, и эпергетической неоднородностью глобул. Кроме того, при слипании частиц, не обладающих достаточной пластичностью или эластичностью, вследствие возникновения значительных внутренних напряжений часто происходит их разрушение на более мелкие частицы, вероятно по границам надмолекулярных структур.

В последнее время наметился определенный интерес к таким пленкообразователям воднодисперсионных красок, как бинарные и более сложные смеси латексов. Получение связующих смесевых типа имеет то преимущество, что открывается возможность для «совмещения» в латексной пленке термодинамически несовместимых полимеров [25]. В ряде работ [26—28] показано, что структура и свойства пленок, полученных из бинарных смесей латексов, в значительной мере определяются как коллоидно-химическими свойствами смешиваемых систем (степенью насыщенности эмульгатором и его природой, размером частиц и т. д.), так и природой полимеров, причем во многих случаях некоторые свойства смесевой пленки оказываются величинами неаддитивными, даже если смешиваются латексы, близкие по своей коллоидно-химической природе и природе полимеров (в частности, по полярности).

Не рассматривая подробно вопросов, связанных с особенностями формирования структуры смесевой пленки, остановимся лишь на наиболее важных моментах. При смешении латексов различных полимеров, содержащих одинаковые или близкие по природе ПАВ, устанавливается новое адсорбционное равновесие, причем в соответствии с известной формулой Гиббса (см. стр. 79) большую степень адсорбционной укрывности приобретают те частицы, граничное натяжение которых в отсутствие ПАВ выше [29, 30]. Таким образом, при смешении латексов полярных полимеров (ПВА, ПВХ) с менее полярными каучуками типа полибутадиенового или бутадиен-стирольного частицы последних несколько астабилизируются.

При смешении латексов полимеров, близких по своей полярности, степень их адсорбционной насыщенности молекулами ПАВ становится приблизительно равной. В первом случае при обезвоживании начинают преимущественно слипаться частицы астабилизированного латекса, и смесевая пленка приобретает полиглобулярную неоднородность *. Во втором случае однородные и разнородные частицы слипаются по закону случая, и при этом формируется полиглобуляр-

* Под полиглобулярной структурой в данном случае понимается взаимное расположение разнородных глобул в структуре смесевой пленки.

нооднородная пленка. Эти особенности структуры, наряду с соотношением компонентов и природой смешиваемых в виде латексов полимеров, оказывают решающее влияние на свойства смесевой пленки [31].

Некоторые параметры полиглобулярной структуры однородных пленок, сформированных из смеси монодисперсных латексов с частицами близких размеров, могут быть рассчитаны статистически. Средняя длина N цепочки однородных частиц, определяемая в этом случае только объемом содержанием этих частиц в смеси p_0 , дается выражением, достаточно точным при $p_0 \geq 0,2$:

$$N = \frac{1 - P^2 \{1\} - 2P \{1\} P \{2\}}{P^2 \{1\} + 2P \{1\} P \{2\}} \quad (41)$$

где $P \{m\} = C_{12}^m p^m (1-p)^{12-m}$ и $p = 1,083 p_0 - 0,083$.

Величина, характеризующая вероятность разветвления этих цепочек как долю предельной разветвленности при $N \rightarrow \infty$, может быть записана так:

$$M_p = \sum_3^{12} P \{m\} \left[P \{2\} + \sum_2^{12} P \{m\} \right] \quad (42)$$

Величина M_p по физическому смыслу является критерием разветвленности структуры смесевой пленки или критерием армирования. Зависимость $M_p = f(p_0)$ приведена на рис. 26.

На рис. 27 приведены электронно-микроскопические снимки структур, формируемых на подложке смесями латексов. В смеси СКС-60 и полистирольного латекса частицы полистирола распределяются сравнительно равномерно в континиуме слипшихся частиц СКС-60. На рис. 27, а смеси отвечает $p_0 = 0,5$, поэтому $N \rightarrow \infty$, т. е. цепочки и агрегаты частиц полистирола пронизывают всю структуру смесевой пленки.

Несколько большие трудности представляет расчет и идентификация структуры полиглобулярно неоднородных пленок. Примером такой системы может служить смесь СКС-60 и поливинилхлоридного латекса, из которой полиглобулярно неоднородные пленки формируются в том случае, когда смесь дополнительно не стабилизирована (рис. 27, б). Повышая степень адсорбционной насыщенности обоих компонентов, можно и из этой смеси получить полиглобулярно однородные пленки. На рис. 27, в показана структура адсорбционно насыщенной смеси СКС-60 и поливинилхлорида, причем видно, что более темные частицы поливинилхлорида распределены в структуре пленки довольно равномерно.

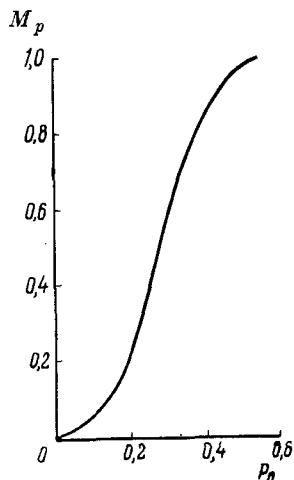


Рис. 26. Графическое выражение зависимости $M_p = f(p_0)$.

На рис. 28 приведены некоторые показатели пленок, полученных из смесей латекса СКС-30 с латексами полистирола и поливинилхлорида, причем все три латекса были изготовлены на эмульгаторах одинаковой природы. Следует отметить, что пленкообразующей способностью обладают смеси, содержащие не более 50 объемн. % жесткоцепного полимера (полистирола или поливинилхлорида). Изменение некоторых физико-механических показателей по мере повышения

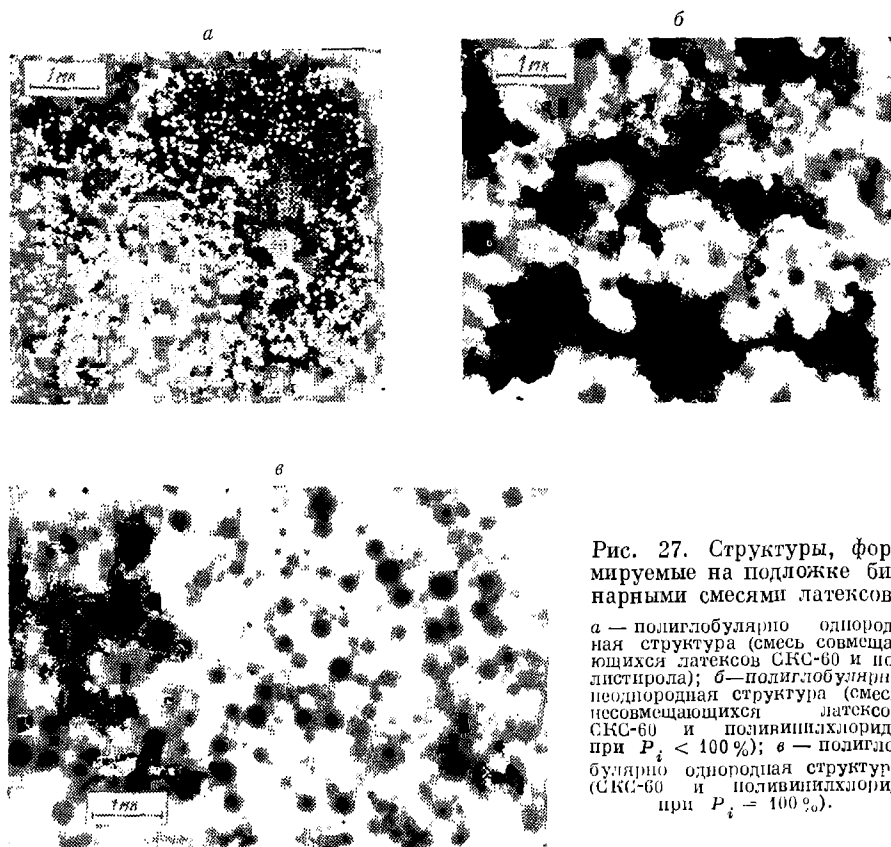


Рис. 27. Структуры, формируемые на подложке бинарными смесями латексов:

а — полиглобулярно однородная структура (смесь совмещающихся латексов СКС-60 и полистирола); б — полиглобулярно неоднородная структура (смесь несовмещающихся латексов СКС-60 и поливинилхлорида при $P_i < 100\%$); в — полиглобулярно однородная структура (СКС-60 и поливинилхлорид при $P_i = 100\%$).

содержания в смеси жесткоцепного полимера показывает, что в случае смесей СКС-30 — ПВХ, формирующих полиглобулярно неоднородные пленки, максимальное усиление имеет место при малых, а в случае смесей СКС-30 — ПС при больших содержаниях жесткоцепного полимера, поскольку во втором случае структура пленки полиглобулярно однородна. Из рис. 28 следует, что величина модуля смеси пленки, сформированной из латексов близких по природе полимеров, является линейной функцией M_p . Аналогично,

линейной зависимости от M_p подчиняются и некоторые другие физико-механические характеристики смесевых полиглобулярно однородных пленок [32]. Таким образом, структура и некоторые свойства таких пленок (предел упругой деформации, остаточное удлинение, условно разовесный модуль и т. д.) могут быть найдены расчетным путем.

ПРИНЦИП ПОДБОРА КОМПОНЕНТОВ ДИСПЕРСИЙ

Задача составления рецептуры воднодисперсионной краски заключается в таком подборе добавок, при котором краска обладала бы достаточной стабильностью, хорошими технологическими свойствами и формировала пленку максимально замкнутой структуры.

На основе рассмотрения закономерностей пленкообразования из водных дисперсий полимеров можно сформулировать положения, которые необходимо учитывать при выборе связующих для воднодисперсионных красок и условий формирования покрытия.

Существенное (если не решающее) влияние на пленкообразующую способность водной дисперсии оказывает подвижность полимерной цепи при температуре пленкообразования. Как правило, в качестве связующих воднодисперсионных красок используют латексы тех полимеров, у которых T_g и МТП лежат ниже комнатной температуры.

Низкотемпературная коалесценция жесткоцепных латексов может быть обеспечена добавлением пластификаторов и так называемых коалесцирующих добавок. Пластификатор остается в пленке после ее формирования и обеспечивает необходимый для эксплуатации комплекс физико-механических показателей. В частности, пленкообразующей способностью при температуре выше 5°C обладают водные дисперсии поливинилацетата и полистирола, содержащие

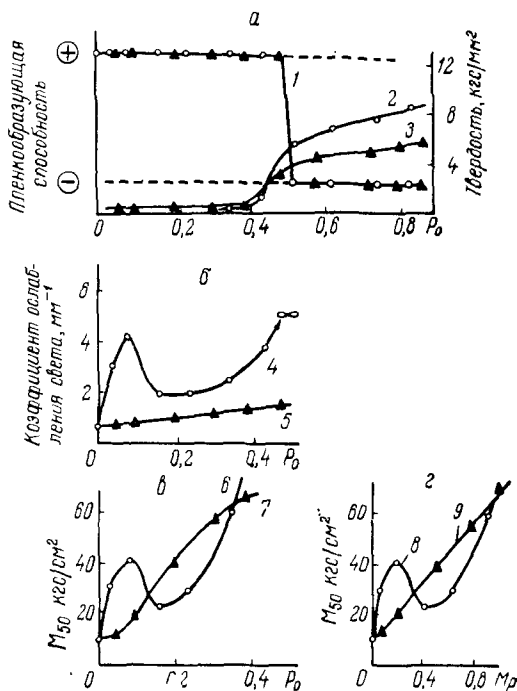


Рис. 28. Зависимость некоторых показателей смесевых латексных пленок от объемного содержания некоалесцирующего латекса [пленкообразующий компонент СКС-30 АР; усиливающие компоненты полистирол (Δ) и поливинилхлорид (\circ)]: 1 — пленкообразующая способность; 2, 3 — твердость; 4, 5 — мутность; 6, 7 — модуль при 50 %-ной деформации; 8, 9 — модуль при 50 %-ной деформации как функции от M_p .

соответственно 15 и 45% дибутилфталата (к весу полимера). Коалесцирующие добавки представляют собой чаще всего ограниченно совместяющиеся с водой органические жидкости, которые обеспечивают пластификацию полимера — пленкообразователя лишь в процессе формирования покрытия, а затем удаляются из пленки [33, 34]. Механизм действия пластификаторов и коалесцирующих добавок в процессе пленкообразования практически одинаков, если не считать того, что пластификаторы осуществляют, как правило, внутриапачечную, а коалесцирующие добавки — межпачечную пластификацию глобул.

Эти добавки вызывают понижение температуры замерзания воды и, кроме того, являются своеобразными, хотя и весьма слабыми ПАВ, способствующими образованию соляватного барьера между глобулами. Количество добавок подбирается таким образом, чтобы происходящее при их введении в латекс сжатие двойного ионного слоя было минимальным.

Технические выгоды от применения коалесцирующих добавок очевидны. Эти добавки позволяют использовать в качестве пленкообразователей дисперсии некаучуковых полимеров, которые формируют покрытия повышенной прочности. Однако их применение не исключает и использование пластификаторов. Правильный подбор пластификатора и коалесцирующей добавки — это единственный путь получения покрытий с хорошим комплексом физико-механических и защитных свойств из немодифицированных жесткоцепных полимеров типа полистирола и поливинилхлорида.

Вид пластификатора подбирается в зависимости от природы полимера. Чаще всего применяют эфиры фталевой и фосфорной кислот: алкилфталаты, трифенил- и трикрезилфосфаты и др. К этому следует добавить, что вода, содержащаяся в глобулах любого, даже самого гидрофобного полимера, также играет роль своеобразного межпачечного пластификатора. Этим, в частности, объясняется то обстоятельство, что МТП некоторых водных дисперсий лежит несколько ниже температуры стеклования полимера.

В качестве коалесцирующих добавок наибольшее распространение получили гликолевые эфиры. Они малолетучи и способны совмещаться (иногда ограничено) с виниловыми, акриловыми и другими полимерами. Например, в поливинилацетатных латексных красках применяют смесь моноэтилового эфира диэтиленгликоля с равным количеством ацетата монобутилового эфира этиленгликоля (по 20,5 г на 1 л основы). В акрилатных латексных красках рекомендуется применять моноэтиловой эфир этиленгликоля (20,5—21,6 г на 1 л основы), а также ацетат монобутилового эфира этиленгликоля (18,0—36,0 г на 1 л основы). В табл. 9 приведены температуры кипения некоторых гликолевых эфиров и типы красок, в которых эти эфиры используются в качестве коалесцирующих добавок.

Степень слипания (коалесценции) частиц латекса зависит от природы и количества содержащегося в дисперсии эмульгатора. Совместимость ПАВ с полимером после высыхания пленки облегчает

Таблица 9

Некоторые гликолевые эфиры,
применяемые как коалесцирующие добавки для воднодисперсионных красок

Химическое название		Торговое название	Температура кипения, °C	Тип краски
Монометилловый эфир этиленгликоля	эфир	Метилцеллозольв ✓	124.6	Акрилатные, поливинилхлоридные
Моноэтиловый эфир этиленгликоля	эфир	Целлозольв	135.6	Акрилатные
Ацетат монобутилового эфира этиленгликоля	эфир	Бутилдикситолацетат ✓	—	Поливинилацетатные, акрилатные
Моноэтиловый эфир диэтиленгликоля	эфир	Карбитол ✓	195.0	Бутадиен-стирольные, поливинилацетатные

уничтожение межфазной границы в процессе пленкообразования. Поэтому в исходной дисперсии необходимо обеспечить максимальное понижение свободной межфазной поверхностной энергии, но при высыхании дисперсии на подложке стабилизирующая система должна как можно более эффективно разрушиться к тому моменту, когда частицы придут в контакт. Очевидно, такому условию больше отвечают ионные ПАВ.*

При оценке пленкообразования из водных систем, особенно дисперсионного типа, характеризующихся термодинамической неустойчивостью, нельзя не учитывать коагулирующего влияния подложки. Практически нет такой подложки, которая была бы совершенно инертна к контакту с красочным слоем.

В качестве примера можно указать на цементные и известковые подложки, по которым наносят строительные воднодисперсионные краски. В этом случае стабилизация красочной пленки, коалесценция и формирование пленки происходят скорее в результате коагуляции под воздействием электролитов, чем вследствие испарения воды. Это приводит к ускоренному высыханию пленки. Пока нет экспериментальных данных о том, как такой механизм пленкообразования меняет структуру пленки. Однако из практики применения воднодисперсионных красок по различным строительным подложкам известно, что покрытия по свежей штукатурке и бетону быстрее разрушаются, что, возможно, в значительной мере является следствием действия электролитов, приводящего к ступенчатой коагуляции краски и, следовательно, к повышению макронеоднородности пленки, которая становится более подверженной разрушающему атмосферному воздействию.

При полном слипании латексных частиц, малых количествах ПАВ и других добавок к латексам, а также хорошей их совместимости с полимером слипание глобул может привести к тому, что пленка станет полностью гомогенной и практически не будет отличаться от пленок, полученных из раствора полимера.

* Подробно проблема стабилизации воднодисперсионных красок ионными и неионными ПАВ рассмотрена в работе Вейднера [35].

На процесс пленкообразования из латексов оказывают большое влияние такие коллоидно-химические показатели дисперсии, как величина частиц, поверхностное натяжение и рН среды, а также степень укрытости поверхности глобул молекулами эмульгатора и общее количество несомещающихся с полимером добавок.

Уменьшение размера латексных частиц всегда приводит к улучшению пленкообразующей способности и к некоторому снижению МТП [36].

Несовмещающиеся с полимером добавки, в том числе и эмульгаторы, сокращают поверхность межглобулярных контактов и препятствуют диффузионному слипанию частиц, вызывая появление в пленке микрогетерогенности. Величина поверхностного натяжения латекса, являясь макрохарактеристикой, указывает на количество ПАВ в системе и зависит от его активности, которая для ионных ПАВ определяется в значительной мере рН среды. В случае неионных ПАВ эта зависимость выражена значительно меньше, однако, например, для водной дисперсии поливинилацетата, стабилизированной поливиниловым спиртом (ПАВ типа защитного коллоида), возрастание рН с 3,2 до 5,0 может отвечать увеличению МТП на 20° С.

При использовании ионных ПАВ пленкообразование затруднено именно в той области рН, которая отвечает наибольшей активности эмульгатора на второй стадии пленкообразования: начиная с толщины жидких прослоек между глобулами порядка 50—100 Å. Обычно эти значения рН лежат весьма близко к нейтральной точке, при которой исходный латекс не стабилен.

Изменение величины рН в сторону повышения ионизации ПАВ в исходном латексе облегчает процесс пленкообразования, поскольку при обезвоживании быстро достигается сжатие двойного ионного слоя из-за резкого возрастания ионной силы дисперсионной среды (по-видимому, уже к началу второй стадии такой латекс становится астабилизированным). В реальных латексах, а тем более в водно-дисперсионных красках, реализуется именно этот случай. Высокая кислотность или щелочность нежелательны, поскольку повышает гидрофильность пленки.

Следовательно, рН пленкообразующей воднодисперсионной системы нужно подбирать таким образом, чтобы получить достаточную стабильность и пленкообразующую способность, не вызвав сильного увеличения гидрофильности пленки.

МОРОЗОСТОЙКОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЛАТЕКСОВ И ВОДНОДИСПЕРСИОННЫХ КРАСОК

Водные дисперсии полимеров являются системами термодинамически неустойчивыми и далеко не всегда способны обратимо выдерживать замораживание.

Под *морозостойкостью дисперсий* и красок понимают способность таких систем восстанавливать свои первоначальные свойства после глубокого замораживания. С технической точки зрения требуется

не идентичность показателей до и после замораживания и оттаивания, а лишь сохранение рабочих свойств.

Прежде чем перейти к техническим приемам придания морозостойкости воднодисперсионным краскам, рассмотрим процессы, протекающие в водной дисперсии полимера при замораживании. Кристаллы льда начинают образовываться в водной дисперсии полимера при температуре не намного ниже температуры замерзания чистой воды. Первые кристаллы льда представляют собой чистую фазу.

Поскольку в дисперсиях полимеров всегда присутствуют растворенные в дисперсионной среде вещества (электролиты, молекулы ПАВ, загустители), происходит постепенное концентрирование незакристаллизовавшейся части воды, так что для ее заморозания требуется уже более низкая температура. Таким образом, полное вымораживание дисперсионной среды происходит в определенном температурном интервале, который зависит от природы примесей. Схематически «ячейка» замороженной дисперсии изображена на рис. 29. Нетрудно видеть, что группы частиц полимера в этих условиях должны подвергаться сжатию со стороны кристаллов льда. Однако приведет это к потере агрегативной устойчивости (т. е. слипанию частиц) или система останется обратимой, зависит от того, в какой мере сохраняют активность эмульгаторы при данной степени превращения дисперсионной среды в лед.

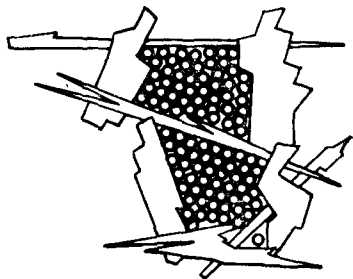


Рис. 29. Сжатие латексных частиц кристаллами льда при замораживании.

Известно, что даже при значительном обезвоживании как неионные, так и ионные ПАВ удерживают определенные количества воды; при этом и между глобулами сохраняются жидкие прослойки. Лишь при очень сильном понижении температуры молекулы воды, находящиеся в поле ионов и полярных групп, могут образовывать кристаллы льда. Поэтому имеет смысл говорить не об абсолютной морозостойкости, а о том температурном интервале, в котором сохраняет свою «активность» система стабилизации дисперсии.

Так, коалесцирующие латексы со степенью адсорбционной насыщенности глобул ПАВ 50% и менее обычно не выдерживают даже однократного и кратковременного замораживания до -10°C . При повышении степени адсорбционной насыщенности до 100% и особенно при использовании неионных ПАВ морозостойкость увеличивается и такие дисперсии выдерживают замораживание до -30°C и ниже.

Пигментированные дисперсии обычно менее морозостойки, чем чистые. Это связано с тем, что при уменьшении толщины жидких прослоек в процессе вымораживания происходит перераспределение ПАВ между поверхностями полимерных глобул и пигментов обычно в сторону возрастания адсорбционной укрывности пигмента,

поскольку величина его свободной поверхностной энергии выше, чем у полимерной частицы.

Известно несколько путей повышения морозостойкости водных дисперсий и воднодисперсионных красок. По первому способу морозостойкость может быть повышена увеличением количества ПАВ в рецептуре краски и применением эффективных водорастворимых ПАВ неионной природы. Недостатком этого пути является понижение водостойкости покрытия, так как требуется присутствие до 6% водорастворимых добавок.

Патентная литература рекомендует применять в качестве морозостойких добавок (антифризов) такие неионные ПАВ, как производные полиоксизтилена, оксиалкилфенолов и некоторые другие соединения, но иногда хорошие результаты могут быть получены и при использовании смешанных ПАВ, например сульфированных продуктов конденсации окиси этилена с жирными кислотами или спиртами, содержащими до 12 углеродных атомов [37]. Неорганические антифризы типа пирофосфата или пиробората натрия менее эффективны [38].

Более эффективен второй способ придания морозостойкости водным дисперсиям синтетических полимеров: введение в полимерную цепь карбоксилсодержащего или иного мономера, придающего полимеру свойства полиэлектролита. При подщелачивании такие дисперсии сохраняют устойчивость к замораживанию даже в отсутствие низкомолекулярных ПАВ. Роль стабилизатора играет в частности, сополимерная соль, содержащая группы COOM (где $\text{M} = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}$), ионогенные группы которой располагаются на поверхности глобул. Такой способ стабилизации выгоден тем, что стабилизирующий агент связан с полимером глобул химически, а не сравнительно слабыми адсорбционными силами. Так, присутствие в сополимере винилхлорида с винилиденхлоридом всего 0,1—0,3% ионогенного мономера типа метакриловой кислоты придает ему устойчивость к замораживанию до -50°C . Однако такие дисперсии малоустойчивы при понижении pH и добавлении солей polyvalентных металлов [39].

Третий способ придания латексам морозостойкости связан с повышением степени укрытости поверхности глобул молекулами ПАВ вследствие так называемой агломерации.

Явление агломерации коалесцирующих водных дисперсий полимеров [40] широко используется для приготовления высококонцентрированных, но текучих латексов.

Укрупнение частиц в результате слипания без потери общей устойчивости латекса можно осуществить различными путями: введением в латекс определенных количеств электролитов, сенсибилизирующим действием белков и водорастворимых полимеров достаточно высокого молекулярного веса (ПВС, метилцеллюлоза), действием механических сил (при перемешивании, пропускании латекса через коллоидную мельницу или узкое сопло и т. д.), а также замораживанием в контролируемых условиях [41—44]. В работе [45]

на примере латекса СКС-50 ГП, имевшего степень адсорбционного насыщения поверхности глобул некалем 51% и размер частиц 900 Å, показано, что при интенсивном перемешивании, упаривании и замораживании до -9°C частицы латекса значительно укрупнились, а степень укрывности поверхности глобул молекулами ПАВ возросла до 100%. Агломерированный латекс выдерживал охлаждение уже до более низких температур.

Добавление пластификатора, как правило, ухудшает морозостойкость. Жидкости, которые не растворяют полимер и не входят в фазу полимера при добавлении к латексу, но совмещаются с водой, вызывают повышение морозостойкости. Таковы гликоли и полигликоли, глицерин, аллиловый спирт, полиамины, аминокислоты и их солянокислые соли и др. Такие продукты можно добавлять к латексам в большом количестве; в процессе формирования пленки они улетучиваются.

Однако все сказанное о механизме коллоидно-химических процессов, вызывающих коагуляцию латексов при замораживании, а также о путях достижения морозостойкости латексов и красок на их основе приводит к тому выводу, что добиваясь стабильности краски при замораживании, мы обычно ухудшаем условия для слипания частиц в процессе пленкообразования. Таким образом, создание морозостойкой воднодисперсионной краски, формирующей высококачественное покрытие — задача принципиально противоречивая.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Зачесова, Каучук и резина, № 8, 19 (1966).
2. Б. А. Догадкин, Д. М. Певзнер, Авт. свид. СССР 29973, 1933.
3. S. M. Magon, M. E. Elder, J. N. Ulevitch, J. Colloid Sci., 9, № 89, 262, 347 (1954).
4. С. А. Селивановский, Н. А. Фермор, сб. «Синтез латексов и их применение», Госхимиздат, 1961, стр. 134.
5. Г. Р. Кройт, Наука о коллоидах, т. 1, ИЛ, 1955.
6. С. С. Воюцкий, Курс коллоидной химии, Изд. «Химия», 1964.
7. Б. В. Дерягин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1153 (1937); Коллоидн. ж., 6, 291 (1940); 7, 85 (1941).
8. Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, 11, 802 (1941); 15, 662 (1954).
9. E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, Theory of the Stability of lyophobic Colloids, New York—London, 1948.
10. Р. М. Панич, Н. В. Коновалова, Т. Б. Гонсовская, Д. М. Сандомирский, С. С. Воюцкий, Коллоидн. ж., 27, 589 (1965).
11. Н. С. Намакер, Phisica, 4, 1058 (1937).
12. Р. Э. Нейман, Коагуляция синтетических латексов, Изд. Воронежск. гос. ун-та, 1967.
13. П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика, Изд. АН СССР, 1958; VI Юбилейная конференция по коллоидной химии (тезисы докладов), Изд. Воронежск. гос. ун-та, 1968, стр. 7.
14. Н. А. Фермор и др., сб. «Синтез латексов и их применение», Госхимиздат, 1961, стр. 69.
15. С. С. Воюцкий, Б. В. Штарк, Физико-химия процессов образования пленок из дисперсий полимеров, Гизлегпром, 1954.

16. С. С. Воюцкий, Адгезия п аутогезия, Ростехиздат, 1960.
17. E. Bradford, J. Appl. Phys., **23**, 609 (1952).
18. J. F. Hamilton, F. A. Hamm, J. Appl. Phys., **27**, 190 (1956).
19. C. L. Brown, J. Polym. Sci., **22**, 423 (1956).
20. Д. М. Сандомирский, Ху Ю-Му, Каучук и резина, **18**, № 6, 32, (1959).
21. Н. Г. Жаркова, В. И. Елисеева, П. И. Зубов, Высокомолекуляр. соед., IX А, 1201 (1967).
22. В. Л. Кузнецов, Автореф. канд. дисс., ЛТИ им. Ленсовета, 1965.
23. Б. А. Догадкин, Г. М. Бартенев, М. М. Резниковский, Исследования в области высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1949, стр. 297.
24. Л. А. Сухарева, М. Р. Киселев, П. И. Зубов, Коллоидн. ж., **29**, 266 (1967).
25. В. Е. Гуль, А. Г. Снежко, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., **27**, 4 (1965).
26. K. Takeuti, J. Soc. Rubber, Ind. Japan, **34**, 330 (1961).
27. В. Е. Гуль, А. Г. Снежко, Н. Г. Давыдова, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., **28**, 489 (1966).
28. И. С. Охрименко, В. В. Верхоланцев, Коллоидн. ж., **29**, 719 (1967).
29. Д. М. Крастелева, З. М. Устимова, Н. Н. Фодима, Д. М. Сандомирский, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., **28**, 76 (1966).
30. Д. М. Крастелева, Д. М. Сандомирский, Б. А. Догадкин, Т. А. Серебриер, Коллоидн. ж., **28**, 678 (1966).
31. В. В. Верхоланцев, Коллоидн. ж., **29**, 650 (1967).
32. В. В. Верхоланцев, И. С. Охрименко, Механика полимеров, № 6, 1128 (1967).
33. М. М. Гольдберг, Лакокрасочные материалы и их применение, № 1, 81 (1962).
34. H. Krause, Offic. Digest, **36**, 1298 (1964).
35. G. L. Weidner, Offic. Digest, **37**, 1351 (1965).
36. И. Мницер, Лакокрасочные материалы и их применение, № 4, 8 (1964).
37. Франц. пат. 1127131, 1956; Пат. ФРГ 1044408, 1958.
38. Англ. пат. 724139, 1953.
39. Г. Я. Гордон, Коллоидн. ж., **27**, 331 (1965).
40. E. Schmidt, R. H. Kelsey, Ind. Eng. Chem., **43**, 406 (1951); С. А. Селивановский, Н. М. Ершова, Коллоидн. ж., **21**, 686 (1959).
41. I. C. Frantz, J. W. Sanders, F. L. Sanders, Ind. Eng. Chem., **49**, 1449 (1957).
42. В. W. Brown, Пат. США 3004942, 1961.
43. К. А. Пospelova, Т. А. Воробьева, П. И. Зубов, Коллоидн. ж., **24**, 602 (1962).
44. Л. Блажек, Э. Дворжак, С. Мышик, Коллоидн. ж., **26**, 657 (1964).
45. О. Г. Киселева и др., Коллоидн. ж., **28**, (1966).

ПИГМЕНТИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ. РЕОЛОГИЯ ВОДНЫХ КРАСОК

Пигменты и наполнители, — неперенный компонент защитных и многих декоративных лакокрасочных составов, могут выполнять в пленке разнообразные функции:

1) в антикоррозионных покрытиях специально подобранные пигментные смеси играют роль пассиваторов, выполняя значительную долю защитного действия всего покрытия;

2) в декоративных покрытиях пигментная композиция обеспечивает непрозрачность пленки, т. е. укрытие подложки, и нужный цветовой тон;

3) многие, так называемые активные пигменты и наполнители являются усилителями пленок, повышающими физико-механические характеристики, адгезионную прочность, атмосферостойкость и другие показатели пленок;

4) часто пигменты, и особенно наполнители, улучшая качество покрытия, одновременно снижают его стоимость.

Поскольку химия и технология минеральных и органических пигментов исчерпывающе изложена в ряде работ [1, 2], в данной главе мы остановимся лишь на некоторых вопросах пигментирования водных красочных систем, в частности, на влиянии структуры пигментированной пленки, природы пигментов и их объемного содержания на свойства покрытий.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИГМЕНТИРОВАННОЙ ПЛЕНКИ

Рассмотрим прохождение светового потока через пигментированную пленку, которая представляет собой слой мутной среды определенной толщины [3, 4]. Допустим, что на слой толщиной l падает монохроматический световой поток S (рис. 30). Вследствие многократности рассеяния света внутри слоя на границах между оптически неоднородными средами (в частности, на границе пигмент — связующее) в некоторых точках слоя возникают два новых световых потока S_1 и S_2 , противоположных по направлению. Направление первого из них совпадает с направлением исходного светового потока; второй направлен в обратную сторону.

Пусть на бесконечно тонкий слой пленки dx на некотором расстоянии x от начала плоского рассеивающего слоя падает световой поток величиной $S_{1(x)}$. Часть его поглощается в слое dx , а остальная часть

рассеивается, в результате чего величина светового потока, проходящего слой dx , уменьшается на $(K + s) S_1 dx$. Величины s и K будут соответственно константами рассеяния и поглощения, характеризующими долю света, рассеянного и поглощенного слоем единичной толщины при одностороннем освещении. Рассеиваемая часть светового потока является источником светового потока S_2 , так что при стационарном режиме на слой dx падает также световой поток

$S_2(x+dx)$, который как и поток $S_1(x)$ ослабляется и рассеивается, причем рассеянная часть его увеличивает световой поток $S_1(x)$ на величину $s S_2(x+dx) dx$. Аналогичные рассуждения применимы и к световому потоку $S_2(x+dx)$. Таким образом, получаем систему дифференциальных уравнений:

$$dS_1 = -(K + s) S_1 dx + s S_2 dx \quad (43)$$

$$dS_2 = (K + s) S_2 dx - s S_1 dx \quad (44)$$

Рис. 30. Схема прохождения светового потока через красочный слой.

Решая уравнения (43), (44), можно получить известные формулы теории Гуревича — Кубелки — Мунка для расчетов коэффициентов отражения и пропускания лакокрасочных пленок [5, 6]:

$$K = \frac{bS}{\operatorname{arctg} \frac{[(a - 0.0128)^2 - 1.020]^{0.5} + 0.0128}{b}} \quad (45)$$

$$S = \frac{1}{bx} \operatorname{arctg} \frac{1 - aR_q}{bR_q} \quad (46)$$

где a и b — константы, рассчитываемые по данным фотометрических измерений и являющиеся функцией рассеяния при $x \rightarrow \infty$; R_q — рассеяние слоя на черной подложке.

В ряде работ на основе изложенных выше представлений об оптических явлениях в красочных пленках изучена взаимосвязь между оптическими свойствами пигментов и их физическими характеристиками [7]. Прежде всего установлено, что для белых и светлых красок рассеяние является основным фактором ослабления света в соответствии с известным законом Бугера — Ламберта — Бера:

$$J = J_0 e^{-kl} \quad (47)$$

где J и J_0 — интенсивность прошедшего и падающего на слой мутной среды света соответственно; l — толщина слоя; k — коэффициент ослабления света, причем $k = s + K$. В соответствии с теорией Ми (1908 г.) при достаточно больших частицах, соизмеримых или превышающих длину волны падающего света (размер частиц пигментов

в краске колеблется в интервале примерно 0,2—5 мк, длина волны видимого света — в интервале 0,38—0,76 мк), рассеяние происходит главным образом в направлении распространения волн от источника. В том случае, когда расстояние между отдельными частицами в объеме невелико (как в красочной пленке), свет при прохождении испытывает многократное рассеяние, которое определяется (при постоянных условиях освещения) в основном тремя факторами: размером рассеивающих частиц, их объемным содержанием в пленке и равномерностью распределения.

По Бобыренко [4], константа рассеяния максимальна, если

$$r_n^0 = \frac{0,447\lambda}{\pi(n_n - n_o)} \quad (48)$$

где r_n^0 — оптимальный наивероятнейший радиус частицы белого пигмента; λ — длина волны падающего света; n_n и n_o — показатели преломления пигмента и среды соответственно.

Таким образом, величина оптимального размера пигментных частиц прямо пропорциональна длине волны света и обратно пропорциональна разности показателей преломления пигмента и среды (пленкообразователя). При $\lambda = 0,6$ мк и $n_o = 1,49$ (льняное масло) для двуокиси титана рутильной и анатазной модификации, а также окиси цинка получаем для оптимальных размеров частиц соответственно 0,136, 0,160 и 0,328 мк.

Реальные размеры частиц пигментов в лакокрасочных пленках часто превышают те их значения, при которых константа рассеяния имеет максимальное значение. Причиной этого может быть как недостаточное диспергирование при изготовлении пигментных паст, так и протекание процессов агрегации пигментных частиц в процессе формирования покрытия.

Если рассматривать рассеяние красочной пленкой падающего света в рамках классической оптики, то для коэффициента рассеяния получаем выражение:

$$s = 1 - \left(\frac{n_n - n_o}{n_n + n_o} \right)^2 \quad (49)$$

Далее коэффициент рассеяния можно связать с укрывистостью пигмента D [4]:

$$\lg s = -3 \cdot 10^{-4} \frac{D}{4r_n^2 \rho \gamma} \quad (50)$$

где γ — плотность пигмента; ρ — коэффициент отражения света.

Таким образом, укрывистость, выражаемая в весовых единицах красочного слоя на единицу поверхности (обычно г/м²), оказывается тесным образом связанной как с характеристиками самого пигмента, так и со свойствами среды.

Однако наибольший интерес с точки зрения «композиции» лакокрасочного материала представляют зависимости, связывающие

оптические свойства краски с объемной концентрацией пигмента (ОКП) (см. стр. 109). Экспериментально установлено, что величины констант рассеяния и поглощения увеличиваются примерно пропорционально ОКП до значения ОКП 10—15%. Далее кривая зависимости константы рассеяния от ОКП достигает максимума, а затем спускается, что связано с «оптическим касанием» частиц пигмента в красочном слое [8]. Однако при этом увеличивается доля поглощаемого светового потока главным образом за счет роста числа элементарных актов падения квантов света на пигментные частицы. В итоге получается, что, хотя каждая отдельная пигментная частица с увеличением ОКП становится оптически менее «эффективной», вся система с повышением ОКП становится менее проницаемой для светового потока.

Поэтому при составлении рецептов красок стараются достигнуть возможно больших значений ОКП для удешевления самого лакокрасочного материала (единицы его объема), повышения кроющей способности и, следовательно, снижения стоимости окраски единицы поверхности.

Приведенные выше количественные закономерности предполагают, во-первых, равномерное распределение пигментных частиц в объеме красочного слоя, и, во-вторых, сохранение размера пигментных частиц после введения пигмента в краску. Нужная дисперсность частиц при пигментировании достигается определенным оформлением процесса «перетира» пигмента со связующим, существенным моментом которого является не только интенсивное механическое воздействие на пасту в процессе диспергирования на краскотерочных машинах, в шаровых, песочных и других мельницах и интенсивных смесителях, но и хорошее смачивание пигментной поверхности связующим. В настоящее время считается установленным, что именно этот фактор является решающим в процессе разрушения агрегатов частиц пигментов при их диспергировании в связующих.

Вода в этом отношении — весьма неблагоприятная среда ввиду высокого значения поверхностного натяжения. Поэтому в случае пигментирования водных систем растворного типа, если молекулы пленкообразователя не являются достаточно эффективными смачивателями, приходится выбирать гидрофильные пигменты или прибегать к особой поверхностной обработке гидрофобных пигментов, повышающей их способность смачиваться водными растворами смол. В случае водных систем дисперсионного типа обычно прибегают к введению новых компонентов (диспергаторов и защитных коллоидов), специфически активных к границе пигмент — водное связующее.

Стабильность и равномерное распределение пигментных частиц в краске еще не означает равномерного распределения пигментных частиц в сформировавшейся после удаления воды пленке. Совершенно очевидно, что в процессе обезвоживания пленки должно изменяться как сорбционное равновесие, так и интенсивность взаимодействий между всеми компонентами пленки.

Это может приводить к флокуляции и агрегации пигментных частиц, вызывающих уменьшение оптической эффективности пигмента в пленке.

Для количественной оценки оптической эффективности пигмента в данной системе можно пользоваться следующим выражением:

$$\Phi = \frac{D_{кр} (ОКП)_{кр}}{D_n (ОКП)_n} \left[1 - \left(\frac{n_n - n_{кр}}{n_n + n_{кр}} \right)^2 \right] \quad (51)$$

где Φ — фактор оптической эффективности: $D_{кр}$ и D_n — кроющая способность (укрывистость) красочного слоя и пигмента соответственно; $(ОКП)_{кр}$ и $(ОКП)_n$ — значения ОКП краски и ОКП, при котором определена кроющая способность пигмента. Величина $\left[1 - \left(\frac{n_n - n_{кр}}{n_n + n_{кр}} \right)^2 \right]$ выражает поправку на разницу в рассеивающей способности пигмента в данной краске и в том связующем, в котором установлена кроющая способность пигмента (обычно отбеленное льняное масло или олифа). Допущение, сделанное при выводе формулы (51), сводится к тому, что при диспергировании пигмента в льняном масле или олифе его распределение достаточно равномерно.

Для реальных пигментированных пленок зависимость Φ от $(ОКП)_{кр}$ имеет характер, представленный на рис. 31. Кривая 1 характерна для оптимального распределения пигментных частиц в структуре пленки. Кривая 2 свидетельствует о флокуляции пигментных частиц, а разность $\Phi_1 - \Phi_2$ может служить количественной характеристикой отклонения поведения пигмента в данной системе от оптической «идеальности».

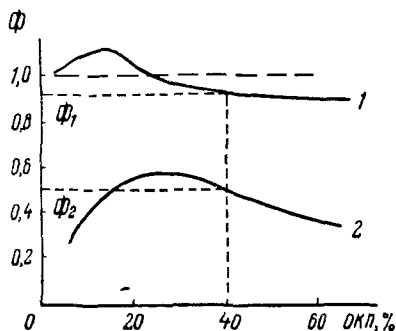


Рис. 31. Зависимость фактора оптической эффективности пигментирования от объемной концентрации пигмента в пленке (ОКП-40%; $\Phi_1 = 0,92$; $\Phi_2 = 0,5$):

1 — при равномерном распределении пигмента в пленке; 2 — при флокуляции пигментных частиц.

ОСОБЕННОСТИ ПИГМЕНТИРОВАНИЯ ВОДНЫХ СИСТЕМ

Водные краски растворного и дисперсионного типов пигментируют теми же минеральными и органическими пигментами и наполнителями, которые входят в состав неводных красок. Однако в связи с особыми требованиями к пигментным компонентам водных красок их ассортимент сравнительно невелик [9].

Используемые в водных красках пигменты можно разделить на три основные группы:

Пигменты-наполнители	Белые пигменты	Цветные пигменты
Тальк	Двуокись титана (анатазной и рутильной модификации)	Искусственные железисто-окисные пигменты
Слюда	Литопон	Природные железисто-окисные пигменты (сурик, охра, мумия и т. д.)
Барит (бланфикс)	Цинковые белила (как добавка)	Хроматы, сульфохроматы и силикохроматы свинца и стронция
Мел		Окись хрома
Асбест		Ультрамарин
Каолин (как добавка)		Органические пигменты (фталоцианиновый голубой, азокпигменты и др.)
		Титанаты

Для получения покрытий с достаточной коррозионной стойкостью необходимо в состав водных красок, наносимых непосредственно на металл, вводить ингибирующие пигменты: хромат стронция, силикохромат свинца и др. В некоторых случаях для этой цели используют композиции, включающие искусственные железисто-окисные пигменты, а также окись хрома, сажу и т. п.

В качестве наполнителей водных красок чаще всего используют барит и тальк, причем предпочтительнее последний, так как он улучшает смачивание и адгезию и повышает прочностные свойства пленок на основе водорастворимых смол. В дисперсионных красках в качестве наполнителей применяют мел и бланфикс.

Поскольку водные дисперсии высокополимеров мало устойчивы к механическим воздействиям и присутствию посторонней твердой микрофазы, то пигменты нельзя диспергировать в этих красках непосредственно, как это делается для масляных и алкидных композиций. Процесс приготовления латексной краски сводится к получению пасты, состоящей из пигментов, наполнителя, диспергатора и защитного коллоида, и последующему смешению этой пасты с латексом (см. гл. V).

С расширением ассортимента дисперсий пленкообразователей появилась тенденция к получению универсальных пигментных паст, совмещающихся с любыми латексами (или, по крайней мере, с большой группой латексов). Для этого используют в основном неионные ПАВ и подбирают наиболее инертные пигменты: титанаты никеля и хрома, редоксайд, молибдатный красный и т. д.

Пигмент, применяемый в водных системах, должен обладать повышенной инертностью. Непригодными оказываются высокоосновные, вызывающие желатинирование краски пигменты (необработанные цинковые белила, свинцовые белила).

Особое внимание приходится обращать на растворимость пигмента в воде и на содержание примесей (водорастворимых солей). Способность пигмента генерировать ионы не только снижает за-

щитные свойства покрытия, но и приводит к пониженной растворимости (вплоть до свертывания) связующих веществ растворного типа и к коагуляции водных дисперсий пленкообразователей. Ионы поливалентных металлов, к тому же, интенсивно разрушают стабилизирующую систему дисперсионных красок.

Известны способы [10] понижения химической активности пигментов и наполнителей путем взаимодействия их суспензий с растворами силикатов или моноалкилсиликатов щелочных металлов. При этом на поверхности пигмента образуется защитная пленка, состоящая главным образом из двуокиси кремния, общее содержание которой в пигменте не превышает 0,2%. Такие пигменты, устойчивые в слабокислых и нейтральных водных средах, не могут быть однако использованы в щелочных средах.

Величина влагоемкости пигментов важна при составлении рецептов воднодисперсионных красок, поскольку от нее в значительной мере зависят реологические свойства системы. В табл. 10 приведены значения влагоемкости некоторых пигментов (в расчете на 100 г пигмента), определенные методом «титрования» 1,33% раствором тамола 731 * или триполифосфата калия до появления текучести пасты пигмента [11]. Из табл. 10 следует, что величина влагоемкости зависит не только от количества, но и от природы ПАВ. Это связано с различной степенью разрушения агрегатов пигментных частиц в процессе смачивания.

Таблица 10

Влагоемкость некоторых пигментов и наполнителей

Пигмент	Количество 1,33%-ного раствора*, мл	
	триполифосфата калия	тамола 731
Мелкодисперсный карбонат кальция	36	28
Двуокись титана (рутил)	42	32
Слюда сухого помола	48	60
Метасиликат кальция	62	62
Силикат магния (средней дисперсности)	64	72
Титанокальциевый пигмент	64	46
Обожженная глина	76	74
Диатомит	240	240

* Указаны значения, на 10% превышающие те, при которых достигается подвижность пигментной пасты.

Частицы пигментов в большей степени, чем частицы пленкообразователей, адсорбируют ионные и неионные ПАВ. Однако считается, что ионные ПАВ обладают большей избирательной способностью при

* Мыло диспропорционированной канифоли.

наличии двух границ раздела фаз: пигмент — вода и полимер — вода. Поэтому ПАВ различной природы в латексных красках целесообразно комбинировать. Тогда при установлении нового адсорбционного равновесия после совмещения дисперсий полимера и пигмента укрытость поверхности различных частиц будет достаточной для обеспечения агрегативной устойчивости.

Различие в величине адсорбционной способности пигментов и полимеров указывает на то, что по возможности не следует стремиться к использованию в водных красках дисперсионного типа пигментов и наполнителей сверхтонкого измельчения, поскольку это может привести к еще большему «дебалансу» ПАВ на частицах разной природы.

При наличии в краске пластификатора (например, дибутилфталата в поливинилацетатных красках) следует учитывать смачиваемость пигмента водой и жидким пластификатором. Частицы гидрофобных пигментов, втягиваясь в фазу пластификаторов, будут флокулировать, что приведет к изменению оптических свойств красочного слоя. Применение органических пигментов, способных растворяться в пластификаторах, в дополнительно пластифицированных воднодисперсионных красках нежелательно [12].

Величина заряда пигментной частицы в водной красочной системе определяется не только адсорбцией ионного ПАВ, но и собственной, хотя и незначительной, растворимостью пигмента в воде. В краске со сравнительно невысоким содержанием неионных ПАВ электронейтральные пигменты склонны к агрегации и оседанию. Заряд пигментных частиц имеет большое значение и для составления красочных композиций, предназначенных для нанесения методом электроосаждения (см. гл. III). В табл. 11 приведены значения рН, отвечающие изоэлектрической точке, для некоторых пигментов в водной суспензии, а также указана относительная величина плотности заряда пигментной поверхности [13]. Для придания заряда пигментам необходимо, чтобы величина рН краски была больше или меньше той, которая отвечает изоэлектрической точке любого из пигментных компонентов.

Таблица 11

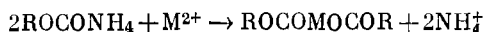
Значение рН в изоэлектрической точке для некоторых пигментов

Пигмент	рН	Относительная величина плотности заряда
Оксид цинка	9.5	Средняя
Диоксид титана	6.7	Высокая
Оксид железа	6.9	Средняя
Оксид хрома	7.0	Малая
Сульфохромат свинца	6.4	»
Оксид магния	10.7	Высокая
Основной силикат свинца	10.0	»
Слюда	7.0	Малая

Немало исследований посвящено применению в латексных красках окиси цинка, которая не пропускает ультрафиолетовых лучей, хорошо сохраняет цвет, устойчива к плесени и является распространенным и доступным белым пигментом. Однако вследствие заметной растворимости в воде (особенно при низких значениях pH) окись цинка отрицательно влияет на стабильность эмульсионной системы. В США разработан широкий ассортимент латексных связующих, которые можно пигментировать окисью цинка [14].

При использовании окиси цинка в воднодисперсионных красках возможно нарушение их стабильности. Однако этот пигмент можно вводить в обычные дисперсионные краски для внутренних и наружных работ при условии повышения щелочности до pH 10—10,5 или в присутствии щелочных фосфатов. Последние резко понижают равновесную концентрацию ионов цинка в дисперсионной среде и химическую активность пигментной поверхности в результате образования на ней нерастворимой пленки основных фосфатов цинка [15].

Большинство антикоррозионных пигментов, обладающих повышенной щелочностью, нельзя совмещать с водорастворимыми смолами, так как это может привести к протеканию обменной реакции, способной вызвать свертывание краски:



Следует избегать применения пигментов и наполнителей с повышенной гидрофильностью (например, каолина), так как они задерживают испарение воды из пленки. Однако их можно вводить в ограниченных количествах для придания композиции нужных свойств, в частности розлива.

ВЛИЯНИЕ ПИГМЕНТОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК

Соотношение между связующим и пигментной частью в значительной мере определяет физико-механические и защитные свойства покрытия. Эту величину обычно характеризуют значением объемной концентрации пигмента (ОКП). На рис. 32 показана зависимость некоторых свойств пленок акрилатной дисперсионной краски от величины ОКП. При ОКП ~45% все характеристики претерпевают наибольшее изменение: резко возрастает паропроницаемость и падает прочность пленки. Это значение ОКП обычно называют «критическим» и обозначают КОКП.

По физическому смыслу точке КОКП отвечает превращение структуры пленки из замкнутой в открытую (см. стр. 83).

Величина КОКП воднодисперсионных красок зависит от природы пленкообразователя и способности латексных частиц к коалесценции, «смачиваемости» пигментной поверхности полимером, а также от формы и размера пигментных частиц.

О зависимости величины КОКП от природы дисперсионного пленкообразователя и размера его частиц свидетельствуют данные, полученные Кирстом [16] и приведенные в табл. 12.

Как правило, пластификация пленкообразователя приводит к повышению КОКП. Ниже показано влияние добавки пластификатора

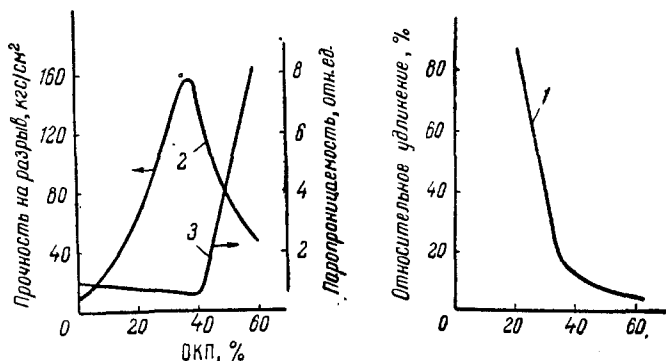


Рис. 32. Зависимость предельного относительного удлинения (1), прочности на разрыв (2) и паропроницаемости (3) пигментированных двуокисью титана пленок на основе акрилатного латекса от ОКП [34].

дибутилфталата (ДФБ) в латекс тройного сополимера винилацетата, винилхлорида и винилаурата на величину КОКП [16]:

	МТФ, °С	КОКП, %
Непластифицированный латекс	10	47
Латекс с добавкой:		
6% ДФБ	3—4	52
8% ДФБ и 1% бутилцеллозольва	0	56

Для одной и той же краски величина КОКП, измеряемая по различным показателям, меняется в сравнительно небольших пределах (табл. 13). У большинства известных воднодисперсионных красок КОКП колеблется в интервале 0,35—0,50. Рецептуры этих красок составляются таким образом, чтобы ОКП была в пределах 80—95% от КОКП. Значение КОКП у красок растворного типа, как правило, гораздо выше, что является их принципиальным преимуществом.

Абсолютное значение КОКП в значительной мере характеризует равномерность распределения пигментных частиц в структуре пленки. Существенное влияние на характер такого распределения оказывает степень адсорбционной насыщенности поверхности глобул латекса и частиц пигмента поверхностно-активными веществами. Данные, полученные в работах [18, 19], позволяют полагать, что при полной укрытости межфазной поверхности имеет место наиболее равномер-

ное распределение частиц пигмента в латексной пленке. Напротив, эффект усиления проявляется в большей степени тогда, когда используются адсорбционно ненасыщенные дисперсии: в этом случае молекулы ПАВ не мешают сцеплению полимерных глобул с поверхностью

Таблица 12

Зависимость КОКП от природы дисперсионного пленкообразователя

Для пигментирования использована смесь 40% двуокиси титана (рутил), 50% микродоломита и 10% талька; пленки формировались при 20°C.

Пленкообразователь	Размер частиц, мк	КОКП, %
Поливинилацетат, пластифицированный 25% дибутилфталата	1—3 0,2—2 0,1	32 53 56
Сополимер винилацетата с дибутилмалеинатом	0,2—2	55
Сополимер винилацетата с виниллауратом	0,2—2	53
Сополимер этилакрилата с этилметакрилатом	0,1—0,5	53
Сополимер винилпропионата с трет-бутилакрилатом	0,1—0,2	56
Поливинилпропионат	1—2	53

пигмента. Однако ввиду значительной микронеоднородности получающихся при этом пленок в их состав удастся ввести сравнительно небольшие количества пигментов. Отсюда следует, что если

Таблица 13

КОКП (в %) некоторых воднодисперсионных красок, измеренная по различным показателям

Краска	Удельный объем	Напряжения при разрыве	Удлинения при разрыве	Паропроницаемость	Литература
Поливинилацетатная для наружных работ	44	44	44	45	[17]
Акрилатная	47	47	42	46	[17]
Стирол-бутадиеновая	—	40	—	40	—
На основе смеси стирол-бутадиенового и поливинилхлоридного латексов	—	36	—	38	—

необходимо получить максимально усиленную латексную пленку, то нужно исходить из адсорбционно ненасыщенного латекса и использовать гидрофобный пигмент в сравнительно небольших количествах.

Если требуется ввести максимальное количество пигмента и получить хорошую укрывающую латексную пленку с обычным

комплексом прочностных характеристик (что в технологии покрытий требуется чаще), то следует применять гидрофильный пигмент, адсорбционно насыщенный латекс и хорошо стабилизированную водную дисперсию пигмента (пасту).

При рассмотрении пленкообразования из пигментированных воднодисперсионных систем появляются некоторые новые аспекты, на которых необходимо кратко остановиться.

В воднодисперсионной краске поверхность полимерной глобулы и пигментов находится в контакте с водной фазой, содержащей растворенные ПАВ (эмульгаторы, диспергаторы, и отчасти защитные коллоиды и загустители); кроме того, роль ПАВ играют и некоторые электролиты. Каждый из этих компонентов будет избирательно сорбироваться на межфазной границе глобула — вода и пигмент — вода в соответствии с правилом Гиббса (см. стр. 73). Поэтому на межфазной границе будет преимущественно сорбироваться тот компонент из жидкой среды, который обеспечивает наибольшее понижение свободной межфазной энергии, выраженной через σ . Однако после установления равновесия в краске σ_{13} и σ_{23} (индекс 1 относится к воде, 2 — к полимеру и 3 — к пигменту) будут оставаться различными по величине.

Присутствие пигмента (новой твердой фазы) оказывает большое влияние на закономерности пленкообразования из дисперсий вообще и из водных дисперсий в частности. Оставляя в стороне вопросы возможного химического влияния пигмента на пленкообразователь, остановимся лишь на некоторых моментах закономерностей коалесценции латексных частиц в присутствии частиц пигмента.

Характер контакта полимер — пигмент может быть двояким: полимер либо «смачивает», либо «не смачивает» пигментную поверхность. Термин «смачивание» здесь вполне уместен, поскольку в процессе пленкообразования полимерная глобула деформируется о частицу пигмента, так что происходит реальное взаимодействие силовых полей полимерных молекул и пигментной поверхности. Если допустить при данном схематическом изложении, что пленка формируется из системы, состоящей из одинакового количества равновеликих частиц (пигмент — частица 1, полимер — частица 2), то при одинаковом энергетическом эффекте контактов 1—1, 1—2 и 2—2 математическое ожидание соответствующих контактов будет:

$$m\{1-1\} = m\{1-2\} = m\{2-2\} \quad (52)$$

причем $\Sigma m = 1$.

Когда все контакты равновероятны, пленка будет обладать так называемой *нормальной неоднородностью*.

Однако этот случай в реальных системах встречается крайне редко. Чаще всего энергетически предпочтительными оказываются либо гомоконтакты (1—1 и 2—2), либо гетероконтакты (1—2). Поскольку гомоконтакты являются событиями попарно совместимыми, то в случае предпочтительности гомоконтактов имеем:

$$m\{1-1\} = m\{2-2\} > m\{1-2\} \quad (53)$$

Здесь структурная неоднородность выше нормальной и может доходить до макронеоднородности (в частности, до появления флоккулятов и агрегатов частиц пигментов). Такое положение наблюдается, когда полимер очень плохо смачивает пигмент, точнее, когда вода смачивает его лучше. Ввиду присутствия в системе ПАВ разница между смачивающей способностью воды и полимера может быть не слишком большой даже в системе неполярный полимер — гидрофильный пигмент. При этом в латексную пленку удастся ввести сравнительно небольшое количество пигмента, а величина КОКП может составлять всего 5—10 %.

Если предпочтительными являются контакты разнородных частиц, то

$$m \{1-1\} = m \{2-2\} < m \{1-2\} \quad (54)$$

В этом случае пленка имеет наиболее однородную структуру. Примером таких систем могут служить саженаполненные латексные пленки.

Большое значение имеют и относительные размеры частиц пигмента и полимера. Если размер частиц пигмента принять равным 1 мк и допустить, что ниже КОКП все частицы покрыты слоем частиц пленкообразователя, то в системах растворного типа этот слой должен быть мономолекулярным (5—10 Å). Величина КОКП составит 63—72 %, что отвечает случайной укладке частиц неправильной формы [20]. Наоборот, если размер частиц пленкообразователя значительно превышает размер частиц пигмента, что встречается в некоторых реальных красочных системах, например в органодисперсиях, то КОКП находится вблизи такой величины, при которой глобулы полимера покрыты слоем частиц пигмента. В этом случае КОКП может быть даже ниже 10 %.

Зависимость между КОКП и отношением средних диаметров частиц пленкообразователя и пигмента ($\beta' = D_{пл}/D_{пигм}$) представлена на рис. 33.

Для обычных латексных красок *, имеющих размер полимерных частиц в среднем 0,2 мк, величина β' находится в пределах 0,1—1,0, а определенная экспериментально величина КОКП — в пределах 45—50 %. По рис. 33 это соответствует кривой 3, что указывает на

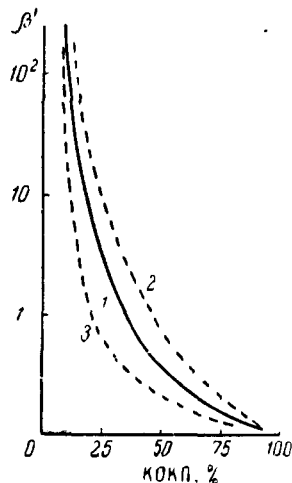


Рис. 33. Соотношение между КОКП и относительными размерами частиц пленкообразователя и пигмента: 1 — при равной вероятности гомо- и гетероконтактов; 2 и 3 — в случае предпочтительности гетеро- и гомоконтактов соответственно.

* Средний размер частиц различных пигментов и наполнителей колеблется в пределах 0,2—5 мк, хотя часто размеры частиц наполнителей достигают 10 мк и более.

некоторую предпочтительность контактов однородных частиц. При использовании ультрадисперсных латексов и грубодисперсных пигментов удается достигнуть значения КОКП 70%. В то же время КОКП красок, в которых размер частиц пленкообразователя велик (например, поливинилацетатные краски с размером полимерных частиц 0,5—10 мк), обычно не превышает 45%.

Все это указывает на то, что в красках дисперсионного типа не следует стремиться к применению ультрадисперсных пигментов, если это не диктуется особыми соображениями. Зато применение латексов с малыми размерами глобул всегда желательно. Использование этого принципа позволяет существенно повышать степень наполнения, а следовательно, и кроющую способность красок. Это, в свою очередь, ведет к снижению стоимости окраски единицы поверхности.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ КРАСОК

Реологические характеристики водных красок, в значительной мере определяющие их малярно-технические свойства, тесно связаны с технологией нанесения краски на поверхность.

Лишь очень разбавленные водные дисперсии полимеров являются идеально вязкими жидкостями. В этом случае их вязкость η связана с величиной объемной концентрации дисперсной фазы ϕ известным уравнением Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0 (1 + K\phi) \quad (55)$$

где η_0 — вязкость дисперсионной среды; K — коэффициент формы, равный для шарообразных частиц 2,5.

Уравнение Эйнштейна справедливо для разбавленных (5% и менее) латексов. В случае дисперсий с анизодиметричными частицами (суспензии пигментов) может быть использовано уравнение Куна:

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \phi \left[2,5 + \frac{1}{16} \left(\frac{l}{d} \right)^2 \right] \quad (56)$$

где l и d — большая и малая полуоси эллипсоида.

Реология высококонцентрированных дисперсных систем определяется главным образом возникновением коагуляционных структур за счет поляризации ионных атмосфер и действия молекулярных сил притяжения.

При достаточно большой величине ϕ (0,4 и выше) водные дисперсии полимеров ведут себя как пластичные (а точнее как псевдопластичные) тела. На реологическом графике в координатах напряжение сдвига — скорость сдвига (рис. 34) разбавленному латексу отвечает прямая 1, выражающая ньютоновское течение, а концентрированному — прямая 4, отвечающая пластичному течению с некоторым предельным напряжением сдвига θ , превышение которого и приводит к деформации пластичного тела. Однако реальный реологический

график концентрированного латекса часто не укладывается на прямую, особенно при малых скоростях сдвига, что указывает на псевдопластичную деформацию.

Для реологических исследований водных красок следует пользоваться приборами, позволяющими измерять не только вязкость, но и пластичность. Это достигается применением таких приборов, которые позволяют варьировать величину и скорость приложения нагрузки. Принципиальные схемы важнейших типов реологических приборов изображены на рис. 35.

Вискозиметр Гепплера позволяет измерять вязкость (в абсолютных единицах) растворов и дисперсий с частицами, размеры которых близки к коллоидным (10^{-3} см и менее), в широком диапазоне напряжений сдвига P_0 . Оно прикладывается к шарiku,двигающемуся в цилиндрической пробирке, в которую помещают образец жидкости (рис. 35, а). На этом же приборе можно оценивать предельное напряжение сдвига жидкостей с достаточной величиной пластичности. Прибор Шведова (рис. 35, б), в котором использован метод закручивания цилиндра, подвешенного на упругой нити, до появления сдвига, а также пластометр Вейлера — Ребиндера (рис. 35, в), принцип действия которого основан на смещении погруженной в образец рифленной пластинки, позволяют оценивать пластичные свойства систем, в том числе и сравнительно грубых суспензий (с размером частиц $> 10^{-3}$ см).

Экспериментально доказано [21], что величина θ_0 , являющаяся главной характеристикой пластичности или псевдопластичности системы, на самом деле весьма условна. Дело в том, что практически эту величину получают путем измерения вязкости в некотором интервале скоростей и напряжений сдвига и экстраполяции графика до нулевого значения скорости сдвига. Однако с помощью недавно появившихся в лабораторной практике вискозиметров (рис. 35, б), позволяющих проводить измерения при скоростях сдвига порядка 10^{-4} — 10^{-6} см $^{-1}$, показано, что практически все пластичные тела являются псевдопластичными, поскольку вблизи оси напряжения сдвига P реологический график любого пластичного тела искривляется (см. рис. 34, кривая 3).

Рассматривая природу пластичности дисперсий, Ефремов и Нерсин [22] показали, что за счет дальнедействующих ионноэлектростатических и молекулярных сил могут желатинировать и сравнительно разбавленные суспензии; при этом в образовании

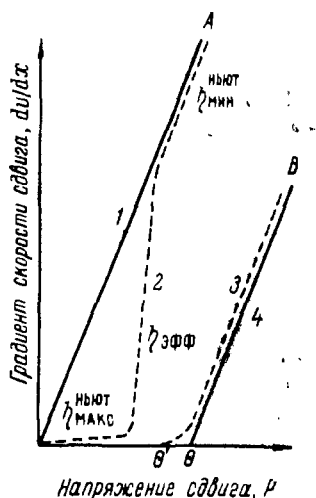


Рис. 34. Характерные реологические кривые различных жидкостей:

1 — ньютоновская жидкость; 2 — структурированная жидкость; 3 — псевдопластичное тело; 4 — пластичное тело.

пространственной структуры частиц, разделенных жидкими прослойками, существенную роль играет «коллективность» взаимодействия частиц. *Эффект коллективности* при некоторых условиях должен

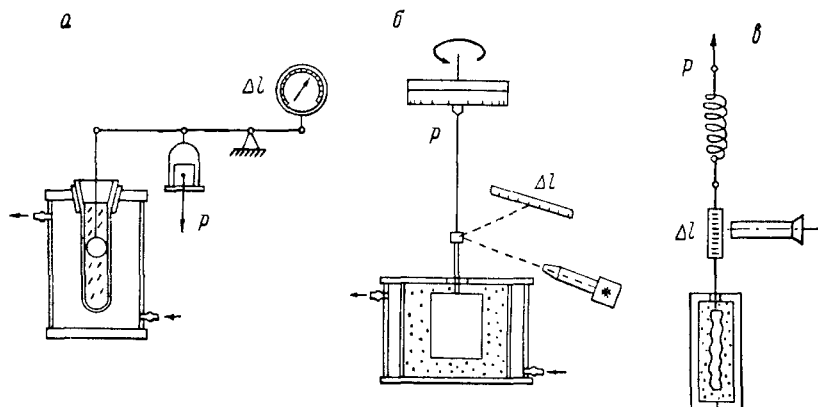


Рис. 35. Принципиальные схемы приборов для реологических измерений:

а — вискозиметр Гешлера; *б* — прибор Шведова; *в* — пластометр с тангенциально смещаемой пластинкой (прибор Вейлера — Ребиндера).

приводить к взаимной фиксации частиц, а следовательно, и к желатинированию всей системы, даже в случае преобладания сил отталкивания над силами притяжения. Из рис. 36 видно, что независимо

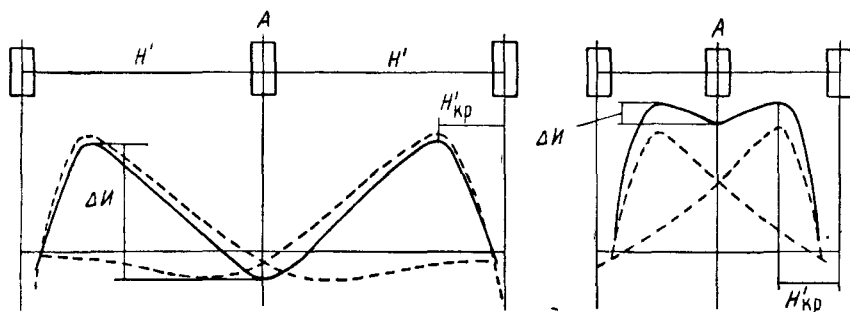


Рис. 36. Суммарные кривые потенциальной энергии частицы *A* на различных расстояниях от соседних частиц:

а — вблизи потенциальной ямы; *б* — на более близком расстоянии.

от расстояния между частицами H' ($H' > H'_{кр}$) смещение средней частицы относительно положения равновесия «запрещено» потенциальным барьером при любом направлении этого смещения.

В соответствии с классическими представлениями Ребиндера, пластичность концентрированных дисперсных систем связывается

с существованием обратимых коагуляционных структур, возникающих благодаря временным, обратимым контактам между частицами дисперсной фазы. Таковы концентрированные суспензии некоторых глип, минеральных пигментов и др. В воднодисперсионных красках, которые представляют собой смешанные, а потому менее стабильные дисперсии, следует ожидать появления, наряду с первым, и второго механизма структурирования — формирования конденсационных структур. О том, какой механизм структурирования преобладает в данной красочной системе, можно судить по обратимости реологических характеристик (см. стр. 80).

Вне зависимости от типа структуры и природы действующих между частицами сил, ее разрушение носит динамический характер. При высокой скорости разрушения, отвечающей большим градиентам скорости сдвига, время релаксации структуры $\tau_{\text{рел}}$ под воздействием подвижного элемента вискозиметра может оказаться больше времени вынужденного перемещения частицы из одного положения равновесия в другое, и структура разрушится. После этого система способна деформироваться практически как ньютоновское тело.

С другой стороны, если время вынужденного перемещения частицы значительно больше $\tau_{\text{рел}}$ (при малых скоростях сдвига), то система сохранит свою структуру и в процессе деформации. В этом случае она будет также деформироваться как ньютоновское (или близкое к нему) тело, но с чрезвычайно большим коэффициентом вязкости. В переходной области, где $\tau_{\text{рел}}$ сравнимо со временем перемещения структурных элементов дисперсии, последняя будет характеризоваться промежуточной * эффективной вязкостью (см. рис. 34, кривая 2).

Эти соображения позволяют понять особенности реологии воднодисперсионных красок. При высоких скоростях сдвига, что характерно для кистевого нанесения, краска хорошо растушевывается по поверхности и затекает в поры подложки, причем следствием такой легкой подвижности может явиться даже образование натеков. При нанесении валиком структура краски разрушается значительно меньше, а соответственно меньше и тенденция к образованию натеков, но этот способ нанесения краски обеспечивает менее прочное сцепление с подложкой. При нанесении воднодисперсионной краски распылением ее пластичность мала вследствие сильного разведения, а градиент скорости сдвига велик, поэтому тенденция к образованию натеков максимальна.

Таким образом, мы можем рассматривать дисперсионную краску как ньютоновское тело и при малых и при больших скоростях деформации, хотя вязкость краски при этом будет резко отличаться. Текучесть краски даже при очень малых напряжениях сдвига служит причиной того, что при нанесении высоковязкой краски кистью или

* Более подробно структурный механизм деформации дисперсных систем рассмотрен в книге Воюцкого [23].

валиком образуется все-таки ровная, а не полосатая или пятнистая пленка.

На реологическое поведение воднодисперсионных красок оказывает влияние большое число факторов [24]. С увеличением содержания твердого вещества в краске повышается ее вязкость и появляется пластичность. Избыток ПАВ, как правило, снижает эффективную вязкость, а присутствие водорастворимых высокомолекулярных соединений — загустителей (метилцеллюлозы, солей карбоксиметилцеллюлозы и т. д.) ее повышает. Немалую роль играет и природа поверхности частиц пигментов и наполнителей, а также их дисперсность и форма. Гидрофильные высокодисперсные пигменты и наполнители с частицами неправильной формы вызывают появление пластичности даже при сравнительно большом разведении краски. Частицы пигментов, адсорбирующие ПАВ на пористой поверхности, образуют конденсационные структуры даже в присутствии больших количеств диспергаторов, что приводит к необратимому загустеванию и образованию плотных, трудноразмешиваемых осадков минеральных компонентов краски.

Тиксотропия является чрезвычайно интересной реологической аномалией, присущей некоторым, чаще всего концентрированным, дисперсиям и в той или иной мере проявляющейся в большинстве воднодисперсионных красок. Явление тиксотропии было открыто в 1926 г. Шегвари и Шалеком [25]. Фрейндлих [26] определил тиксотропию как обратимое изотермическое золь — гель превращение. Тиксотропная система, обладая текучестью после приготовления, при стоянии становится нетекучей. После механического воздействия (перемешивания, встряхивания, действия ультразвука и т. д.) она снова приобретает текучесть. Иными словами, под тиксотропией можно понимать обратимое превращение системы из вязкой в пластичную.

В воднодисперсионных красках причиной тиксотропии служит образование обратимых коагуляционных или мостичных структур. Коагуляционные структуры формируются чаще всего в результате контактов глобула полимера — пигментная частица, а мостичное связывание осуществляют стабилизаторы и загустители воднодисперсионных красок. Склонность к тиксотропному загустеванию водных красок дисперсионного типа, возрастающая со степенью их наполнения пигментами, проявляется более резко при анизодиметричной форме твердых частиц (слюда, асбест), увеличении количества загустителя, недостаточном содержании эмульгатора и т. п.

Тиксотропные краски удобны тем, что их можно наносить толстым слоем без опасности образования натеков. Это сокращает количество наносимых слоев. Такие краски обладают еще и тем преимуществом, что их пигментная часть имеет пониженную склонность к оседанию и образованию плотных осадков. Однако излишняя тиксотропность нежелательна: прочные коагуляционные структуры имеют тенденцию переходить в необратимые конденсационные, поэтому при длительном хранении такая система «сворачивается».

Другой реологической аномалией, гораздо реже встречающейся в красочных системах, является *дилатансия*. Она проявляется как повышение вязкости с увеличением скорости деформации дисперсной системы (феноменологически обратнo тиксотропии) и обусловлена возникновением обратимых структур в результате поляризации ионных атмосфер дисперсных частиц при ориентирующем воздействии потока. Фактором разупорядочения таких структур является броуновское движение. Дилатантными бывают некоторые красочные системы с высокой степенью наполнения пигментом.

Дилатантность обычно нежелательна, поскольку она затрудняет нанесение красок кистью или валиком и растекание по подложке.

Водные краски растворного типа являются реологически не менее сложными системами. На рис. 37 показано изменение вязкости водных лаков в зависимости от концентрации смолы [27]. Характерным для всех систем является резкое возрастание вязкости при концентрации 35—50%, обусловленное понижением растворимости и возрастанием ассоциации вплоть до желатинирования. При концентрациях, отвечающих резкому возрастанию вязкости, такие лаки приближаются уже к двухфазным системам. Впрочем, ввиду полидисперсности и различия в химическом составе фракций большинства водных лаковых связующих (алкидных, фенольных и т. д.) фазовый состав концентрированных лаков чрезвычайно сложен и не может быть однозначно идентифицирован на основании реологических измерений.

В пигментированных системах лакового типа, реологические характеристики которых во многом аналогичны таковым для водно-дисперсионных красок, большую роль играет еще один фактор желатинирования, не отмеченный на рис. 22. Это — мостичное связывание пигментных частиц макромолекулами или мицеллами (ассоциатами) пленкообразователя. В том случае, когда пленкообразователь является эффективным ПАВ границы пигмент — среда и частично «высаливается» на пигментной поверхности, такое желатинирование может с течением времени стать необратимым.

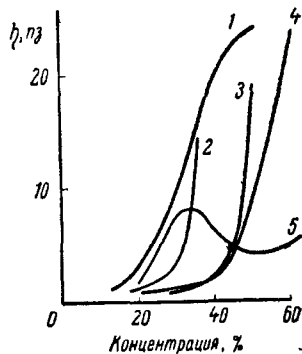


Рис. 37. Зависимость вязкости водных растворов некоторых пленкообразователей от концентрации:

1, 4 — малеинизированные масла; 2, 3 — алкидная смола; нейтрализованная аммиаком и триметиламином соответственно; 5 — смесь алкидной и amino-формальдегидной смол в соотношении 3 : 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Ф. Б е л е н ь к и й, И. В. [Р и с к и н, Химия и технология пигментов, Госхимиздат, 1960.
2. Н. K i t t e l, Pigmente, Stuttgart, 1960.
3. А. П. И в а н о в, Оптика и спектроскопия, 14, 275 (1963).

4. Ю. Я. Бобырепко, Автореф. канд. дисс. ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1967.
5. M. M. Gurevic, Phys. Z., **31**, 753 (1930).
6. P. Kubelka, F. Munk, Z. Techn. Phys., **12**, 593 (1931).
7. W. Blewin, J. Oil Colour Chem. Ass., **41**, 850 (1958).
8. P. B. Mitton, L. W. Vejnoska, M. Frederick, Offic. Digest., **33**, 1264 (1961); **34**, 78 (1962).
9. A. G. North, J. Oil Colour Chem. Ass. **44**, 119 (1961); Лакокрасочные материалы и их применение, № 3, 80 (1961).
10. S. Korf, Англ. пат. 929695, 1963.
11. Н. Н. Гольдберг, Лакокрасочные материалы и их применение, № 3, 68 (1963).
12. H. Ciceron, Peint, pigm., vernis, **37**, 342 (1961).
13. L. H. Princen, Offic. Digest, **37**, 766 (1965).
14. Oil, Paint, Drug Reporter, **133**, № 40, 50 (1963).
15. F. Munk, Farbe und Lack, **63**, 39 (1962).
16. P.-G. Kirst, Farbe und Lack, **72**, 539 (1966).
17. P. E. Perce, R. M. Holsworth, Offic. Digest, **37**, 272 (1965).
18. И. А. Крылова, К. А. Поспелова, П. И. Зубов, В сб. «Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий», Изд. «Наука», 1966, стр. 91.
19. И. А. Крылова, К. А. Поспелова, П. И. Зубов, Коллоидн. ж., **26**, 57 (1964).
20. J. D. Bernal, J. Mason, Nature (Engl.), **188**, 940 (1960).
21. A. C. Lodge, Trans. Faraday Soc., **52**, 120 (1956).
22. И. Ф. Ефремов, С. В. Нерпин, Труды ЛТИ им. Ленсовета, вып. **37**, 1957, стр. 132.
23. С. С. Воюцкий, Курс коллоидной химии, Изд. «Химия», 1964.
24. И. С. Аветисян, К. А. Поспелова, С. С. Дрезельс, П. И. Зубов, Лакокрасочные материалы и их применение, № 2, 22 (1965).
25. E. Shalek, A. Szegvari, Koll. Z., **32**, 318 (1923).
26. Г. Фрейнлих, Тиксотропия, ГОНТИ, 1939.
27. R. A. Brett, J. Oil Colour Chem. Ass., **47**, 767 (1964).

ВОДНОДИСПЕРСИОННЫЕ КРАСКИ

Термин «воднодисперсионные краски» объединяет большое количество типов и марок водных красок, связующее которых представляет собой водную дисперсию пленкообразующего синтетического полимера или сополимера. Основные виды воднодисперсионных связующих получают путем эмульсионной полимеризации (синтетические латексы) или путем эмульсионно-суспензионной полимеризации (водные дисперсии поливинилацетата [ПВА] и некоторых сополимеров винилацетата).

СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Воднодисперсионные краски широко используются в строительстве взамен масляных, глифталевых, синтоловых, перхлорвиниловых и клеевых; высококачественные воднодисперсионные краски не только не уступают лучшим масляным и перхлорвиниловым краскам, но и превосходят их по ряду показателей (атмосферостойкости и долговечности покрытия, устойчивости к загрязнению, скорости высыхания) и выгодно отличаются отсутствием летучих органических компонентов. Для строительных целей в последнее время разрабатываются глянцевые воднодисперсионные покрытия, отличающиеся малой загрязняемостью. Для получения таких покрытий необходимы высокая дисперсность пленкообразователя и пигментов, а также хорошая совместимость всех компонентов связующего, включая эмульгаторы, загустители и т. д. [1].

Некоторые типы воднодисперсионных красочных систем применяются в качестве грунтов по металлам (главным образом, в автомобильной промышленности). Пленкообразующую основу таких покрытий, как правило, составляют акрилатные латексные сополимеры, преимущество которых состоит в хорошей адгезии, водостойкости, твердости и прочности к истиранию. Для этой же цели широко применяются карбоксилатные стирол-бутадиеновые латексные составы.

Ассортимент воднодисперсионных красок в настоящее время очень велик. Однако следует отметить, что большая часть выпускаемых во всем мире воднодисперсионных красок приходится на три основных вида: стирол-бутадиеновые, поливинилацетатные и акрилатные краски.

В последние годы доля поливинилацетатных красок находится примерно на одном уровне, стирол-бутадиеновых красок неизменно понижается, а акрилатных красок резко возрастает. Это связано с ограниченностью применения и быстрым старением стирол-бутадиеновых красок и с высоким качеством акрилатных, хотя последние и наиболее дороги (что связано с высокой стоимостью акриловых мономеров).

В настоящее время наметилась тенденция к усложнению полимерной цепи пленкообразователей, применяемых для латексных красок, с целью широкого регулирования свойств покрытий. Находят применение двойные, тройные и более сложные латексные сополимеры [2, 3].

Главное преимущество воднодисперсионных красок заключается в том, что для их изготовления вместо дорогих, горючих и токсичных, к тому же безвозвратно теряемых органических растворителей применяется вода. Воднодисперсионные краски не имеют запаха (кроме слабого запаха остаточного мономера), легко наносятся на поверхность кистью, валиком, пульверизатором и лаконоливными машинами, быстро высыхают, причем процесс формирования пленок сопровождается лишь улетучиванием воды и не связан с протеканием химических реакций (за исключением латексных грунтовок горячей сушки по металлу).

Воднодисперсионные краски для внутренних отделочных работ в строительстве, дающие матовые покрытия, практически высыхают за 20—30 мин, глянцевые для наружных работ — в течение 30—120 мин. Они обладают большей устойчивостью к щелочам, чем масляные, и могут наноситься на влажные поверхности (плохо высушенную штукатурку и кирпичную кладку). Покрытия достаточно влагонепроницаемы и не затрудняют просыхания подложки.

Воднодисперсионные краски на основе насыщенных полимеров и сополимеров (а таковыми практически являются все ныне применяемые, кроме стирол-бутадиеновых) мало подвергаются окислительному старению и воздействию УФ-лучей.

К недостаткам воднодисперсионных красок, ограничивающим их применение, следует отнести более низкое соотношение пигмент: связующее, чем в масляных и перхлорвиниловых строительных красках. Кроме того, воднодисперсионные краски обладают меньшей стабильностью и морозостойкостью, чем системы растворного типа. Сравнительно немногие из этих красок выдерживают замораживание до -40°C , в то время как системы растворного типа обычно замораживания не боятся.

Воднодисперсионные краски сравнительно легко подвергаются микробиологическому разрушению (как при хранении краски, так и при эксплуатации покрытия). Устранение белков и углеводов из красок значительно повышает их биологическую стойкость, однако большинство синтетических пленкообразователей также подвержено разрушению микроорганизмами. Наиболее надежным выходом из положения, по-видимому, является введение

в состав полимерной цепи пленкообразователя мономеров, обладающих фунгицидной активностью (хлорпроизводных, пиридиновых производных и т. п.), поскольку фунгицидные добавки способны мигрировать из пленки.

Применение воднодисперсионных красок в строительстве и промышленности не требует каких-либо новых технологических приемов окраски. При отделочных работах воднодисперсионные краски наносят обычно по загрунтованным поверхностям. Для грунтования используют клеемазные, известково-цементные шпатлевки на основе стирол-бутадиеновых латексов или водной дисперсии ПВА. В качестве примера ниже приведена рецептура (в вес. %) универсальной шпатлевки по штукатурке, пригодной под поливинилацетатные, стирол-бутадиеновые и другие воднодисперсионные краски:

Дисперсия ПВА, 50%-ная (пластифицированная)	7.3
Маршалит (молотый кварц)	54.6
Портландцемент серый	18.2
Вода	19.9

Такая шпатлевка изготавливается на строительном объекте, высыхает на подложке за 3 ч, но может храниться не более 24 ч [4].

Аналогичная универсальная шпатлевка, пригодная для нанесения на древесину и строительные подложки вместо масляных и клеемазных шпатлевок, включает латекс * СКС-60ГП [5]. Ее состав (в %) следующий:

Латекс СКС-60ГП, 50%-ный	21.0
Мел	24.5
Барит	24.5
Микроасбест	10.5
Казеинат аммония, 15% раствор	8.68
Карбоксиметилцеллюлоза, 15% раствор	5.2
Тальк	5.2
Гегсаметафосфат натрия, 20% раствор	0.35
Терпинеол	0.07

Шпатлевка легко шлифуется, имеет хорошую адгезию к латексным краскам и улучшает водостойкость латексных покрытий; высыхает полностью за 24 ч.

ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ КРАСОК

Помимо необходимых в каждой краске ингредиентов, составляющих структуру пленки (пленкообразователя, пигментов и наполнителей), воднодисперсионные краски должны включать ряд специфических добавок: эмульгаторы, стабилизаторы, загустители, антивспениватели, антисептики и др.

* Характеристика дисперсий ПВА и стирол-бутадиеновых латексов будет приведена на стр. 137 и 132.

Пигменты и наполнители. Эти минеральные компоненты воднодисперсионных красок были рассмотрены в гл. IV.

Пленкообразователи. Конкретные пленкообразователи будут рассмотрены при описании различных типов воднодисперсионных красок. Общие же требования к латексным связующим воднодисперсионных красок таковы:

1) низкая минимальная температура пленкообразования (обычно не выше $+5^{\circ}\text{C}$);

2) достаточная твердость полимера (для свободной латексной пленки не ниже 0,15 по маятниковому прибору) и прочность (модуль при 10%-ной деформации не менее 200 кгс/см^2);

3) атмосферостойкость полимера (устойчивость к эрозии, перепаду температур, световому воздействию и др.);

4) достаточно высокое содержание пленкообразователя (как правило, не ниже 45%);

5) стабильность при хранении и перемешивании, устойчивость к умеренным добавкам электролитов.

При подборе пленкообразователей для воднодисперсионных красок следует исходить из следующих соображений. Очевидно, что с точки зрения эксплуатационных свойств наилучшими пленкообразователями будут полимеры, занимающие промежуточное положение между каучуками и пластиками. Они обладают достаточной твердостью в сочетании с эластичностью. Опыт показывает, что для использования, например, в качестве строительных покрытий пленки должны обладать твердостью не ниже $1,5 \text{ кгс/мм}^2$, что отвечает твердости неигментированной пленки $0,5-0,8 \text{ кгс/мм}^2$. Воднодисперсионные покрытия промышленного назначения должны обладать более высокими прочностными показателями. Однако для обеспечения полноты слипания (коалесценции) и прочности межчастичных контактов необходимо исходить из дисперсий каучуков, характеризующихся меньшей жесткостью. Для преодоления этого противоречия можно наметить следующие пути:

1) формировать покрытие при более высокой температуре, чем температура его эксплуатации;

2) использовать пленкообразователи, превращающиеся в процессе формирования покрытия или при его эксплуатации в шитое состояние;

3) обеспечить временную, необходимую лишь в процессе пленкообразования, пластификацию полимера.

Если два первых способа используются при получении покрытий из воднодисперсионных систем в промышленности при окраске металла, древесины и других материалов, то третий путь наиболее целесообразен для воднодисперсионных красок строительного назначения. Для временной пластификации полимерного пленкообразователя применяют коалесцирующие добавки (см. стр. 94), небольшие количества неполярных растворителей, а также введение в полимерную цепь мономеров с гидрофильными группами (метакриловой кислоты и др.). Однако и этот путь имеет недостатки: введение коале-

сцирующих добавок и растворителей понижает стабильность красок. Применение гидрофильных мономеров приводит к общему повышению гидрофильности пленки, а следовательно, и к некоторому снижению защитных свойств.

Эмульгаторы, стабилизаторы, диспергаторы. Эти компоненты по своей природе являются ПАВ и различаются лишь той функцией, которую они выполняют в краске как коллоидной системе.

Эмульгатор преимущественно сорбируется на межфазной границе полимер — вода, обеспечивает кинетическую и агрегативную устойчивость водной дисперсии пленкообразователя.

Стабилизаторами обычно называют ПАВ, которые усиливают действие эмульгаторов. Иногда, впрочем, наименование стабилизатора присваивается буферному компоненту (кислого, щелочного или нейтрального характера), который создает условия, обеспечивающие наибольшую эффективность защитного действия эмульгатора.

В качестве эмульгаторов ионного типа (см. стр. 75) применяют различные мыла (соли щелочных металлов и высших жирных кислот C_9 и более, канифоли и т. п.), алкилсульфопродукты (алкилнафталинсульфокислоты, например некаль) и т. д. Катионоактивные эмульгаторы (например, алкамон ОС-2) применяются крайне редко. Неионные эмульгаторы — обычно более или менее высокомолекулярные продукты (молекулярный вес 300 и выше), включающие кислородсодержащие группы: продукты типа ОП-7 и ОП-10, низкомолекулярный ПВС и пр. В настоящее время имеется ряд эмульгаторов смешанной ионной и неионной природы. Так, для повышения стабильности водных дисперсий, имеющих щелочную среду, часто применяют весьма своеобразное ПАВ — лейканол (натриевую соль продукта конденсации нафтилсульфокислоты с формальдегидом), который является комбинированным ПАВ, содержащим ионо- и неионогенные полярные группы.

Диспергаторы специфически сорбируются на границе пигмент — вода. Они служат для смачивания пигмента в процессе перетира и стабилизации пигментных частиц в готовой краске. Эту функцию выполняют некоторые фосфаты (гексаметафосфат, полиметафосфат и пирофосфат натрия), а также ПВС, альгинат натрия и др.

К сожалению, до сих пор в качестве диспергаторов зачастую используют природные белковые продукты (казеин, лецитин). В интервале рН, где протекает заметный гидролиз анионоактивных эмульгаторов, например, солей жирных кислот, являющихся слабыми электролитами, белковые продукты заметно ассоциируют с этими эмульгаторами. Это необходимо учитывать при составлении рецептур.

Поскольку содержание диспергатора в воднодисперсионной краске сравнительно велико (5% и более), особый интерес представляют системы, в которых этот компонент после высыхания пленки становится водонерастворимым. Например, ПВС, защитный коллоид дисперсий ПВА, в присутствии диметилолмочевины и катализатора

типа хлорида аммония образует нерастворимый в воде сшитый продукт, что значительно повышает водостойкость поливинилацетатных покрытий [6]. Вместо диметилолмочевины для этой же цели можно использовать альдегиды, [7].

Одновременно все эти компоненты снижают поверхностное натяжение краски, обеспечивая лучшее смачивание подложки. Обычно поверхностное натяжение воднодисперсионных красок не превышает 45 дин/см , что вполне достаточно даже для смачивания обезжиренных металлов.

Загустители. Эти компоненты повышают вязкость краски вплоть до придания ей небольшой пластичности вследствие высокой собственной, обусловленной гидратацией, вязкости в водном растворе и формирования мостичных связей между дисперсными частицами. В качестве загустителей воднодисперсионных красок обычно применяют водорастворимые высокомолекулярные соединения неионной (ПВС, сольвар, гидроксипропилцеллюлозу, метилцеллюлозу, и пр.) или полиэлектролитной природы; последние являются более эффективными.

В щелочных воднодисперсионных красках наибольшее распространение получили натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) и карбоксилсодержащие сополимеры. Максимальный загущающий эффект Na-КМЦ, при степени ее полимеризации (числе моносахаридных звеньев в цепи) $n = 180-320$, достигается при концентрации $0,005 \text{ г на } 100 \text{ мл воды}$. Применением более высокомолекулярной Na-КМЦ (n до 1000) можно достигнуть эффективного загущения и при меньшем ее содержании в краске.

Карбоксилсодержащие сополимеры удобны тем, что могут быть добавлены в краску в виде низковязких дисперсий, а затем при повышении pH до 8—10 переведены в состояние раствора. Величина их загущающего действия зависит от молекулярного веса, но в большей степени — от степени ионизации. Максимум загущающего действия карбоксилсодержащих сополимеров, нейтрализованных аммиаком или щелочами, отвечает $\text{pH} \approx 9,5$; при этом степень ионизации максимальна.

Дисперсии сшитых карбоксилсодержащих сополимеров являются менее эффективными загустителями, чем линейные сополимеры. Их загущающее действие зависит также от глубины сшивания. Однако преимущество таких загустителей в том, что с повышением температуры их загущающее действие уменьшается не так сильно, как в случае линейных полиэлектролитов [8].

В частности, удобными и дешевыми загустителями щелочных водноэмульсионных красок являются латексы сополимеров бутадиена с 30—45% метакриловой кислоты, которые при введении в краски с $\text{pH} \leq 7$ сохраняют двухфазность. При этом удается легко регулировать вязкость краски добавлением аммиачной воды [9].

Кроме высокомолекулярных органических соединений функции загустителя могут выполнять минеральные высокодисперсные гидрофильные добавки (бентонит, прокаленные глины и пр.).

Антивспениватели (пеногасители). Антивспениватели необходимы как при изготовлении, так и при нанесении воднодисперсионной краски на подложку. Они предотвращают пенообразование в аппаратах для смешения латекса с пигментными пастами и возникновение дефектов (пузырей, кратеров) при формировании покрытия. Действие антивспенивателей заключается в разрушении тонких пленок пены, стабилизированных ориентированной структурой гидратированных молекул ПАВ.

Гидрофобные добавки (уайт-спирит, скипидар) сорбируются на границе вода — воздух, попадают в пленку пены и разрушают ее структуру, воздействуя главным образом на структуру воды. К наиболее активным антивспенивателям относятся подисилоксаны (ГКЖ-94 и др.).

Консервирующие добавки. Многие пленкообразователи, а также другие компоненты воднодисперсионных красок, подвержены бактериальному разрушению. В покрытии основным источником разрушения является рост плесени. Среди красок особенно подвержены воздействию микроорганизмов те, которые содержат белковые компоненты (лецитин, казеин и пр.). Последние, подвергаясь гидролизу, выделяют аминокислоты. Так, гнилостные запахи разрушающихся под воздействием аэробных бактерий воднодисперсионных покрытий, содержащих казеин и некоторые другие белки, связаны в основном с образованием триптофана и его дальнейшего разложения на индол и скатол. Применяемые в качестве загустителей производные целлюлозы восстанавливаются микроорганизмами до мономерных сахаридов. Так как эти микроорганизмы относятся к грибковым, в качестве консервантов применяют фунгициды.

Показано [10], что одинаковый фунгицидный эффект достигается при добавлении в воднодисперсионную краску следующих количеств консервантов (в вес. ч. на 100 вес. ч. краски):

Фенол	100	Пентахлорфенолят натрия . .	0.67
Крезол	40	Пентахлорфенол	0.5
<i>n</i> -Хлор- <i>m</i> -крезол	1	<i>n</i> -Хлор- <i>m</i> -ксиленол	0.4

Наиболее распространенным антисептиком является пентахлорфенолят натрия; за рубежом широко используется также фенилацетат ртути.

Структурирующие добавки. Эти добавки вводятся в краску для придания ей пластичности и в некоторых случаях тиксотропности. От загустителей они отличаются тем, что структурирующее действие достигается не гидратационным «связыванием» воды, а формированием обратимых коагуляционных структур.

Роль структурирующих добавок могут играть некоторые пигменты (например, цинковые белила, добавляемые в количестве до 15% от веса нейтрального белого пигмента) и наполнители (каолин, микро-слюда и др.). Следует упомянуть о специфической структурирующей добавке — высокодисперсной двуокиси кремния (продукты типа

«Аэросил»). Эти продукты имеют размер частиц 0,1 мк и менее, удельную поверхность 30—300 м²/г, обладают низким коэффициентом рефракции ~1,45 и в зависимости от количества примеси окиси кальция могут иметь pH до 9,5.

Частицы высокодисперсной окиси кремния, обладая сильными электрическими полями, взаимодействуют с пигментной поверхностью, предотвращая слипание частиц пигментов как в процессе перетира пигментной пасты, так и при хранении краски.

В качестве добавки, придающей краске тиксотропность, могут быть использованы водорастворимые силикаты щелочных металлов общей формулы $(M_2O)_nSiO_2$ (где М — щелочной металл, $n = 0,5—4,2$) в количестве 0,05—6% [11].

Ингибиторы коррозии. Эти добавки вводятся в воднодисперсионные грунтовки по металлу, а также в некоторые отделочные строительные краски. В промышленных красочных составах они выполняют главным образом временную функцию: ингибируют коррозию подложки лишь в процессе высыхания покрытия при повышенной температуре, после чего основной антикоррозионный эффект достигается за счет пигментов — пассиваторов.

Ингибирующими добавками в водных красках могут служить различные аминопериодатные, в том числе природного происхождения (танины и др.). Используются также нитрит и салицилат натрия, стеараты натрия и меди, бензоат натрия или аммония, фосфорная кислота, 2,2-метоксибензофенон и др.

Гидрофобизирующие добавки. Вводимые с целью придания покрытию плохой смачиваемости (водоотталкивающих свойств), они сорбируются на границе пленка — воздух таким образом, что значительная часть гидрофобных (неполярных) групп оказывается ориентированной во внешнюю сторону. Такие покрытия меньше набухают, а следовательно, и труднее разрушаются в атмосферных условиях, особенно при низкой температуре. Водоотталкивающие свойства придают некоторые кремнийорганические продукты, например силоксановые жидкости типа ГКЖ.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВОДНОДИСПЕРСИОННЫХ КРАСОК

Несмотря на сложность рецептуры воднодисперсионных красок, технология их изготовления сравнительно проста и принципиально не отличается от технологии производства эмалей и грунтовок, содержащих органические растворители. Обычно лакокрасочные заводы используют уже готовые латексы, которые производятся заводами синтетического каучука (стирол-бутадиеновые) или промышленностью пластмасс (поливинилацетатные, полиакрилатные и др.). Собственно технологический процесс производства таких красок состоит из следующих операций:

1) приготовление диспергирующей смеси, так называемого по-луфабриката, для перетира пигментов;

2) изготовление пигментных паст (перетир пигментов с полуфабрикатом);

3) смешение воднодисперсионного связующего с пигментными пастами;

4) типизация краски и розлив ее в тару.

В состав диспергирующей смеси входят все ингредиенты краски, кроме связующего и пигментов. Наиболее важны операции получения паст пигментов и их смешения с дисперсией пленкообразователя.

Особенности технологии обусловлены наличием водной среды и относительной нестабильностью дисперсионного связующего. Поэтому необходимо предотвращать обильное пенообразование при транспортировке латексов, на третьей и четвертой стадиях технологического процесса, а также снижать до минимума механические воздействия на латексы и латексные краски во избежание их частичной или полной коагуляции. Однако по мере появления промышленных водных дисперсий полимерных пленкообразователей с эффективными системами стабилизации последние затруднения постепенно устраняются. Так, ранее для изготовления воднодисперсионных красок использовали только тихходонные смесители с лопастными мешалками (30—40 об/мин); сейчас наиболее стабильные латексы можно смешивать с пигментными пастами даже в шаровых мельницах.

Пигменты и наполнители, используемые в красочных составах, как правило, являются ионными или молекулярными кристаллами и имеют высокое значение свободной поверхностной энергии (порядка 10^2 — 10^3 эрг/см²). Однако большинство из них гидрофобны и плохо смачиваются водой. Смачивание водой, необходимое для дезагрегации и последующей стабилизации пигментной пасты, даже в случае наиболее гидрофильных пигментов (окись цинка, двуокись титана) возможно в достаточной степени лишь в присутствии ПАВ — диспергаторов. При этом следует учитывать, что правильность подбора компонентов диспергирующей смеси оказывает гораздо большее влияние на эффективность перетирания пасты в водной среде, нежели применение интенсивного перетирающего оборудования. Кроме того, равновесие при смачивании может устанавливаться в течение длительного времени. Поэтому часто бывает важно обеспечить не только интенсивность механического воздействия, но и достаточную продолжительность смачивания пигмента до начала диспергирования.

Изготовление наиболее распространенных в нашей стране стирол-бутадиеновых воднодисперсионных красок типа КЧ осуществляется по технологической схеме, представленной на рис. 38.

В смеситель 8 загружают 80% рецептурного количества воды и при нагревании до 50—60° С (острым паром) вводят эмульгатор и диспергатор. После непродолжительного (5—10 мин) перемешивания загружают остальные компоненты полуфабриката (стабилизатор, антисептик и др.), а затем всю смесь перемешивают 2 ч. Добавлением воды доводят содержание твердого вещества до 20—22%.

Полученный таким образом полуфабрикат загружают в замесочную машину 4; туда же добавляют пигмент. Пасту каждого пигмента получают отдельно с заранее подобранным количеством полуфабриката (в соответствии с его влагоемкостью); в зависимости от природы пигмента весовое соотношение пигмент : полуфабрикат колеблется от 80 : 20 до 50 : 50. Замес готовят в течение 60—90 мин до получения однородной массы, которую затем передают на краскотерочную машину 6. Обычно двух проходов пасты через трехвалковую краскотерочную машину бывает достаточно для получения пасты с максимальным размером частиц 30—45 мк (по ТУ часто достаточно 80—100 мк).

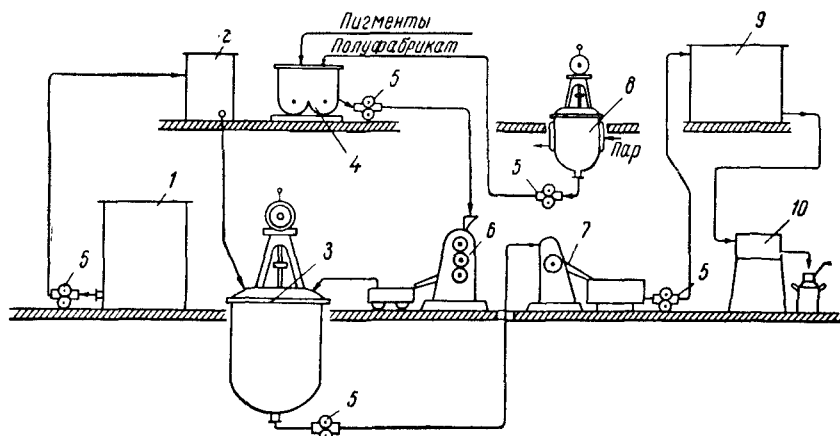


Рис. 38. Технологическая схема изготовления воднодисперсионных красок:

1 — емкость-хранилище для латекса; 2 — мерник; 3 — смеситель для совмещения латекса с пигментными пастами; 4 — замесочная машина; 5 — насосы; 6 — краскотерочная машина; 7 — машина с фильтрующим брусом; 8 — смеситель для приготовления полуфабриката; 9 — емкость-типизатор; 10 — дозатор.

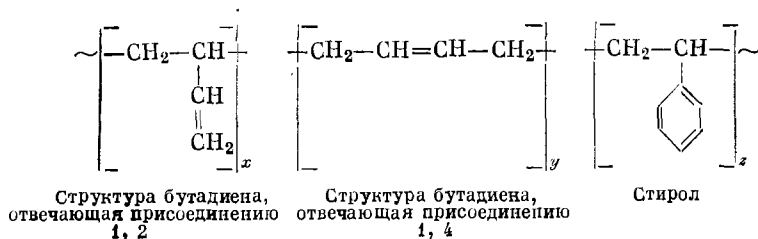
В смеситель 3, снабженный лопастной мешалкой, делающей 60—70 об/мин, загружают рецептурное количество профильтрованного через сетку или марлю латекса из емкости 1 через мерник 2, после чего при перемешивании добавляют пигментную пасту. Смешение компонентов в обратной последовательности недопустимо, поскольку приводит обычно к появлению более или менее значительных количеств коагулюма. Перемешивание продолжают 15—20 мин.

После окончания смешения латекса с пигментной пастой краску проверяют на однородность (отсутствие включения крупных частиц) и соответствие эталону по цвету. При необходимости производится подколеровка пастами, предварительно разбавленными латексом в соотношении 1 : 1. Кроме того, краску анализируют на содержание твердого вещества, после чего фильтруют и перекачивают в приемник-типизатор 9, откуда после проверки всех показателей краски через весовой или объемный дозатор 10 разливают в тару.

КРАСКИ НА ОСНОВЕ СТИРОЛ-БУТАДИЕНОВЫХ ЛАТЕКСОВ

Стирол-бутадиеновые сополимеры получают путем эмульсионной сополимеризации бутадиена-1,3 с различными количествами стирола. Сополимеры, содержащие до 50% стирола, являются типичными каучуками.

Для изготовления воднодисперсионных красок наибольшее применение находят латексы сополимеров, содержащих 55—70% стирола. Схематически фрагмент цепи стирол-бутадиенового сополимера может быть изображен следующим образом:

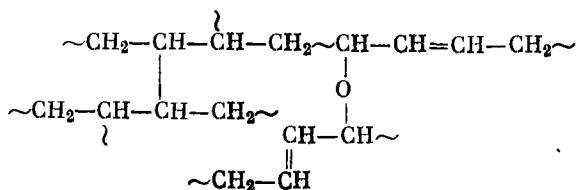


Содержание звеньев бутадиена, присоединенных в положение 1,2, зависит от количества стирола в сополимере. Например, сополимер с 30% стирола (СКС-30) содержит 23% бутадиена, присоединенного в положение 1,2, а высокостирольные сополимеры — еще меньше [12, 13]. Однако реальное строение таких сополимеров сложнее, поскольку кроме указанных выше структур имеют место комбинации присоединений «голова к голове» и «голова к хвосту», а также блочное расположение звеньев.

Наличие большого количества структур 1,4 придает таким сополимерам способность превращаться в сшитое состояние под воздействием кислорода воздуха (по типу высыхающих масел); звенья 1,2 более устойчивы к окислению на воздухе. Увеличение содержания стирола, особенно выше 30%, снижает количество образующейся при нагревании полимера на воздухе гель-фракции. Присутствие катализаторов окисления (типа солей кобальта, марганца и др.) усиливает превращение. Немалое значение имеет и глубина полимеризации: сополимеры, полученные при степени превращения 98—100%, под действием кислорода воздуха сшиваются быстрее и полнее [14, 15]. По-видимому, это связано с образованием более разветвленных и даже частично трехмерных структур при глубокой полимеризации.

Природа процессов, сопровождающих окисление стирол-бутадиеновых сополимеров кислородом воздуха, весьма сложна, но довольно подробно изучена [16, 17]. Важно отметить, что в этом случае процесс образования межмолекулярных связей преобладает над деструкционными процессами, и количество летучих продуктов окисления ничтожно. Окисление и сшивка происходят в основном

в результате реакций двойных связей главных цепей (структур 1, 4) или соседних с ними метиленовых групп:



Однако эти же процессы, протекая достаточно глубоко, вызывают потемнение, появление внутренних напряжений и растрескивание пленки. Такое старение сравнительно быстро происходит в атмосферных условиях, особенно под воздействием прямого солнечного света. В естественных условиях эксплуатации, даже в присутствии антиоксидантов типа неозона Д (фенил-β-нафтиламина) или П-23 (1-окси-2,4,6-триизобутилбензола), покрытия на основе этих латексов сравнительно быстро стареют, темнеют и разрушаются. Окислы металлов (гидроокись кальция, окись цинка) увеличивают эффект структурирования, но и вызывают повышенное старение [18]. Поэтому первоначально такие латексы использовали лишь для получения красок для внутренних работ.

Основные показатели некоторых типов латексов, применяемых за рубежом для изготовления красок, приведены в табл. 14. В нашей стране для этой цели используют главным образом два типа стирол-бутадиеновых латексов: СКС-60ГП и СКС-65ГП (индекс «ГП» означает глубокую полимеризацию), которые имеют следующие характеристики (ГОСТ 10564—63):

Содержание сухого остатка, %	47—50
Содержание свободного стирола, %, не более	0.1—0.2
Поверхностное натяжение, <i>дин/см</i>	38—40
pH	9.5—12
Вязкость по ВЗ-4, <i>сек</i>	13—14
Зольность, %	0.2—0.3
Размер частиц, <i>мк</i>	0.2—0.3
Минимальная температура пленкообразования, °C	2—3
Устойчивость пленки к удару по прибору У-1, <i>кгс·см</i>	50
Прочность пленки на изгиб по шкале ШГ-1, <i>мм</i>	1

Латекс СКС-65ГП для лакокрасочной промышленности изготавливается непрерывным методом [19] с применением смеси эмульгаторов (некаль, парафинат натрия, лейканол). Температура полимеризации 50—60°C, степень превращения 98—100%, твердость полимера по Дефо >5000. Латекс СКС-60ГП изготавливается по аналогичной технологии, но имеет несколько иную систему стабилизации.

Таблица 14

Характеристика некоторых товарных латексов,
применяемых за рубежом для изготовления красок

Характеристика	Фирма и тип латекса				
	Chemigum	Dow Latex 512-K	Dow Latex 762-40	Chemische Werke 513-40	Chemische Werke 513-36
Содержание стирола, % . . .	55	60	67	60	64
Степень превращения, % . . .	97	—	—	98—99	98—99
Содержание твердого вещества, %	56—58	47—49	47—49	48—50	48—50
Плотность, г/см ³	0,98	1,01	1,01	1,01	1,01
Вязкость, спз	25,9	11	12	15	15
Поверхностное натяжение, дин/см	—	32	32	36	36
pH	9,5—12	9—11	9—11	8—9	8—9
Размер частиц, Å	—	2000	2000	2000	2000
МТП, °C	—	—	—	1—2	8—10

В табл. 15 и 16 приведены рецепты белых и цветных красок на основе стирол-бутадиенового латекса СКС-60ГП, предложенные Фермором и сотрудниками [5].

Таблица 15

Рецептура (в вес. %) белых красок на основе латекса
СКС-60ГП

Компоненты	I	II	III
Латекс СКС-60ГП, 50%-ный	46,6	50,0	50,0
Литопон	9,3	33,7	—
Двуокись титана (ру- тильная модификация)	19,0	—	28,0
Тальк	7,0	3,7	—
Мел	—	—	7,0
Гексаметафосфат натрия	0,05	0,05	0,05
Триэтанолламин	—	—	0,25
Канифольное мыло. . .	0,22	0,22	—
Альгинат натрия . . .	1,20	1,25	1,18
Пентахлорфенолят нат- рия	0,12	0,12	0,12
Терпинеол	0,1	0,1	0,1
Вода	12,46	11,86	15,0

По аналогичной рецептуре на основе латекса СКС-65ГП выпускаются краски КЧ-26 строительного назначения (для внутренних работ).

Отсутствие органического растворителя и быстрое высыхание латексных красок делает их весьма удобными для получения покрытий по деревянным полам. Краска для полов КЧ-26П, изготавливаемая на основе латекса СКС-65ГП с применением железистоокисных

Таблица 16

Рецептура (в вес. %) цветных красок на основе латекса СКС-60ГП

Компоненты	Фишаш- ковая	Желтая	Розовая	Бежевая	Сирене- вая
Латекс СКС-60ГП	39,7	40,0	39,13	37,56	39,95
Паста белая, 70%-ная (осталь- ное добавки)	57,8	59,7	59,83	59,68	59,55
Ультрамарин	1,8	0,05	0,36	0,15	0,32
Пигмент желтый светопрочный	0,7	0,25	0,22	0,04	—
Охра желтая	—	—	0,46	2,57	—
Пигмент красный железосодер- жащий	—	—	—	—	0,18

пигментов, микронизированных наполнителей и сиккатива, имеет следующие показатели:

Содержание твердого веще- ства, %	50	Истираемость (в циклах) через 2 ч	3000
Кроющая способность (на сухую пленку), г/м ²	60	Прочность пленки на изгиб по шкале ШГ-1, мм	1
Продолжительность высыха- ния, ч	12	Дисперсность пигментов (пере- тир) по прибору «клин»	100
Твердость по маятниковому прибору М-1	0,4		

Кобецкой [20] предложены композиции на основе латекса СКС-65ГП, которые были с успехом применены для изготовления воднодисперсионных красок для наружных работ (фасадные краски). Их рецептура принципиально не отличается от приведенной в табл. 16 и 17, но дополнительно в качестве стабилизатора были использованы маслорастворимые феноло-формальдегидные смолы 101 и 108. По мере увеличения количества феноло-формальдегидной смолы атмосферостойкость покрытий возрастала, но при избыточном содержании смолы пленки становились хрупкими. Такие краски по эксплуатационным характеристикам идентичны поливинилацетатным и перхлорвиниловым фасадным краскам.

По-видимому, весьма перспективно применение взамен стирол-бутадиеновых красок пиперилеи-стирольных. Пиперилеи получают в качестве побочного продукта производства изопрена (при дегидрировании изопентана) и при синтезе бутадиена из спирта по способу Лебедева. В частности, пиперилеи-стирольный латекс СКПС-50, полимер которого содержит около 50% пипериленовых звеньев, обладает такой же пленкообразующей способностью, как и латекс СКС-65ГП [21].

КРАСКИ НА ОСНОВЕ НЕКАУЧУКОПОДОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Промышленность выпускает широкий ассортимент дешевых латексов на основе поливинилхлорида (ПВХ), сополимеров винилхлорида с винилиденхлоридом (СВХ), полистирола (ПС), а также

высокостирольных латексов СКС-70 — СКС-90 и т. д. При использовании таких латексов в качестве самостоятельных пленкообразователей приходится применять пластификаторы и коалесцирующие добавки (до 40% к весу полимера), что делает краски малостабильными. Покртия же имеют тенденцию к растрескиванию в процессе эксплуатации из-за улетучивания низкомолекулярного пластификатора [22].

В гл. III было показано, что путем смешения различных латексов, в частности коалесцирующих с некоалесцирующими, и регулирования степени полиглобулярной неоднородности удается в значительных пределах варьировать свойства пленок, формируемых из бинарных смесей латексов. В качестве коалесцирующих могут быть использованы латексы полихлоропрена, а также бутадиен-нитрильные и бутадиен-стирольные латексы, как наиболее дешевые и доступные [23, 24].

В табл. 17 приведена рецептура четырех типов красок на основе ПВХ, ПС и модифицирующих латексов: полихлоропренового (типа наирит Л-7), бутадиен-нитрильного СКН-40ГП, бутадиен-стирольного СКС-30АР и стирол-бутадиенового СКС-65ГП.

Таблица 17

Рецептура (в вес. %) воднодисперсионных красок на основе смесей латексов

Компонент	ПС-30	ХВ-30	ХВ-28	ХВ-21	ПХВ-Э
Латекс СКС-30АР*	21,8	26,0	—	—	—
Латекс СКС-65ГП	—	—	21,7	—	—
Латекс ПВХ	—	17,4	21,7	22,8	17,5
Латекс полихлоропреновый	—	—	—	—	16,9
Латекс СКН-40ГП	—	—	—	19,1	—
Латекс ПС	21,8	—	—	—	—
Литонол	—	—	43,4	43,8	45,2
Двуокись титана (анатазная модификация)	28,8	31,0	—	—	—
Микротальк	15,6	16,5	—	—	—
Эмульгатор	0,3	0,37	0,37	0,55	0,43
Диспергаторы и стабилизатор	1,51	1,61	1,61	2,74	2,64
Антисептик	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07
Загуститель	0,31	0,36	0,36	—	0,58
Пластификатор	—	—	1,10	—	—
Антипеннители, структурообразователи и другие добавки	0,10	0,05	0,80	1,60	1,45
Вода	9,60	9,65	8,90	9,35	15,23

* Рецептура рассчитана на применение 50%-ных латексов.

Основные показатели красок типа ХВ-Э, ХВ-21, ХВ-28 и ПС-30 в значительной мере идентичны.

Ниже в качестве примера приведены показатели краски ХВ-28 (МРТУ 6-10-672—67):

Укрывистость краски палевого цвета (на сухую пленку), г/м ²	150
Содержание твердого вещества, %	50
Вязкость краски по ВЗ-4 (при 20°С), сек	30—40
Время высыхания (при 20°С), ч	2
Степень перетира по прибору «клин», мм	100
pH	9—10
Прочность пленки на изгиб по шкале ШГ-1, мм	1

Воднодисперсионные краски, содержащие ПВХ, могут быть рекомендованы преимущественно для покрытий внутри помещений из-за низкой светостойкости поливинилхлорида. Так, белая краска типа ХВ-28 на литопоне, облученная УФ-лампой ПРК-2 в течение 8 ч на расстоянии 25 см от источника, теряет 10—12% коэффициента яркости, в то время как аналогичная поливинилацетатная краска — всего 3—4%. Однако светостойкость ПВХ выше, чем светостойкость перхлорвиниловой смолы.

В настоящее время известно большое количество стабилизаторов ПВХ. В частности, такую роль могут играть кальциевые, цинковые, свинцовые и другие соли олеиновой, лауриловой и других жирных кислот, алкил- и арилполиоксиэтиленсульфаты или сульфонаты. Такие соединения совмещаются с ПВХ и связывают хлористый водород, который является низкомолекулярным продуктом разрушения ПВХ при жестком облучении и воздействии высокой температуры (выше 110°С). Более эффективными оказались некоторые смеси стабилизаторов (например, смеси сильных и слабых оснований), в которых проявляется синергизм вследствие улучшения распределения акцептора кислоты в массе полимера [25]. К сожалению, свето- и термостабилизация ПВХ в воднодисперсионных покрытиях совершенно не изучена.

Полистирол, в противоположность поливинилхлориду, весьма устойчив к атмосферному воздействию (влажность, облучение, эрозия и т. п.). Смесевые краски типа ПС-30 (см. табл. 18) показывают при атмосферных испытаниях лучшие результаты, чем краски типа КЧ-26, хотя содержание стирола в смесевом пленкообразователе примерно одинаково. Это связано, вероятно, с относительно плохой коалесцирующей способностью латекса СКС-65ГП и с особенностями полиглобулярной структуры смесевых латексных пленок. Замена латекса СКС-65ГП на СКС-30АР в смеси с ПВХ (см. табл. 18) позволяет избежать введения в краску пластификатора и добиться большего наполнения пигментами.

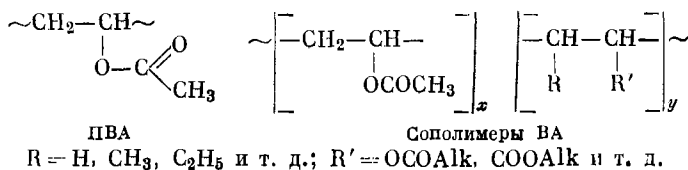
КРАСКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА И СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТАТА

Распространенность поливинилацетатных (ПВА) красок обусловлена легкостью изготовления водной дисперсии полимера и относительной дешевизной мономера, а также пригодностью поливинил-

ацетатных красок как для внутренних, так и для наружных покрытий. Известны краски ПВА по строительным подложкам, древесине и металлу. В отличие от стирол-бутадиеновых латексов, дисперсии ПВА можно выпускать и на лакокрасочных заводах.

Краски на основе ПВА достаточно светостойки и атмосферостойки. Их потемнение заметно через несколько лет эксплуатации покрытия в том случае, если основой пигментной смеси является литопон. Основными недостатками красок ПВА являются их малая водостойкость и необходимость применения низкомолекулярного пластификатора (как правило, дибутилфталата), который улетучивается из пленки в процессе эксплуатации покрытия. Сополимеризацией винилацетата (ВА) с придающими водостойкость и пластифицирующими мономерами эти недостатки удастся исключить.

Структуру молекулярной цепи ПВА и сополимеров ВА можно представить следующим образом:



Дисперсии ПВА (иногда неточно называемые «эмульсиями») получают обычно эмульсионно-суспензионной полимеризацией в присутствии до 6% от веса ВА водорастворимого полимера типа ПВС.

Размер частиц в дисперсиях ПВА относительно велик (0,5—10 мк), однако его можно регулировать в значительных пределах соответствующим подбором эмульгирующей системы в процессе полимеризации. В частности, при использовании вместо ПВС анионных эмульгаторов можно получить частицы размером не более 0,2—0,3 мк. Так, весьма тонкие дисперсии ПВА с частицами латексных размеров (до 0,1 мк) могут быть получены с применением в качестве эмульгаторов оксигилированных алкилфенолов ОП-65 и ОП-80 или проксанола П-6 с молекулярным весом 11 000 [26].

Для выпуска различных марок дисперсий ПВА, отличающихся степенью полимеризации и размером частиц, можно использовать смесь ПВС с различными количествами ионного эмульгатора, например алкилсульфата натрия. Полимеризация ВА с малыми количествами ПВС (0,2—0,5%) приводит к получению дисперсий с размером частиц до 50 мк; такие дисперсии обычно образуются и при бисерной полимеризации (в отсутствие эмульгатора) [27].

Применяемый чаще всего для пластификации дисперсий ПВА дибутилфталат заметно гидрофилен (растворимость его в воде при 25° С составляет 0,04%) и потому не улучшает водостойкости поливинилацетатных пленок. По-видимому, наиболее перспективными следует считать три пути повышения качества дисперсий ПВА как связующих воднодисперсионных красок: 1) получение тонкодисперсных

систем; 2) использование сополимеров ВА с пластифицирующими мономерами; 3) исключение из состава дисперсий ПВС или использование спивающих ПВС добавок (диметилолмочевины в присутствии хлорида аммония как катализатора, альдегидов и диальдегидов в кислой среде и т. п.).

Винилацетат сравнительно легко сополимеризуется с другими виниловыми мономерами. Эффект пластификации может быть достигнут применением сомономеров, имеющих достаточно большие углеводородные радикалы: дибутилмалеината, дибутилфумарата, эфиров акриловой кислоты (например, 2-этилгексилакрилата), винилпропионата и др. Количество пластифицирующего мономера должно быть 15—25% или более [28]. Соплимеры ВА с 2-этилгексилакрилатом представляют собой, по-видимому, наиболее перспективный тип сополимерного пленкообразователя на основе ВА, благодаря повышенной водостойкости, хорошей эластичности, а также водо-, термо- и атмосферостойкости покрытий.

Предложено также использовать для воднодисперсионных красок сополимеры ВА с 30% бутилакрилата. Водные дисперсии таких сополимеров достаточно устойчивы лишь при использовании смеси ионных и неионных эмульгаторов. Кроме того, состав стабилизирующей системы во многом определяет степень превращения мономера, водостойкость и физико-механические свойства пленок [29].

Ориентировочная рецептура и основные характеристики красок ПВА по ГОСТ 11000—64 приведены ниже.

Рецептура (в вес. %)		Основные показатели	
Пластифицированная дисперсия ПВА, 50%-ная	43.9	Вязкость по ВЗ-4, сек.	80
Пигменты и наполнители	38.1	pH	7—8
Нитрит натрия, 40% раствор	0.5	Кроющая способность, г/м ²	
Эмульгаторы, стабилизаторы, морозостойкие добавки	2.1	белая	220
Вода	15.4	цветные	100—150
		Время высыхания при 20° С, ч	
		от пыли	2
		практическое	12
		Смываемость, г/м ²	8
		Прочность пленки на изгиб по шкале ШГ-1, мм	1
		Срок службы покрытия, годы	6

Такие составы предназначены для окраски фасадов и внутренних помещений по бетону, штукатурке, кирпичу и древесине. Их применяют только при положительных температурах.

Тэйлор [30] приводит рецептуры (в вес. ч.) красок ПВА строительного назначения при двух значениях ОКП (рецептура при ОКП = 65% используется как шпатлевочная композиция):

	ОКП=40%	ОКП=65%
Дисперсия ПВА, 51%-ная	356	174
Диоксид титана (рутильной модификации)	200	200
Мел	40	140

Каолин	110	110
Защитный коллоид	0.2	0.2
Лецитин	5	5
Пенонный смачиватель	2	2
Метилцеллюлоза, 3% раствор	203	183
Полифосфат калия	1.5	1.5
Органический растворитель	11	11
Антивспениватель	0.4	0.4
Этиленгликоль	25	25

В табл. 18 приведены данные сравнительных испытаний водно-дисперсионных красок на основе ПВА и сополимеров ВА в сравнении с акрилатной краской (как наиболее атмосферостойкой) при двух значениях ОКП [31]. Из этих данных следует, что краски на основе ПВА не уступают сополимерным и акрилатным практически только по одному показателю — устойчивости к растрескиванию. По остальным показателям стойкость ПВА-покрытий значительно ниже. Кроме того, нетрудно заметить, что завышенное значение ОКП (для всех красок выше КОКП) отрицательно сказывается на атмосферостойкости покрытий.

Таблица 18

Результаты * сравнительных испытаний в течение двух лет некоторых типов белых красок

Пленкообразователь	Растрескивание	Меление	Эрозия	Пожелтение
ОКП = 25%				
Поливинилацетат	10	4	5	3
Сополимер ВА с 2-этилгексил-акрилатом	7	6	7	6
Сополимер ВА с мономером Версатик ** (с длинной цепью) в соотношении 40 : 60	10	8	10	9
Полиметилакрилат	10	8	10	9
ОКП = 50%				
Поливинилацетат	—	2	2	—
Сополимер ВА с 2-этилгексил-акрилатом	10	4	7	7
Сополимер ВА с мономером Версатик (с короткой цепью) в соотношении 40 : 60	10	5	10	9
Полиметилакрилат	10	4	7	7

* Результаты испытания оценены по 10-балльной шкале: 10 — без изменений; 0 — покрытие в очень плохом состоянии.

** Виниловые эфиры разветвленных карбоновых кислот.

Краски ПВА наносят по грунту практически на любые виды строительных поверхностей (кирпич, штукатурка, бетон). Для металлов обычно применяют специальную поливинилацетатную грунтовку. Температура, при которой ведется окраска, также может быть достаточно низкой (до 0° С), однако не все марки красок ПВА,

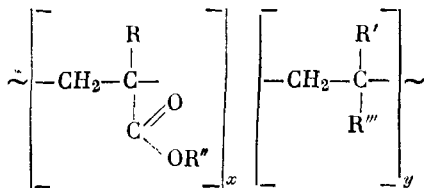
особенно на основе сополимерных дисперсий, одинаково индифферентны к условиям окраски. Так, при введении в состав пленкообразователя 10% 2-этилгексилакрилата или бутилакрилата МТП снижается до 14—15° С (у непластифицированных дисперсий ПВА она составляет 20—21° С). Поэтому использование внутреннепластифицированных пленкообразователей часто приходится сочетать с применением коалесцирующих добавок, особенно при окраске в холодное время года.

АКРИЛАТНЫЕ КРАСКИ

Пленкообразователи этих красок включают мономеры акрилового и метакрилового рядов — производные (главным образом, эфиры) акриловой и метакриловой кислот*. Акрилатные полимеры и сополимеры находят широкое применение в технологии пластических масс, синтетических волокон и лакокрасочных покрытий благодаря высокой атмосферостойкости, устойчивости к действию УФ-облучения, водо-, масло-, солестойкости и термостабильности.

Обычно акрилатные пленкообразователи, используемые для получения воднодисперсионных красок, включают несколько мономеров, причем сомомеры могут быть не обязательно акрилового ряда. В частности, ранее (см. стр. 138) были рассмотрены сополимеры ВА с небольшими количествами акриловых мономеров. Известны сополимеры акрилатов с бутадиеном, стиролом и его производными, винилпиридином и т. д.

На примере таких сополимеров удобно наблюдать влияние состава на свойства пленок и огромные возможности сополимеризационного метода получения пленкообразователей. Схематически состав акрилатного сополимера можно изобразить в следующей форме:



R и R' = H или Alk; R'' = Alk; R''' = CONH₂, COOH, OCOAlk, Ar, CH=CH₂ и т. д.

Акрилатные звенья в составе сополимера придают пленке эластичность, причем этот эффект усиливается с увеличением длины алкильного радикала. Метакриловые звенья, напротив, придают сополимеру твердость и жесткость; по мере увеличения длины и разветвлен-

* Термином «акриловые (метакриловые) полимеры» обозначают все полимерные производные акриловой (метакриловой) кислоты; полимеры эфиров этих кислот называют акрилатными (метакрилатными).

ности В от С₁ до С₄ алкилакрилат превращается в пластифицирующий сомономер. Неакриловые компоненты также изменяют в широких пределах свойства пленкообразователя: так, стирол придает ему жесткость, бутадиев — эластичность. Наконец, в состав цепи могут быть введены ионогенные или неионогенные полярные мономеры (акриловая и метакриловая кислоты, акриламид и др.), в больших количествах приводящие к водорастворимости (см. гл. VI), а в малых (до 5%) — к повышению адгезии и способности сополимера межмолекулярно сшиваться.

Латексы полимеров и сополимеров акрилового ряда широко применяются в технологии воднодисперсионных красок, в текстильной и бумажной промышленности, в покрытиях по древесине и в производстве заменителей кожи [32]. В настоящее время краски на основе акрилатных латексов признаны наилучшими среди всех известных красок воднодисперсионного типа, однако до сих пор они остаются и самыми дорогими. Это связано с высокой стоимостью и ограниченностью сырьевой базы мономеров акрилового ряда.

При усложнении полимерной цепи акрилатных воднодисперсионных пленкообразователей стремятся достигнуть оптимума в отношении атмосферостойкости покрытия и пленкообразующих свойств дисперсии. Пока, пожалуй, трудно в точности указать, какой сополимер или даже какие типы сополимеров следует предпочесть. Известно лишь, что все акрилаты достаточно устойчивы к световому и окислительному старению. В то же время латексы, обладающие хорошей пленкообразующей способностью, формируют недостаточно твердые пленки, поэтому предпочитают использовать более жесткоцепные сополимеры в сочетании с коалесцирующими добавками.

В строительстве для наружных и внутренних работ наиболее широко применяются акрилатные воднодисперсионные краски на основе простейшего полиакрилата — полиметилакрилата. Заботин [33] сообщает о разработке акрилатной краски, основу которой составляет полиметилакрилатный латекс, изготовленный на смеси сульфанола с ОП-10 в качестве эмульгатора, имеющий рН 7—8 и содержание твердого вещества 20—22%. Для стабилизации пигментной суспензии и регулирования вязкости краски используется 12—15% водный раствор полиакрилата натрия, получаемого омылением латекса едким натрием. Пигментную пасту готовят по следующей рецептуре (в вес. ч.):

Пигменты (мел + цветные пигменты)	100
Полиакрилат натрия, 12—15% раствор	1,5
Аммиачная вода, 0,2—0,3%-ная	5

Пигменты перетирают в шаровой мельнице или на краскотерочной машине, после чего пасту совмещают с латексом в соотношении 1 : 2,5.

Краска используется в покрытиях по кирпичу, штукатурке и бетону. Покрытия хорошо моются с применением моющих средств, достаточно паропроницаемы и потому могут быть использованы для окраски помещений с высокой влажностью.

Срок службы покрытий на основе полиметилакрилатного латекса по крайней мере в 1,5 раза превышает срок службы покрытий из красок ПВА и алкидных и достигает 8—10 лет. Они хорошо сохраняют глянец, выдерживают мытье водой, но имеют и некоторые недостатки: пониженное по сравнению с другими воднодисперсионными красками содержание сухого вещества, малое удлинение (и потому склонность к растрескиванию на деревянных подложках), пониженную адгезию к масляным краскам.

Ниже приведена примерная рецептура (в вес. %) акрилатной краски на основе сополимерного латекса метилметакрилата с бутилакрилатом:

Двуокись титана	23.35
Тальк	8.23
Ультрамарин	0.10
Неоногенное ПАВ	0.002
Загуститель	0.30
Коалесцирующая добавка	1.50
Антисептик	0.14
Пеногаситель (трибутилфосфат)	0.04
Аммиак, 25%-ный раствор	0.73
Вода	15.608
Акрилатный латекс, 50%-ный . .	50.00

Включение в состав полимерной цепи ненасыщенных эфиров акриловой или метакриловой кислот, например аллилметакрилата, позволяет получать пленкообразователи, способные сшиваться на подложке в процессе термообработки. Водные дисперсии таких сополимеров используют для изготовления грунтовок горячей сушки и эмалей для поверхностных слоев покрытий по металлам. Латексы ненасыщенного акрилового сополимера могут быть получены по следующим рецептурам (в вес. ч.) [34]:

	I	II
Аллилметакрилат	10	5
Этилакрилат	60	63
Метилметакрилат	30	32
Вода	200	200
Неионное ПАВ	4.5	4.5
Гидроперекись <i>n</i> -ментана	0.04	0.04
Железный купорос	0.02	0.02
Тринариевая соль этиленди- аминтетрауксусной кислоты	0.029	0.029
Формальдегидсульфоксидат на- трия $\text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.036	0.036

Латекс имеет сухой остаток 46,5%, pH 3 и размер частиц 0,09 мк при степени превращения мономера 96%. Рецептура (в вес. ч.) изготавливаемой на его основе грунтовки представлена ниже:

Железоокисный пигмент	72
Каолин	72
Барит	144
Монтмориллонит	1
Полиэлектролитный загуститель	3.1
Вода	107

Акрилового эфира (диспергатор)	12,4
Метилцеллюлоза, 5% раствор	31,2
Марганцевый сиккатив	12,4
Аммиак, 28% раствор	0,6

Грунтовка содержит 55% твердого вещества, имеет рН 8,5 и высыхает на стальной подложке при 150° С за 1 ч.

КРАСКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ЛАТЕКСОВ

Введение в состав латексных полимеров небольших количеств (0,5—10%) мономеров, содержащих ионогенные группы (COOH, NH₂, CONH₂ и др.) обычно не приводит к существенному ухудшению водостойкости покрытий. Вместе с тем присутствие в полимерной цепи ионогенных мономеров, придающее пленкообразователю полиэлектролитные свойства, дает известные преимущества:

1) улучшается пленкообразующая способность жесткоцепных латексов; например, латекс СКС-70 с 1,5% метакриловой кислоты (МАК) оказывается пленкообразующим, в то время как немодифицированный стирол-бутадиеновый латекс СКС-70 формирует пленку лишь при температурах выше 50° С;

2) улучшается адгезия вследствие полярного характера групп сомономера;

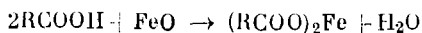
3) повышаются прочностные характеристики: в солевой форме такие пленки по свойствам соответствуют «иономерам» [35];

4) открываются возможности для межмолекулярного сшивания в результате реакций функциональных групп.

В качестве модифицирующих мономеров используют акриловую, метакриловую и итаконовую кислоты, акриламид, винилпиридины и т. д. Наибольшее распространение в технике получили два типа полиэлектролитных латексов: карбоксилатные (включающие, как правило, МАК) и пиридинсодержащие (включающие метилвинилпиридин).

Интересной особенностью таких систем является возможность их использования в форме лиофильных пленкообразующих дисперсий. После лиофилизации такие дисперсии формируют более прочные пленки. Так, карбоксилатный латекс СКС-30 с 3% МАК после нейтрализации аммиаком до рН ≥ 8 дает свободные пленки с прочностью в 1,5—2 раза выше, чем у пленок, формируемых из латекса в исходной (кислой) форме [36].

Патерсон [37] сообщает о применении карбоксилатного латекса (Dow-Latex) в кислой лиофобной форме по стальной подложке. Сополимер сшивается за счет солеобразования под действием окислов железа по схеме:



Ионы железа переходят в пленку в результате взаимодействия COOH -групп и содержащейся в латексе минеральной кислоты (H_3PO_4) со стальной подложкой.

В лиофобной форме стирол-бутадиеновые латексы с содержанием МАК 0,5—4,5% предложено использовать для получения строительных красок [5].

В лиофильной форме, преимущественно после нейтрализации аммиаком или органическим азотистым основанием, карбоксилатные латексы используются в грунтовках горячей сушки по металлу [38], покрытиях по резине [39], а также в пропитках, клеях, полимерцементных и т. д.

Пиридинсодержащие латексы предложены в качестве пленкообразователей для водоразбавляемых фосфатирующих грунтовок горячей или холодной сушки по ржавым стальным поверхностям (так называемые грунтовки-преобразователи ржавчины) [40]. Одна из рецептур (в вес. ч.) такой грунтовки, которую можно наносить на сталь с коррозией III степени, приведена ниже:

Латекс СКС-70МВП-10, 30%-ный	100
Фосфорная кислота, 85%-ная	30
ОП-10 (эмульгатор)	3
Пигмент (окись хрома)	40
Стабилизатор пигмента, пеногаситель, структурирующая добавка	3

Для приготовления такого грунтовочного состава в латекс добавляют ОП-10, а затем фосфорную кислоту, после чего совмешают с пастой пигмента. Условия сушки: 12 ч при 20° С или 1 ч при 80° С. Грунтовка пригодна для промышленных покрытий, эксплуатируемых в умеренных атмосферных условиях.

Предложено [41] модифицировать карбоксилатные латексы (1—10% МАК) водорастворимыми низкомолекулярными эпоксидными смолами (этилен- или пропиленгликольдиглицидными эфирами), вводимыми непосредственно в латекс в количестве 20% к весу сополимера. Лаковое покрытие из такой композиции, имеющее трехмерно шитую структуру, формируется при 175° С в течение 40 мин.

КРАСКИ НА ОСНОВЕ РЕДИСПЕРГИРУЕМЫХ ЛАТЕКСОВ

Любую водную дисперсию стеклообразного полимера, и в частности латекс можно высушить таким образом, что он будет представлять собой порошок. С технической точки зрения интересны тонкодисперсные (с размером частиц до 5—10 мк) порошки пленкообразователей, способные при разведении водой давать стабильные дисперсии, т. е. редиспергироваться.

Редиспергирование пленкообразователя перед изготовлением краски представляет неоспоримые технологические преимущества, поскольку исключает необходимость транспортировки значитель-

ных количеств воды (до половины веса латекса). Редиспергируемые пленкообразователи можно смешивать с сухими пигментами и получать таким образом «сухую краску», которая разводится водой непосредственно перед нанесением на подложку. Такие краски особенно удобны при окрасочных работах в строительстве [42].

Наиболее распространенный способ получения порошка из латекса — распылительная сушка (рис. 39). Этим способом получают, например, редиспергируемый поливинилацетат, добавляя предварительно в распыляемый латекс пластификатор и эмульгатор.

Латексы жесткоцепных полимеров могут быть подвергнуты коагуляции при температуре ниже МТП, после чего коагулюм сушат и измельчают. Редиспергирование в обоих случаях возможно осуществить двумя путями: 1) добавлением значительных количеств эмульгатора, обеспечивающего смачивание частиц водой и последующую их стабилизацию; 2) введением в полимерную цепь ионогенного мономера с целью получения системы переходного типа — микрогеля полиэлектролита (см. гл. III).

Первый путь неудобен тем, что получаются покрытия с пониженной водостойкостью вследствие избытка гидрофильного эмульгатора, а сама пленка имеет открытую структуру. Во втором случае для формирования водостойкого покрытия, как правило, требуется термообработка. Поэтому получение воднодисперсионных красок из редиспергируемых латексов развивается пока не очень интенсивно.

Для получения редиспергируемых латексных красок больший интерес представляют системы, которые не требуют использования дополнительных количеств эмульгаторов. Так, латекс сополимера 20—60 вес. ч. стирола, 10—40 вес. ч. акрилового эфира (например, 2-этилгексилакрилата) и 15—40 вес. ч. МАК, полученный в присутствии смеси анионного и неионного эмульгаторов, с размером частиц 0,1—0,3 мк после высушивания, размола и разведения слабощелочным раствором дает дисперсию с сухим остатком до 70% и тем же размером частиц, что и исходный латекс. После термообработки

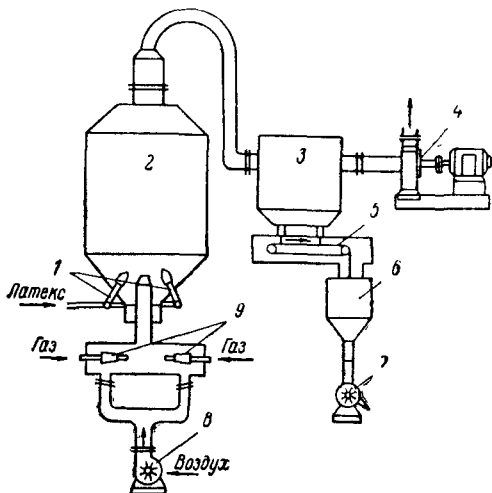


Рис. 39. Схема распылительной установки для получения редиспергируемых латексов:

1 — форсунка; 2 — распылительная камера; 3 — батарея циклонов; 4 — эксгаузер; 5 — транспортер; 6 — бункер; 7 — дезинтегратор; 8 — напорный вентилятор; 9 — газовые горелки.

(30 мин при 100° С) пленки из такой дисперсии приобретают водостойкость [43].

При малом содержании МАК в сополимере редиспергируемые латексы могут быть использованы для получения покрытий естественной сущки. Так, сополимер стирола с 3—5% МАК способен редиспергироваться в водном аммиаке [44], однако для его использования в качестве связующего приходится добавлять низкомолекулярный пластификатор. Окончательная рецептура (в вес. ч.) связующего выглядит следующим образом:

Сополимер стирола с 5% МАК	
(порошок)	380
Вода	380
Аммиак, 25% раствор	9
Дибутилфталат	108
Трикрезилфосфат	143

Технология изготовления краски сводится к разведению порошка в водном аммиаке при интенсивном перемешивании (смеситель с мешалкой, делающей 2000—3000 об/мин), после чего в однородную массу добавляют пластификатор и водные пасты пигментов.

Получаемые из таких дисперсий покрытия обладают хорошей адгезией к строительным подложкам и слабо набухают в воде. Однако присутствие низкомолекулярных пластификаторов приводит к малой стабильности таких красок и к повышенной хрупкости покрытий в процессе эксплуатации.

КРАСКИ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСИЙ АЛКИДНЫХ СМОЛ

Модифицированные маслами алкидные смолы при 60—80° С в неотвержденном состоянии являются вязкотекучими телами и потому способны диспергироваться в воде в присутствии эмульгаторов. Стабилизация таких эмульсий облегчается присутствием в молекуле смолы карбоксильных групп, солеобразующих в щелочной дисперсионной среде.

В работе [45] приводится рецептура и технология получения водных эмульсий алкидных смол с применением в качестве неионного эмульгатора полиоксиэтилена (ПОЭ) невысокого молекулярного веса (200—1500). Типичная рецептура (в вес. ч.):

Льняное масло	1605
Пентаэритрит	555
Фталевый ангидрид	711
ПОЭ (мол. вес 1500)	336

Смолу синтезируют при 200—240° С азеотропным методом по жирнокислотному или моноглицеридному способу. Затем при 60° С ее добавляют к воде, содержащей эквивалентное кислотному числу (к. ч.) смолы количество аммиака или другого азотистого основания и перемешивают на скоростной мешалке. Увеличение содержания

ПОЭ в смоле повышает стабильность эмульсии, но снижает скорость высыхания.

Так, при содержании 5,5% ПОЭ способная диспергироваться смола с к. ч. 18 высыхает за 3,5 ч. При содержании ПОЭ 10,5% и к. ч. 30 время высыхания увеличивается до 72 ч. При содержании 38% ПОЭ смола переходит в раствор. С повышением молекулярного веса ПОЭ эмульгирование затрудняется, а эмульсия становится менее стабильной. При использовании таких эмульсий для получения покрытий горячей сушки в состав смолы вводят ~5% стирола, что увеличивает твердость и глянец покрытия.

Способность диспергироваться в воде повышается при добавлении в смолу органических растворителей (бутилового спирта, этилцеллозольва и др.). Готовая эмульсия содержит 50% смолы, до 10% органического растворителя (остальное — вода) и имеет вязкость ~2 пз при размере частиц 0,5—1 мк.

Изготовленные на основе таких эмульсий краски в зависимости от типа модифицирующего масла и молекулярного веса смолы формируют покрытия в естественных условиях сушки или после термообработки (обычно не выше 80° С). Такие составы характеризуются всеми преимуществами обычных алкидных красочных систем (высокой атмосферостойкостью и водостойкостью покрытий), а также достоинствами водных красок. Недостатком такого типа связующих является лишь то, что они не выдерживают длительного хранения.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Becker, Paint Ind. Magaz., 72, № 9, 11 (1957).
2. Paint Manufact., 34, № 7, 7 (1964); 35, № 11, 61 (1965).
3. K. Weigel, Fette, Seifen, Anstrichmittel, 66, 311 (1964).
4. Ш. Н. Голант, Применение спитетических материалов при ремонте жилых зданий, Стройиздат, 1966.
5. Н. А. Фермор и др., сб. Синтез латексов и их применение, Госхимиздат, 1961, стр. 69.
6. Canad. Paint Varnish, 32, № 3, 31 (1958).
7. Н. П. Чайковская, Труды Алма-Атинского научно-исслед. ин-та строительных материалов, вып. 5 (7), 1963, стр. 193.
8. P. Roßberg, Farbe und Lack, 70, № 1, 29 (1964).
9. В. В. Верховланцев, И. С. Охрименко, А. Б. Шейзнер, А. И. Езрицелв, Лакокрасочные материалы и их применение, № 4 (1968).
10. J. Bacher, Paint Manufact., 26, № 1, 23 (1956).
11. J. A. Fair, Англ. пат. 857738, 1961.
12. Е. Н. Алексеева, Р. М. Белпцкая, ЖОХ, 11, 4, 358 (1941).
13. Б. А. Долгоплюск, Исследования в области полимеризации, Госхимиздат, 1948, стр. 145.
14. А. Я. Дринберг, В. Н. Кобецкая, О. Н. Устинова, Ж. лакокрас. промыш. № 5—6, 83 (1958).
15. А. С. Кузьмилский, П. И. Лежнев, И. С. Зувев, Окисление каучуков, Госхимиздат, 1957.
16. И. И. Жуков, В. А. Комаров, Г. А. Сибирякова, Сптитетический каучук, № 3, 4 (1935).
17. М. Мельдштейн, П. Орловский, Б. А. Догадкин, Каучук и резина, № 1, 22 (1957).
18. А. В. Лебедев, Сб. «Синтез латексов и их применение», Госхимиздат, 1961, стр. 19.

20. В. М. Кобецкая, Лакокрасочные материалы и их применение, № 3, 16 (1963).
21. А. П. Рохмистрова, Е. Н. Шушкина, Л. В. Космодемьянский, Э. Г. Лазарьянц, Лакокрасочные материалы и их применение, № 5, 23 (1966).
22. Paint Technol., 29, № 4, 14 (1965).
23. И. С. Охрименко, В. М. Кобецкая, О. Н. Устинова, Авт. свид. СССР 746232, 1966.
24. И. С. Охрименко, О. Н. Устинова, В. В. Верхоланцев, Лакокрасочные материалы и их применение, № 1, 6 (1968).
25. J. Novak, Kunststoffe, 55, № 11, 833 (1965).
26. В. А. Спиридонова, С. А. Никитина, М. Д. Гордонов, З. И. Эффель, Лакокрасочные материалы и их применение, № 1, 19 (1968).
27. С. А. Никитина, В. А. Спиридонова, А. Б. Таубман, Лакокрасочные материалы и их применение, № 1, 20 (1965).
28. Н. А. Сантор, Paint Ind. Magaz., 8, 7 (1960).
29. И. С. Аветисян, К. А. Пospelова, К. Э. Оникул, П. И. Зубов, Лакокрасочные материалы и их применение, № 2, 13 (1964).
30. G. B. Taylor, Offic. Digest, 34, № 448, 95 (1962).
31. H. A. Oosterhof, J. Oil and Colour Chem. Ass., 48, 256 (1965).
32. H. Mešinović, T. Alkaloid-Dobronie, Kemija u industriji, 10, № 6, 163 (1961).
33. К. П. Заботин, Сб. «Синтез латексов и их применение», Госхимиздат, 1961, стр. 262.
34. H. C. Tillson, Пат. США, 3219610, 1965.
35. R. Rees, D. Vaughan, Химия и технология полимеров, № 6, 3 (1966).
36. А. Б. Таубман, Г. С. Блыскош, Л. П. Янова, Лакокрасочные материалы и их применение, № 1, 9 (1964).
37. G. B. Peterson, Dow Diamand, 20, № 3, 19 (1957).
38. В. Бренер, Водозмульсионные краски для металлических изделий, ГОСИНТИ, 1959.
39. В. З. Смоляницкий, Авт. свид. СССР 121234, 1958.
40. И. С. Охрименко, В. В. Верхоланцев, Лакокрасочные материалы и их применение, № 1, 23 (1966); № 3, 53 (1967).
41. M. D. Hurwitz, Пат. США 2954358, 1960.
42. Paint Manufact., 34, № 7, 7 (1964).
43. L. F. Guziak, Пат. США 3232899, 1966.
44. N. G. Tompkins, Paint and Varnish Prod., 49, № 10, 41 (1959).
45. F. Armitage, L. G. Trase, J. Oil Colour Chem. Ass., 40, 849 (1957).

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ СМОЛЫ И КРАСКИ
РАСТВОРНОГО ТИПА

Содержание органических растворителей в некоторых лакокрасочных материалах достигает 50—85%, что составляет около 50% стоимости готовой продукции для нитроцеллюлозных и перхлорвиниловых эмалей, 20—25% для мочевино- и меламино-формальдегидных лаков и до 10% для эмалей на основе алкидных смол. Перед окраской обычно вводят дополнительное количество растворителей. В водных красочных системах растворного типа вода является основным, а иногда и единственным компонентом растворителя.

Первые водорастворимые конденсационные смолы для защиты поверхности металла от коррозии были предложены Генелем в 1954—1959 гг. [1]. Несколько позднее, в 1960—1961 гг. появились работы Берри, Фрая, Норфа и других исследователей, предложивших различные поликонденсационные и полимеризационные водорастворимые смолы для покрытий по металлам. В нашей стране работы в области таких смол были начаты в 1961 г. К настоящему времени наша промышленность уже располагает некоторым, хотя и небольшим, ассортиментом водных красок по металлу, которые используются главным образом в автопромышленности, например, на Горьковском автомобильном заводе.

При использовании водных лакокрасочных составов растворного типа для коррозионной защиты металлов возникает ряд трудностей, вытекающих из специфической природы воды как растворителя и гидрофильной природы пленкообразователя.

Коррозия и плохое смачивание металлической подложки сравнительно легко устраняются применением пассиваторов (типа фосфатов, нитратов и т. п.) и пассивирующих пигментов. Введением в краски органических жидкостей и смачивателей удастся снизить поверхностное натяжение красок до 35—40 *дин/см*, что вполне достаточно для хорошего смачивания тщательно очищенных и обезжиренных металлических поверхностей. До настоящего времени остаются труднопреодолимыми два существенных недостатка таких систем: необходимость жестких режимов сушки и недостаточная устойчивость к гидролизу (стабильность) конденсационных смол в водных растворах.

Спецификой водных пленкообразователей растворного типа является необходимость дальнейших химических превращений на подложке с образованием пространственно сшитой структуры.

Для отверждения большинства водорастворимых пленкообразователей требуются более жесткие температурные режимы с целью получения тех же защитных свойств, которыми обладают покрытия на основе органорастворимых связующих. Так, если в настоящее время наша промышленность располагает рядом эмалей воздушной сушки, часть которых выдерживает даже эксплуатацию в тропических условиях (например, перхлорвиниловая эмаль ХВ-113Т), то водные грунтовки и эмали растворного типа даже горячего отверждения не рекомендуются для эксплуатации в тропическом климате. Атмосферостойкие покрытия холодного отверждения на основе водорастворимых смол являются пока уникальными.

В настоящее время основная масса водорастворимых пленкообразователей относится к смолам конденсационного типа (полиэфиры, фенольные, мочевино- и меламино-формальдегидные и т. п.), которые в зависимости от ряда факторов (температуры, разведения, рН среды, строения молекулы смолы, состава растворителя) способны гидролизаться с той или иной скоростью, выделяя низкомолекулярные и часто нерастворимые в воде продукты. Срок хранения таких составов значительно меньше, чем красок и эмалей на основе органических растворителей. Появившиеся в последние годы акрилатные водные пленкообразователи практически не подвержены гидролизу и по стабильности не уступают составам, содержащим органические растворители.

Большинство смол конденсационного типа (алкидные, фенольные, мочевино- и меламино-формальдегидные) совмещаются с водой и образуют достаточно стабильные растворы лишь в присутствии третьего компонента — растворителя органической природы (спиртов, эфиров, полиолов и т. д.).

Для смол, ограниченно совмещающихся с водой, иногда пользуются термином «водоразбавляемые смолы». Их выпускают либо в виде растворов в чистом органическом растворителе (например, amino-формальдегидной смолы — в этилцеллозольве), либо в бинарной смеси (вода + этилцеллозольв, вода + бутиловый или пропиловый спирт и т. д.), но при изготовлении и перед нанесением эмали разводят водой. В дальнейшем мы не будем делать терминологических различий между смолами ограниченно и неограниченно совмещающимися с водой, называя и те и другие «водорастворимыми смолами», хотя в соответствующих местах и будет указан состав растворителя и пределы разведения.

Однако даже эти трудности и недостатки не обесценивают преимуществ, которые дает применение водных красок растворного типа в промышленности.

В этой главе мы остановимся лишь на наиболее важных и распространенных типах водных связующих растворного типа и рассмотрим способы получения, химические реакции, лежащие в основе их превращения на подложке, а также состав и свойства лакокрасочных систем.

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СМОЛ И КРАСОК НА ИХ ОСНОВЕ

Технология изготовления красок из смол водорастворимого типа является в значительной мере общей независимо от типа смолы — пленкообразователя и принципиально не отличается от существующих методов, используемых для изготовления красок на основе смол, растворимых в органических растворителях.

На рис. 40 показана типичная схема реакционного агрегата для изготовления конденсационных смол «азеотропным» методом.

Установка состоит из реактора 1, снабженного якорной мешалкой (обычно не более 100 об/мин) и рубашкой для обогрева парами ВОТ. В последнее время широкое применение находит метод индукционного обогрева, позволяющий снизить теплоинерционность реактора. Отгоняемые из реактора пары ксилола, загружаемого в количестве 5—7% от веса реакционной массы, и воды конденсируются в холодильнике 2 и поступают в разделитель 3. Верхний слой ксилола из разделителя 3 периодически возвращается в реактор, а вода поступает на очистку от мономеров перед сливом в общую очистную систему цеха или завода.

Контроль синтеза смолы ведется по изменению кислотного числа, растворимости, вязкости, коэффициента рефракции и т. д. После окончания синтеза производят тщательную отгонку ксилола, а затем сливают смолу в смеситель, где добавляют воду и органические растворители, доводя связующее до нужного значения вязкости и содержания смолы. Далее лак поступает на фильтрацию, а затем ставится «на тип» (стабилизацию), после чего производится окончательная проверка его основных показателей. Готовый лак поступает на изготовление пигментированных составов (грунтовок, эмалей).

Изготовление полимеризационных смол аппаратурно оформляется несколько сложнее.

В зависимости от типа смолы полимеризацию ведут в воде или в среде органического растворителя. Если удастся достигнуть

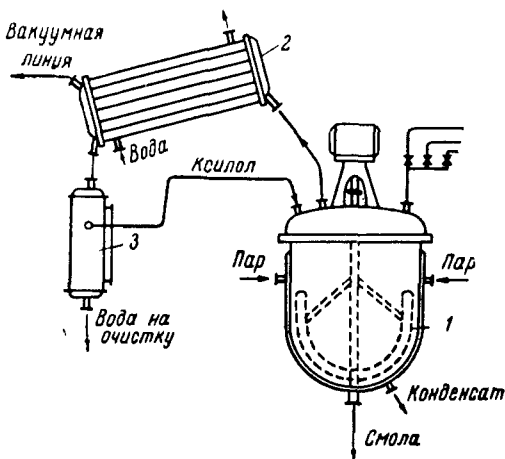


Рис. 40. Схема реакционного агрегата для производства смол азеотропным методом:

1 — реактор; 2 — холодильник; 3 — разделитель.

степени превращения 95—100%, непрореагировавший мономер удаляют вакуум-отгонкой и получают готовый лак. В противном случае раствор смолы сливают в осадитель и обрабатывают нерастворителем. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают и отжимают на фильтре, а затем сушат в вакууме при температуре не выше 40° С. Далее смолу размалывают (при необходимости) и растворяют в воде или водно-органической среде.

В отличие от водных красок дисперсионного типа, при изготовлении пигментированных составов на пленкообразователях растворного типа перетир пигментной части производится на связующем с применением обычно интенсивного перетирающего оборудования (шаровые мельницы, скоростные смесители, песочные краскотерки, атритторы).

Особенностью водных паст пигментов является повышенная склонность к пенообразованию и «выседанию» пигмента при совмещении со связующим — так называемое явление пигментного шока, заключающееся в агрегации частиц пигмента при разрушении стабилизирующей системы в процессе разбавления, нагревания и т. п.

Пенообразование при перетире, особенно при использовании интенсивных перетирающих устройств, может быть в значительной степени снижено правильным подбором рецептуры пигментной пасты. Для этого перетир ведут с минимальным количеством смолы и воды при максимальной вязкости пасты, причем по мере диспергирования производят добавление связующего. Ввиду склонности паст к пигментному шоку принимают особые меры предосторожности при смешении паст пигментов с остальным количеством смоляной основы: к пастам перетертых пигментов постепенно при тщательном перемешивании добавляют остальное количество связующего (а не наоборот!).

Например, технология изготовления алкидно-меламиновой эмали состоит в следующем [2]. 258 вес. ч. титановых белил (рутильной модификации) загружают в шаровую мельницу и заливают 24 вес. ч. раствора пленкообразователя (водного лака), который представляет собой смесь 75%-ного раствора алкидной смолы и 55%-ного раствора амино-формальдегидной смолы в соотношении 4 : 1; после этого добавляют 87 л воды и перетирают в течение 24 ч. Затем добавляют дважды по 15—25 вес. ч. лака и после каждой добавки перетирают еще по 30 мин. Готовую пасту выгружают в смеситель и медленно при перемешивании добавляют 297 вес. ч. лака и 259 вес. ч. воды. Полученная таким образом эмаль имеет соотношение пигмент : связующее = 1 : 1 и вязкость 60—80 сек по ВЗ-4.

В отличие от эмалей рецептуры водных грунтовок включают несколько большее количество пигментов (соотношение пигмент : связующее достигает 2 : 1), причем требования к степени перетирания не столь жесткие, как при изготовлении эмалей, которые должны обладать достаточным блеском (глянцем).

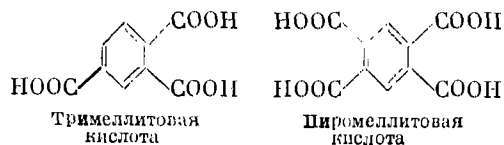
Водорастворимые алкидные смолы представляют собой полиэферы, модифицированные высыхающими или полувсыхающими маслами или их жирными кислотами, и по своей структуре во многом аналогичны органорастворимым алкидам. Они характеризуются более высокими значениями кислотных чисел (50—80 мг КОН/г) и гидроксильных чисел (150—200 мг КОН/г), что обеспечивает растворимость этих смол в воде после перевода в солевую форму нейтрализацией аммиаком или органическими азотистыми основаниями, а также возможность отверждения на подложке в результате реакций карбоксильных и гидроксильных групп. Таким образом, молекула водорастворимой алкидной смолы должна содержать одновременно достаточное количество свободных функциональных групп, особенно карбоксильных, в основном обеспечивающих водорастворимость и термореактивность смолы, и жирнокислотных остатков, с присутствием которых связано дополнительное отверждение смолы и пластификация полиэфирной цепи.

Используемые самостоятельно водорастворимые алкидные смолы требуют жестких режимов сушки; однако и при этом не удается достигнуть высокого качества покрытий. Поэтому их применяют главным образом в комбинации с другими водорастворимыми смолами: мочевино- и меламино-формальдегидными, фенольными, акриловыми, а также с малеинизированными маслами.

Растворимость алкидных смол в воде зависит от характера мономеров, степени полиэтерификации, величины кислотного числа и содержания гидроксильных групп [3], и в меньшей степени — от природы азотистого основания. За исключением природы азотистого основания, все перечисленные факторы так или иначе связаны со строением и структурой молекулярной цепи алкидной смолы.

Структура молекулярной цепи и растворимость смол

Для синтеза органорастворимых полиэфиров исходят, помимо растительных масел, из глицерина или пентаэритрита и фталевого ангидрида; для синтеза наиболее реакционноспособных и стабильных при хранении водорастворимых алкидных смол фталевый ангидрид целиком или частично заменяют более высокоосновной кислотой — тримеллитовой или пиромеллитовой:



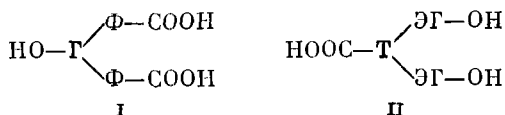
Первая из них применяется, как правило, в форме ангидрида:



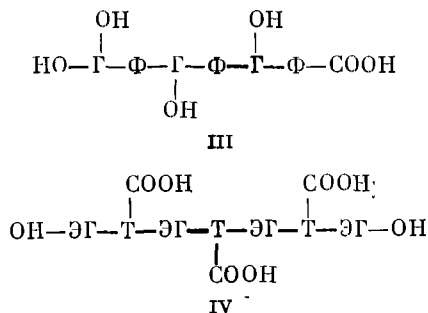
Соответственно глицерин (трехфункциональный полиол) частично заменяют гликолями. Если исходят из высыхающего масла, глицерина и двухосновной, например фталевой кислоты, то для обеспечения растворимости смолы в воде реакцию поликонденсации приходится проводить при значительном избытке полиола и прерывать на ранней стадии завершенности реакции. При этом получают сравнительно низкомолекулярные (молекулярный вес 1200—1400) и тощие смолы, которые можно сочетать лишь с небольшими количествами отверждающих (амидных, фенольных) смол, что не позволяет достигнуть оптимума защитных свойств покрытия.

Рассмотрим структуру молекулярной цепи алкидных смол, полученных из глицерина, этиленгликоля, фталевой и тримеллитовой кислот.

Низкомолекулярные смолы:



Высокомолекулярные смолы:



Ф—звено фталевого ангидрида; Т—звено тримеллитового ангидрида; Г—звено глицерина; ЭГ—звено этиленгликоля

Смолы, полученные с применением двух- и трехфункциональных кислот, имеют совершенно различную структуру цепи. В молекулу смолы типа I можно ввести только один жирнокислотный радикал. Имея две карбоксильные группы, она будет водорастворимой. Если

подбором соотношения Г : Ф увеличить молекулярный вес (смола III), то можно получить более жирную, но хуже растворимую (или совершенно нерастворимую) в воде смолу. Смола II после замещения обоих гидроксильных на жирнокислотные радикалы будет плохо совмещаться с водой (одной группы COOH окажется недостаточно в соответствии с гидрофильно-гидрофобным балансом). Смола IV, несмотря на относительно высокий молекулярный вес, является водорастворимой (избыток групп COOH), но количество гидроксильных групп, способных этерифицироваться жирными кислотами, в ней невелико. При изготовлении смол типа I необходимо применять еще и трехосновной кислоты удастся сочетать достоинства смол типа III и IV; при этом для модификации можно использовать и полувысыхающие масла.

Следует добавить, что тримеллитовый ангидрид обеспечивает более равномерное распределение карбоксильных групп внутри молекулы алкидной смолы по сравнению с полиэфиром, включающим фталевый остаток.

Увеличение функциональности полиола повышает растворимость смолы в воде при одинаковой степени этерификации и величине кислотного числа. Однако в отношении водорастворимости наличие в молекуле смолы одной группы COOH является более «ценным», чем присутствие нескольких гидроксильных групп (см. стр. 49). По соображениям скорости высыхания и защитных свойств готовой пленки выгодно пользоваться такими смолами, которые, оставаясь водорастворимыми, содержали бы минимальное количество гидрофильных групп (особенно спиртовых, как наименее реакционно-способных). Поэтому применение полифункциональных кислот упрощает задачу получения легко отверждающихся и хорошо совмещающихся с водой алкидных смол. Тримеллитовые смолы обычно хорошо растворяются в воде и без добавки третьего компонента (спиртов, целлозольвов). К сожалению, тримеллитовый ангидрид и особенно пиромеллитовая кислота до сих пор являются труднодоступными и дорогими продуктами.

Улучшение растворимости в воде полиэфирных смол в результате введения в их молекулы полиосновных кислот иллюстрируется табл. 19 на примере немодифицированных (безмасляных) алкидных смол [4].

Если для синтеза алкидной смолы применяются только двухосновные кислоты, то водорастворимость при достаточной величине молекулярного веса и степени жирности может быть достигнута увеличением атомности полиола (хотя в этом случае показатели смол как правило, хуже, чем у смол, изготовленных с применением полиосновных кислот).

Аммониевые соли фталевого и адипинового полиэфиров пентаэритрита лучше растворяются в воде, чем соответствующие соли глицериновых полиэфиров при том же мольном соотношении спирт : кислота, что связано с большей атомностью пентаэритрита. Аммониевые

Таблица 19

**Водорастворимость алкидных смол,
содержащих кислоты различной основности**

В качестве диола использован пропиленгликоль.

Содержание кислоты в рецептуре смолы, моль				Кислотное число смолы, мг КОН/г	Степень этери- фикации, %	Растворимость смолы в разбавленном водном растворе аммиака
адипино- вая кислота	фталевый ангидрид	тримелли- товый ангидрид	пиромел- литовая кислота			
1	4,5	—	—	58	87	Нерастворима Смешивается в любых соотношениях Растворима, но имеет предел разведения
1	—	3	—	50	89	
1	—	—	0,345	27	94	

соли модифицированных маслами алкидных смол плохо раство-
ряются в воде, в особенности при повышении жирности. Их
растворимость существенно повышается в присутствии низших
алифатических спиртов (этилового, пропилового, реже бутилового),
гликолей и их водорастворимых эфиров (этил- и бутилцелло-
зольвов).

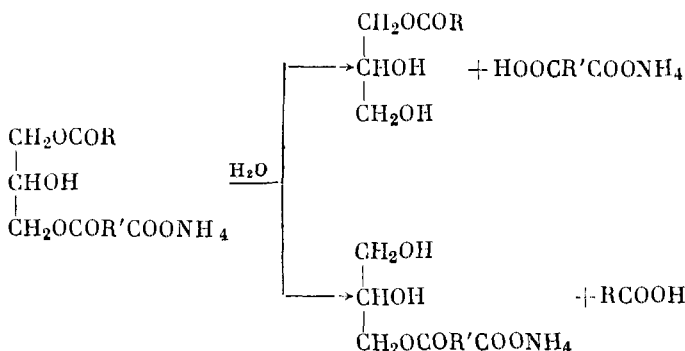
Ввиду заметных различий между алкидными смолами на основе
двух- и трехосновных кислот, их синтез и свойства будут рас-
смотрены раздельно.

Состав смол на основе дикарбоновых кислот

В основу рецептуры таких смол положены различные комбинации
дикарбоновых кислот (фталевой, применяемой в виде фталевого
ангидрида, реже изофталевой, а также адипиновой, себадиновой
и янтарной) с глицерином или пентаэритритом. Модифицирующими
компонентами служат жирные кислоты высыхающих масел или
сами масла. Синтез смол проводят по жирнокислотному или моно-
глицеридному методу в две стадии. Если модификатором служит
львяное, дегидратированное касторовое и другое высыхающее
масло, то первоначально проводят алкоголиз масла полиолом,
а затем — этерификацию неполных эфиров и избыточного полиола
дикарбоновыми кислотами при $\sim 220^{\circ}\text{C}$. С применением жирных
кислот на первой стадии получают моноэфиры глицерина и жир-
ных кислот при $240\text{--}250^{\circ}\text{C}$, а на второй стадии — продукты
этерификации моноэфиров дикарбоновыми кислотами (при 180°C
и выше). Процесс обычно контролируют по кислотному числу,
которое рассчитывают заранее из рецептурного соотношения компо-
нентов.

В табл. 20 приведены рецептуры и основные показатели некото-
рых алкидных смол, растворимых в 20%-ном пропиловом спирте
при pH 7,5—8 (аммиак), которые применяют в качестве пленко-

растворимостью в воде. Например, гидролиз простейшей алкидной смолы может проходить по следующим направлениям:



Более сложные макромолекулы могут разрушаться по сложноэфирным связям в любом месте макроцепи. Части разрушившихся макромолекул, обогащенные кислотами, моноглицериды и свободные кислоты образуют верхний (водный) слой, а части разрушившихся макромолекул, обогащенные жирнокислотными радикалами, диглицериды и масла остаются в нижнем (смоляном) слое, который одновременно содержит и молекулы негидролизованной смолы. Смолы, полученные из различных дикислот, в одинаковых растворителях гидролизуются по-разному, что видно из табл. 20.

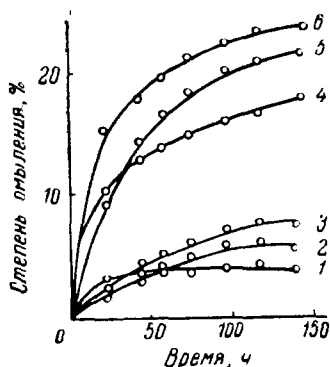


Рис. 41. Изменение во времени степени омыления пентафталового полиэфира, модифицированного льняным маслом и нейтрализованного различными азотистыми основаниями:

1, 2, 3 — при эквивалентном количестве моноэтаноламина, аммиака и триэтанолamina соответственно; 4, 5, 6 — то же при двойном избытке.

Данные о скорости омыления алкидных смол в зависимости от природы и количества азотистого основания приведены на рис. 41 [5]. Триэтиламин ($K = 5,45 \cdot 10^{-4}$) катализирует омыление быстрее, чем аммиак ($K = 1,79 \cdot 10^{-5}$). Избыточное количество азотистых оснований быстро расходуется на омыление смолы (рис. 41, кривые 4, 5 и 6).

Ниже приведен состав водного (I) и смоляного (II) слоев раствора полиэфира № 5 (см. табл. 20) со степенью омыления 14,5% после старения при 60°C в течение 300 ч [5]:

	I	II
Количество твердого вещества, перешедшего в слой, % (от исходного количества смолы)	17,8	82,2

Число омыления, мг КОН/г	585	257
Кислотное число, мг КОН/г	410	50
Содержание жирных кислот, %	0.82	55.5
Содержание фталевого ангидрида, % .	71.1	18.8

Верхний водный слой в основном состоит из солей и эфиров фталевой кислоты, а нижний смоляной слой — из неполных эфиров пентаэритрита, жирных кислот и фталевого ангидрида.

Цитированные выше авторы [5] установили, что гидролиз в наибольшей степени происходит по сложноэфирным связям, образованным дикарбоновыми кислотами; сложноэфирные связи с жирными кислотами расщепляются значительно труднее. Более устойчивые к старению смолы могут быть получены при использовании дикарбоновых кислот с более длинной цепью. Изофталевые полиэфиры устойчивее к гидролизу, чем полиэфиры с фталевым ангидридом, а пентаэритритовые полиэфиры более стойки, чем глицериновые. Увеличение рН среды приводит к значительному повышению

Таблица 21

Водоразбавляемость и вязкость растворов смолы ВПФЛ-50 * в некоторых органических растворителях [7]

Растворитель	Вязкость по ВЗ-4 при 20°С, сек	Водоразбавляемость, г Н ₂ О/г смолы
Спирты		
Метиловый	52	0,8
Этиловый	57	1,6
Пропиловый	58	3,5
Изопропиловый	60	2,4
Бутиловый	64,5	Неограниченная
Изобутиловый	81,8	
Амиловый	91	0,32
Сложные эфиры этиленгликоля		
Метилцеллозольв	45	0,8
Этилцеллозольв	47	1,6
Бутилцеллозольв	95	Неограниченная
Смеси		
Бутилцеллозольв: бутиловый спирт = 1:2	72	»
Бутилцеллозольв: бутиловый спирт: изопропиловый спирт = 1:1:1	63	»
Этилцеллозольв: бутиловый спирт = 1:2	61	8,0
Этилцеллозольв: бутиловый спирт = 2:1	50,5	4,8

* Пентафталевая смола 50%-ной жирности, модифицированная льняным маслом (кислотное число 50-55 мг КОН/г, гидроксильное число 170-185 мг КОН/г, эфирное число 260-270 мг КОН/г).

степени гидролиза, поэтому целесообразно рН среды поддерживать на относительно низком уровне (не выше 7,5).

Природа органического растворителя, добавляемого для улучшения растворимости, также оказывает определенное влияние на стабильность пленкообразователя в растворе, однако еще больше она сказывается на способности связующего разбавляться водой, т. е. на предельном количестве воды, которое можно добавить к раствору, не вызвав выпадения смолы в осадок. Водоразбавляемость раствора возрастает с увеличением длины цепи независимо от способности спирта растворяться в воде. Так, низкая водоразбавляемость наблюдается у растворов смолы в метиловом и этиловом спиртах (неограниченно растворяющихся в воде) и более высокая —

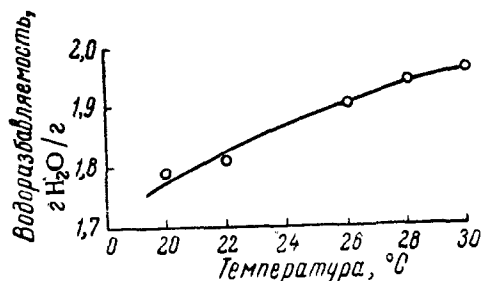


Рис. 42. Зависимость водоразбавляемости раствора смолы ВПФЛ-50 от температуры.

у раствора в бутиловом спирте, хотя последний мало растворим в воде (растворимость бутилового спирта в воде при 20° С 0,08 г/г). Как видно из табл. 21, лишь амиловый спирт, почти совершенно не растворимый в воде (0,0025 г/г), оказывается малоприспособленным в качестве «третьего компонента». Еще лучшими растворителями являются смеси спиртов с целлозольвами.

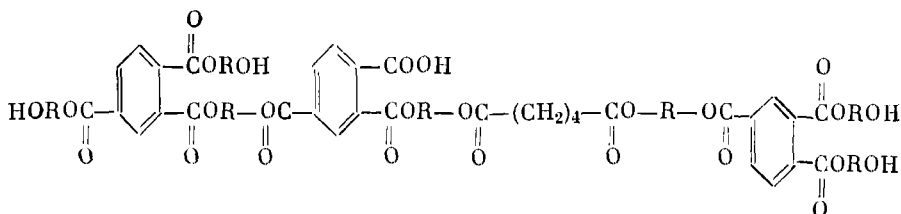
С повышением степени нейтрализации органическим основанием водоразбавляемость обычно увеличивается. Температура также оказывает определенное влияние на способность водно-органических связующих разбавляться водой. С повышением температуры водоразбавляемость увеличивается (рис. 42), хотя и незначительно. Однако следует учитывать, что повышение температуры способствует быстрому расслоению связующего, также как и повышение степени нейтрализации; кроме того, увеличение содержания основания в связующем ухудшает условия пленкообразования.

Тримеллитовые смолы

Тримеллитовая кислота, обычно применяемая в форме ангидрида, особенно удобна для получения водорастворимых алкидных смол, поскольку две карбоксильные группы участвуют в поликонденсации, а одна группа COOH , будучи нейтрализована, придает смоле хорошую растворимость в воде. Кислотное число тримеллитовых смол обычно не превышает 45—55 мг КОН/г. Большим преимуществом тримеллитовых смол является возможность синтеза и использования их без масляного компонента, что обеспечивается соответствующим подбором гликоля и второй поликислоты — двухосновной [3, 9, 10].

В качестве двухатомных спиртов предпочтительно использовать пропиленгликоль или неопентилгликоль. Остаток адипиновой кислоты, входящий в состав цепи, придает ей гибкость; для получения более теплостойких смол адипиновую кислоту можно заменить ароматической кислотой.

Ориентировочно строение молекулы типичной безмасляной тримеллитовой смолы типа 371 (3 моль тримеллитового ангидрида (ТМА), 7 моль гликоля, 1 моль адипиновой кислоты) можно изобразить следующим образом:



Синтез тримеллитовых смол проводят нагреванием смеси всех компонентов в течение 6 ч при 180° С (до значения кислотного числа 50 мг КОН/г). Затем смолу вливают в нагретую до 50—60° С воду, содержащую органическое основание, например диметилметаноламин.

Смола типа 371 может быть использована как индивидуальный пленкообразователь (для получения высокоглянцевых автоэмалей, в лаках для консервных банок), хотя она и требует повышенной температуры сушки (205° С в течение 25 мин).

Примерами маслосодержащих тримеллитовых смол являются композиции 3712 и 3823 в которых, в отличие от смолы 371, гидроксильные группы этерифицированы жирными кислотами льняного или таллового масел (последние цифры марки — количество молей жирной кислоты).

Отличительная особенность тримеллитовых смол типа 3823 — хорошая стабильность, даже при хранении при 50° С. Кроме того, методом алкоголиза была получена смола 371 3/2 (в качестве полиола использован неопентилгликоль, в качестве модификатора — ойтисиковое масло), которая высыхает при сравнительно низкой температуре (135° С в течение 30 мин).

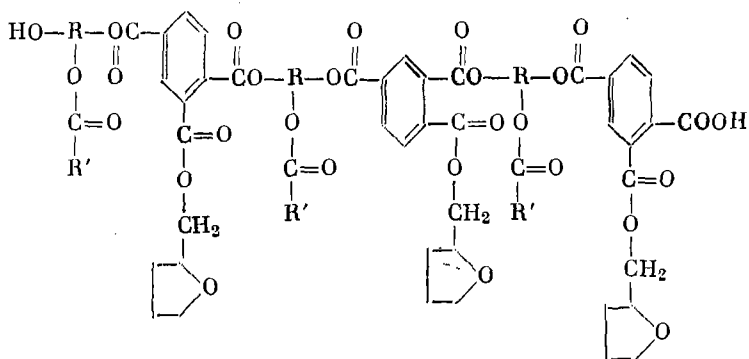
Для получения стабильного и прозрачного лака с использованием масломодифицированных тримеллитовых смол требуется добавка небольшого количества органического растворителя (например, в качестве жидкой среды может быть использована смесь воды с трет-бутиловым спиртом в весовом соотношении 85 : 15). Смолы типа 3712 и 3823 не требуют модификации и пригодны для изготовления автомобильных грунтовок. Типовая рецептура (в вес. ч.) такой грунтовки приведена ниже:

Пигмент	коричневый	железо-
окисный	100
Каолин	100
Барит	200

Тримеллитовая смола, 40% раствор	600
Вода	150
Нафтенат свинца, 24% раствор	5
Нафтенат марганца, 6% раствор	3

Грунтовка отверждается при 175° С в течение 30 мин.

По-видимому, ТМА является перспективным мономером для получения водорастворимых смол воздушной сушки. Первым приближением к таким системам является смола, имеющая следующее строение:



R — звено глицерина; R' — звено непредельной жирной кислоты

Включение в боковую цепь молекулы смолы тетрагидрофурфурилового спирта сообщает ей дополнительную гидрофильность. Сафлоровое масло придает смоле способность быстро высыхать и хорошую водостойкость. В качестве полиола можно использовать и глицерин, но смолы на основе триметилпропана более устойчивы к гидролизу. Фталевый ангидрид добавляется в конце реакции для связывания свободных гидроксильных групп, ингибирующих высыхание смолы на воздухе. Рецепт (в вес. ч.) такой смолы приведена ниже:

Сафлоровое масло	45.1
Триметилпропан	16.9
Глет	0.02
Тетрагидрофурфуриловый спирт	12.9
Тримеллитовый ангидрид	24.3
Фталевый ангидрид	3.6

Смола изготавливается способом алкоголиза. Для этого масло переэтерифицируют триметилпропаном в присутствии глета до достижения растворимости продуктов алкоголиза в смеси метиловый спирт : вода = 5 : 1. Продукты алкоголиза охлаждают до 165° С, добавляют тетрагидрофурфуриловый спирт и смесь перемешивают в течение 5—6 мин. Затем добавляют ТМА и выдерживают смесь в течение 15—30 мин при 165° С, а затем повышают температуру до 188° С и выдерживают смесь еще в течение 3—4 ч. После достиже-

ния кислотного числа 35—40 мг КОН/г массу охлаждают до 170° С, добавляют фталевый ангидрид и нагревание продолжают 30—45 мин до достижения кислотного числа 45—50 мг КОН/г. Смолу разбавляют смесью воды с изопропиловым или *трет*-бутиловым спиртом (9 : 1). Для нейтрализации смолы используют аммиак. Готовое связующее имеет сухой остаток 45%, вязкость 62 пз и рН 8—9. Рецептура и основные показатели белой эмали воздушной сушки на основе такой смолы приведены ниже:

Рецептура (в вес. ч.)		Основные показатели	
Титановые белила	275	ОКП, %	20
Тримеллитовая смола, 45% раствор	609	Содержание твердого вещества	52
Смесь воды и бутилцеллозольва (1:1)	84		
Вода	76		
Свинцовый сиккатив (24% Pb)	4		
Кобальтовый сиккатив (6% Co)	2		
Марганцевый сиккатив (6% Mn)	2		

Покрытие высыхает полностью за 24 ч, хорошо чистится и моется, но несколько желтеет при старении. Поскольку есть основание полагать, что это связано с присутствием аммиака, который при естественной сушке удаляется не полностью, в рецептуре часть титановых белил можно заменить цинковыми, но так, чтобы при этом не понизилась стабильность эмали.

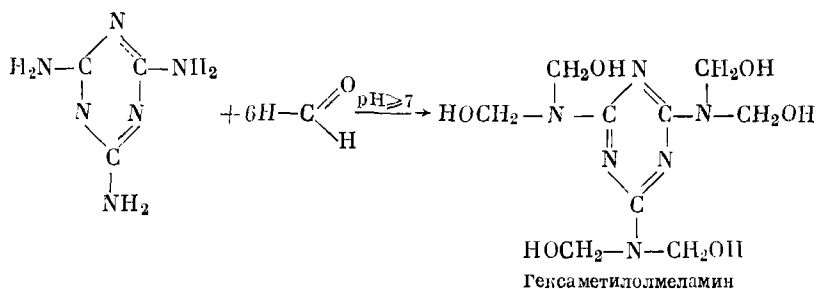
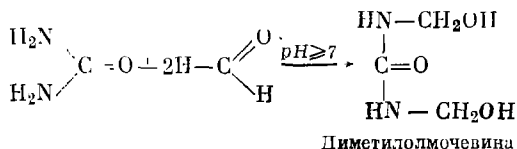
АМИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ И ФОРКОНДЕНСАТЫ

Водорастворимые мочевино- и меламина-формальдегидные смолы, называемые иногда карбамидными по аналогии с неводорастворимыми смолами типа К-411-02 и К-421-02, являются олигомерными продуктами конденсации мочевины или меламина с формальдегидом, частично этерифицированными низкомолекулярными спиртами, гликолами или их моноэфирами. Растворимость этих смол в воде и совместимость их с другими смолами обеспечивается присутствием метилловых или алкоксильных групп. Эти смолы используют в водных грунтовках и эмалях в основном в комбинации с другими водорастворимыми смолами (алкидными), а также с малеинизированными маслами. Температура отверждения таких комбинированных пленкообразователей значительно ниже, чем у индивидуальных компонентов [11].

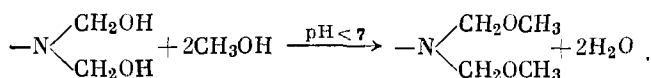
В водных красках горячей сушки используют два типа аминок-формальдегидных смол: мочевино- и меламина-формальдегидные форконденсаты и их производные (которые сами пленкообразователями не являются, а служат для отверждения других компонентов связующего) и более высокомолекулярные аминок-формальдегидные смолы, которые выполняют функции пленкообразователя и сшивающего (отверждающего) агента. Форконденсаты должны сочетать

высокую реакционную способность, хорошую растворимость в воде и устойчивость к гидролизу.

Схематически реакции образования водорастворимых мочевино- и меламино-формальдегидных форконденсатов можно представить следующим образом. Первоначально образуются метиольные производные:



Из гексаметилолмеламина конденсацией с метиловым спиртом в кислой среде легко получается гексаметоксиметилмеламин (ГММ), который был одним из первых предложен для отверждения карбоксилсодержащих, в частности алкидных смол [12]:



ГММ — белое кристаллическое вещество, плохо растворимое в чистой воде, но хорошо растворяющееся в присутствии 5% этилового спирта. Частично метилированные или метоксилированные конденсаты меламина мало стабильны в смеси с водорастворимыми полимерами, в то время как ГММ довольно стабилен.

Растворимость в воде метоксильных производных удается повысить путем конденсации с гликолями. Например, взаимодействие ГММ с этиленгликолем дает хорошо растворимый в воде продукт по реакции:



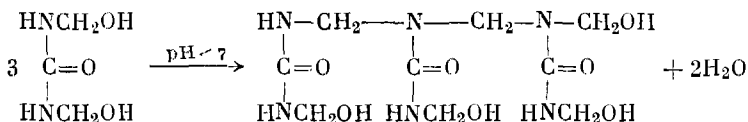
Однако при этом снижается реакционная способность смолы как отверждающего (сшивающего) агента, поскольку метоксигруппа более активна, чем гидроксильная группа. Тетраметоксиметилгуанидин (ТМГ), получаемый по той же схеме, что и ГММ, в сочетании с другими водорастворимыми смолами дает системы с большей

стабильностью, чем ГММ, но он значительно гидрофобнее, а присутствие его в покрытиях приводит к быстрому их старению. Для увеличения активности отвердителей типа ГММ и ТМГ иногда добавляют аммониевые соли достаточно сильных органических кислот (например, *p*-толуолсульфокислоты).

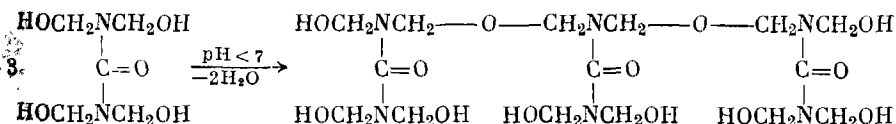
В качестве отверждающих форконденсатов используют и этоксилированные производные меламина, содержащие функциональные группы $N(CH_2OC_2H_5)_2$. Такие продукты столь же реакционноспособны, как ГММ, но хуже растворяются в воде.

В соответствии с вышеприведенными схемами amino-форконденсаты получают в две стадии. Сначала проводят конденсацию ди- или полиаминов и альдегидов при pH 8,5—8,8 (катализатор — триэтиламин), причем соотношение реагентов подбирают таким образом, чтобы обеспечить растворимость в воде метилольного производного (в частности, это отвечает образованию по крайней мере диметилолмочевины или тетраметилолмеламина). На второй стадии (pH 5—5,5) проводят этерификацию метилольных производных спиртом. Затем спирто-водный раствор нейтрализуют до $pH > 7$ и концентрируют путем вакуум-отгонки летучей части.

Более высокомолекулярные amino-формальдегидные смолы образуются в кислой среде из метилольных производных:



или

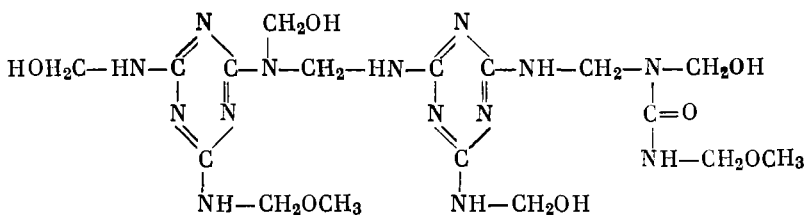
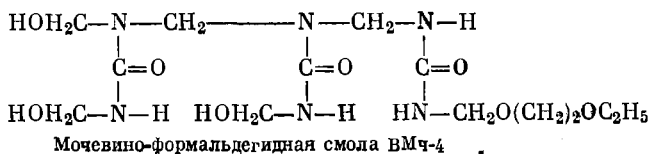
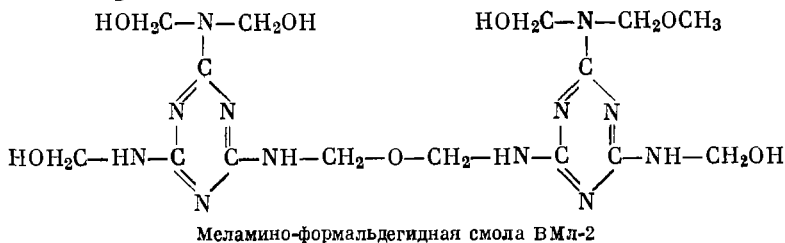
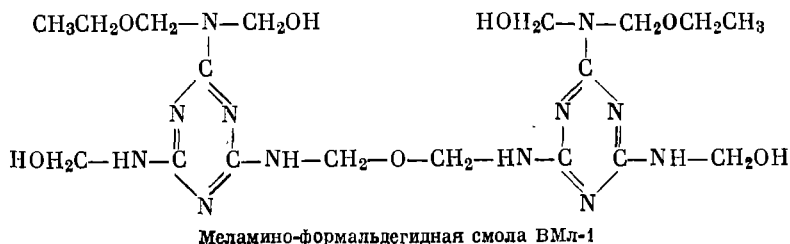


Нетрудно видеть, что при поликонденсации диметилолмочевины (а тем более три- и тетраметилолмочевины) должны образовываться главным образом разветвленные и пространственно сшитые структуры, а не линейные молекулы, как это с целью упрощения показано на схеме. Аналогично протекает конденсация метилольных производных меламина, гуанидина и других полиаминов.

Amino-формальдегидные смолы получают аналогично amino-форконденсатам. Лишь на второй стадии, наряду с частичной этерификацией метилольных производных спиртом или этилцеллозольвом, происходит поликонденсация. Как правило, эту стадию синтеза смол проводят при pH 5,4—5,6 в спирто-водном растворе (катализатор — органическая кислота, например щавелевая) и прерывают путем нейтрализации азотистым основанием, например триэтанол-амином, до pH 7,2—7,5.

В нашей стране разработано несколько марок водорастворимых amino-формальдегидных смол; основные показатели и области

применения некоторых из них приведены в табл. 22 [13]. Химическое строение этих смол может быть представлено следующим образом:



Смешанная мочевино-меламино-формальдегидная смола ВММл-3

Природа этерифицирующего спирта влияет на устойчивость к гидролизу смолы в растворе. Меламино-формальдегидные смолы, этерифицированные этиловым спиртом, менее стабильны, чем смолы, модифицированные метиловым спиртом или этилцеллозольвом. Все смолы, наиболее стабильные при pH 7—7,5, в кислом растворе постепенно гидролизуются вплоть до свертывания.

Смола ВМч-4 в сочетании с водорастворимыми алкидными смолами (типа ВПФЛ-50) при соотношении ~1 : 4 используется для изготовления водоразбавляемых грунтовок (температура сушки 130—140° С). Так, окуночная грунтовка на основе смол ВМч-4

Таблица 22

Характеристика amino-формальдегидных смол

Показатели	Марка смолы		
	ВМч-4	ВМмл-3	ВМл-2
Цвет по подометрической шкале, не более	16	Светлая	Светлая
Вязкость по ВЗ-4 при 18—20° С, сек	30—60	15—25	14—22
Содержание свободного формальдегида, %	3	—	2—6
pH	7,0—7,5	7,0—7,2	7,0—7,2
Смешиваемость с водой	Неограниченно	1 : 5	1 : 5—1 : 10
Вид товарной продукции	Водно-этилцелло-зольный раствор	Раствор в воде, этиловом или изопропиловом спирте	—
Назначение	Грунтовки	Эмали	Эмали

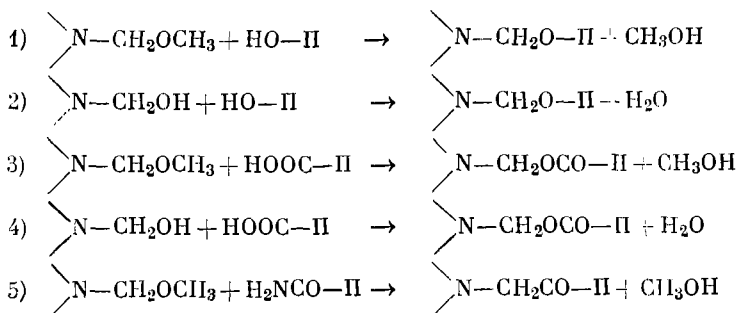
ВМФЛ-50 (ПФ-033) предназначается для грунтования бондеризованных кузовов легковых автомобилей и кабин грузовых автомобилей. Вязкость грунтовки по ВЗ-4 составляет 28—30 сек; для доведения до рабочей вязкости (15—16 сек по ВЗ-4) ее разбавляют аммиачной водой. Режим сушки: 20 мин при 170° С. Пленка грунтовки обладает хорошей адгезией к бондеризованной стали, не разрушается при любой смене температуры в пределах от —40 до +60° С. На нее можно наносить нитрозмали, грунт-шпатлевки и многие синтетические эмали [14].

В композиции с водорастворимыми алкидными смолами мочевино- и меламина-формальдегидные смолы в виде растворов сравнительно стабильны при температуре не выше 10—20° С. Нестабильность алкидно-аминных водных связующих обусловлена следующими факторами:

- 1) взаимодействием формальдегида, выделяющегося в результате гидролиза amino-формальдегидной смолы, с алкидным компонентом с регенерацией свободной кислоты (в присутствии достаточно сильного основания — аммиака это превращение замедляется);
- 2) взаимодействием алкидной и amino-формальдегидной смол, медленным отверждением при комнатной температуре;
- 3) самоотверждением amino-формальдегидной смолы;
- 4) гидролизом сложноэфирных групп алкидной смолы и понижением pH, что вызывает катализ реакций, указанных в пп. 2 и 3;
- 5) аминолизом эфирных групп в присутствии избытка основания (реакция маловероятна в присутствии аммиака, первичных и вторичных аминов), в результате которого образуются фрагменты смолы с амидными и карбоксильными группами на концах;
- 6) потерей летучего основания вследствие испарения и высаждения полимеров из раствора.

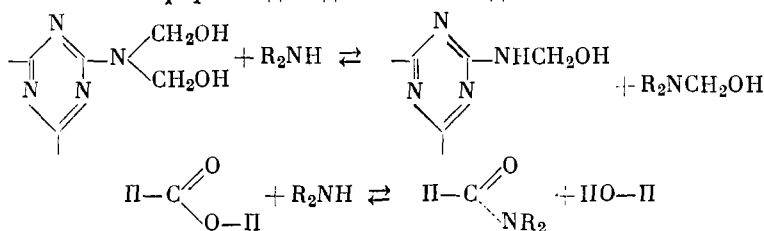
Краски на основе amino-формальдегидных смол

Композиции, в которых водорастворимые amino-формальдегидные смолы и форконденсаты служат отвердителями и модификаторами масломодифицированных алкидных смол, акриловых смол, малеинизированных масел и других водорастворимых пленкообразователей, широко используются для изготовления эмалей горячей сушки. Отверждение таких систем при повышенной температуре обусловлено способностью amino-формальдегидных смол и форконденсатов сшивать гидроксил-, amino- и карбоксилсодержащие смолы по схемам:



В ГИПИ ЛКП [14] разработан ряд композиций amino-формальдегидных смол с водорастворимыми алкидными смолами и малеинизированными маслами для покрытий горячей сушки по металлу. В частности, установлено, что смола ВМч-4 хорошо совмещается с алкидной водорастворимой пентафталевой смолой ВПФЛ-50 в соотношении 1 : 4—1 : 9, а также с водорастворимым малеинизированным льняным маслом (ВМЛ). Наилучшими защитными свойствами обладают композиции связующих ВМч-4 : ВПФЛ-50 : ВМЛ = 1 : 5,5 : 0,8 (режим сушки: 15 мин при 170° С или 40 мин при 130° С) и ВМч-2 : ВПФЛ-50 : 0,5% раствор аммиака = 0,1 : 1 : 1 (режим сушки: 15 мин при 170° С).

На стабильность композиций amino-формальдегидной и алкидной смол большое влияние оказывает природа органического основания, которым нейтрализована алкидная смола. Наиболее предпочтительно использовать третичные амины (например, триэтанол-амин), поскольку аммиак и даже вторичные амины при длительном хранении лака или эмали даже при комнатной температуре вызывают аминолиз amino-формальдегидной и алкидной смол по схемам:



При этом смола теряет растворимость в воде вплоть до полного разделения фаз.

Пигментированные системы на основе амидно-алкидных композиций значительно менее стабильны, чем исходные связующие. Поэтому такие грунтовки и эмали имеют ограниченный срок хранения, которое к тому же рекомендуется осуществлять при 5—10° С.

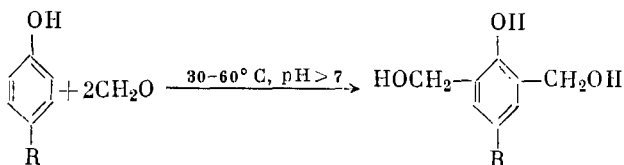
ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ

Водорастворимые феноло-формальдегидные смолы отличаются от обычных смол этого типа пониженным молекулярным весом и большим содержанием гидроксильных групп. В качестве компонентов пленкообразователей используются два типа таких смол:

1) низкомолекулярные конденсаты — мономерные или димерные фенолоспирты (резолы), которые могут быть модифицированы многоатомными спиртами;

2) карбоксилсодержащие феноло-формальдегидные конденсаты, растворимые в воде после обработки летучими азотистыми основаниями [15].

Фенолоспирты получают взаимодействием фенолов с избыточным (в 1,1—4 раза) количеством формальдегида в присутствии щелочного катализатора (гидроокисей щелочных и щелочноземельных металлов, аммиака, аминов и аминокислот) при 30—100° С и pH 8,4—11,5. Количество молекул формальдегида, присоединяемых к одному фенольному ядру, определяется наличием в нем свободных активных положений:



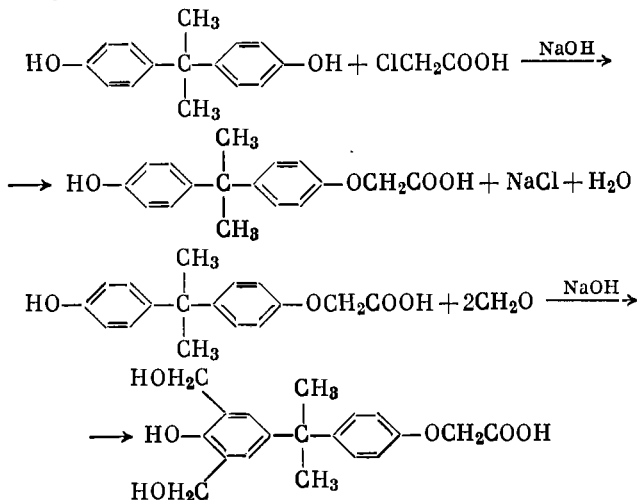
Обычно исходным компонентом для синтеза водорастворимых фенолоспиртов служат фенол, бутилфенол, крезол, ксиленолы или их смеси. Реакцию продолжают до содержания непрореагировавшего формальдегида 5—10%. Катализатор нейтрализуют кислотой и удаляют фильтрованием или с помощью ионообменных смол. Затем раствор смолы упаривают в вакууме при 40—70° С до концентрации 60—80%. Для отделения непрореагировавших фенола и формальдегида иногда проводят дополнительно операцию промывки раствора смолы смесью этилового спирта с бензолом или толуолом, после чего растворитель также удаляют в вакууме.

Недостатком водорастворимых фенольных смол является ухудшение растворимости в воде в процессе хранения, особенно в кислой среде. При 25° С способность совмещаться с водой сохраняется в течение недели; при 0—10° С период стабильности раствора смолы значительно удлиняется. Это связано с протеканием дальнейших

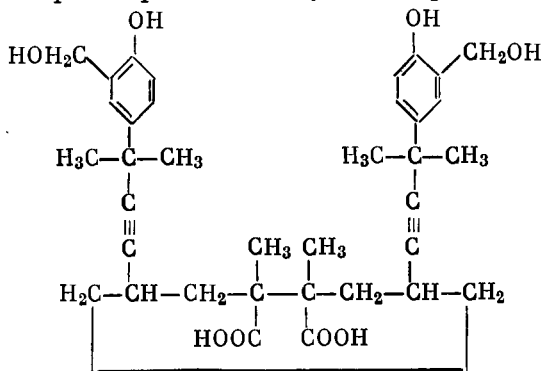
реакций поликонденсации с удлинением цепи и образованием разветвленных и сшитых продуктов [16]. Наибольшей стабильностью такие смолы обладают в интервале рН 7,3—7,6.

Водные растворы продуктов этерификации фенолоспиртов многоатомными спиртами более стабильны. Их получают, например, взаимодействием 2, 4, 6-триметилфенола с гликолями и используют в качестве термореактивного компонента в лаках горячей сушки.

Еще более стабильны и реакционноспособны феноло-формальдегидные формконденсаты, содержащие в молекуле карбоксильные группы. Для их синтеза по Генелю [1] исходят из фенолкарбоновых кислот, например салициловой, и замещенных фенолов, или монохлоруксусной кислоты с многоатомных фенолов. В последнем случае синтез резолкарбоновой кислоты может быть представлен следующей схемой:



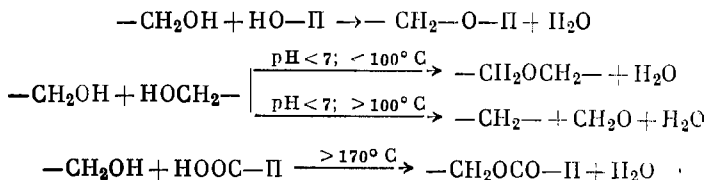
Выпускаемая отечественной промышленностью алкилфенольная смола ВРС имеет ориентировочно следующее строение:



Эта смола растворяется в водных растворах слабых оснований вследствие нейтрализации карбоксильных групп и способна к самоотверждению при температуре выше 160°C . Механизм самоотверждения сводится к удалению летучего основания и образованию сложноэфирных межмолекулярных связей. Однако как самостоятельный пленкообразователь ВРС формирует хрупкие, хотя и отличающиеся высокой адгезией и твердостью пленки. Поэтому фенол-формальдегидные смолы и форконденсаты как самостоятельные пленкообразователи в водных красочных системах не используются, а служат, как и водорастворимые амидные смолы, главным образом модификаторами и сшивающими агентами (отвердителями) алкидных смол, малеинизированных масел и некоторых других водорастворимых пленкообразователей. По сравнению с аминоконденсатами феноло-альдегидные конденсаты в таких композициях требуют более высокой температуры сушки и дают окрашенные, а иногда темнеющие пленки.

Краски на основе алкидно-фенольных композиций

Выпускаемые нашей промышленностью водорастворимые алкил-феноло-формальдегидные смолы на основе *n*-трет-бутилфенола и салициловой кислоты (смолы ВБФС-2 и ВБФС-3 с кислотными числами около 130 и 90 мг КОН/г соответственно) обладают хорошей совместимостью с водорастворимыми алкидными смолами. В процессе высокотемпературной сушки покрытий из композиций на основе смесей водорастворимых феноло-формальдегидных и алкидных смол возможны следующие реакции, приводящие к трехмерному сшиванию:



Соотношение между фенольной и алкидной смолами подбирают исходя из оптимума физико-механических свойств и степени трехмерного превращения пленок. На рис. 43 показана зависимость степени трехмерного превращения композиций, состоящих из алкидной смолы ВПФЛ-50 (см. стр. 159) в смеси со смолами ВБФС-2 и ВБФС-3, при 170°C в течение 15 мин [17]. Для смолы ВБФС-2 максимальное превращение происходит при содержании ее в композиции 23%; для смолы ВБФС-3 — при содержании 35%, что соответствует содержанию в этих смолах карбоксильных групп и указывает на преобладание реакции с участием этих групп в процессе отверждения. В присутствии 2% нафтената железа в качестве сиккатива температура отверждения таких композиций может быть понижена до 140°C .

Применяемые в промышленности водные лаки на основе смесей феноло-формальдегидных и алкидных смол содержат 10—25 вес. ч. фенольного компонента на 100 вес. ч. алкидной смолы, причем для получения покрытий с одинаковой степенью сшивания фенолоспиртов требуется больше, чем резол-карбоновых кислот. По-видимому, здесь сказывается не только различие в природе функциональных групп, но и длина сшивающей молекулы (своеобразный стерический фактор).

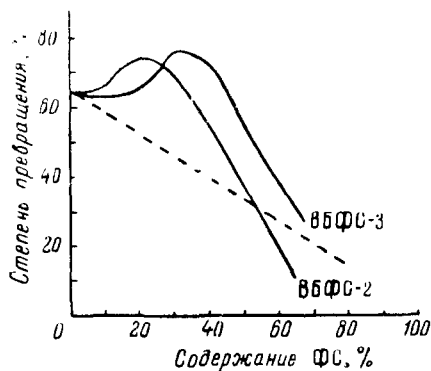
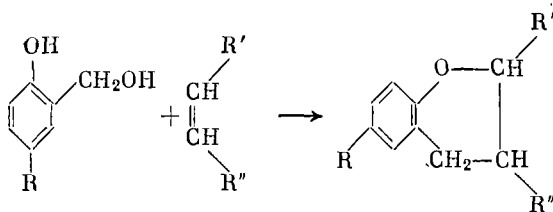


Рис. 43. Зависимость степени превращения в шитое состояние фенольных смол (ФС) в смеси с алкидной смолой ВПФЛ-50.

Водорастворимая смола ВВФС-3 применяется совместно с водорастворимым малеинизированным льняным маслом для изготовления темных грунтовок и эмалей горячей сушки. В данном случае, помимо взаимодействия гидроксидных карбоксигрупп, к отверждению приводит следующая реакция:



Композиция, содержащая смолу ВВФС-3 и малеинизированное масло в соотношении 30 : 70, обеспечивает оптимальные физико-механические и защитные свойства покрытий при режиме сушки 30 мин при 180° С [14]. В качестве второго компонента растворителя в этой композиции рекомендуется бутиловый спирт.

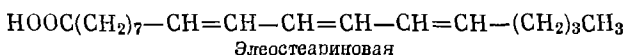
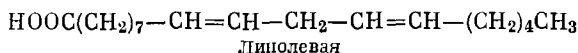
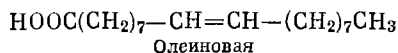
Для защиты металлопроката, где к покрытию предъявляются особые требования в отношении адгезии и эластичности, предложены [18] композиции на основе ВРС и бутадие-нитрильных латексов, содержащих 26 и 40% акрилонитрила, в соотношении 1 : 1. Формируемые ими пленки отверждаются в течение 45 сек при 170° С, что позволяет грунтовать металлопрокат прямо в листах или рулонах.

ВОДРАСТВОРИМЫЕ МАСЛА

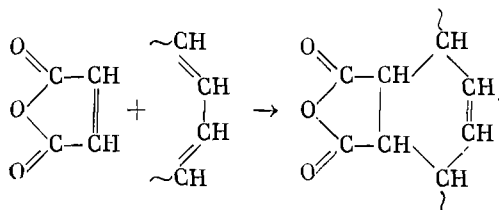
Водорастворимые масла не являются синтетическими полимерами и поэтому, строго говоря, не должны рассматриваться в данной книге. Однако они широко используются в качестве пленкообразователей для водных грунтовок растворного типа как самостоятельно,

так и в комбинации с другими смолами (главным образом, с феноло- и amino-формальдегидными смолами). Поэтому их следует кратко рассмотреть для того, чтобы читатель составил себе правильное представление об ассортименте и структуре современных водных пленкообразователей.

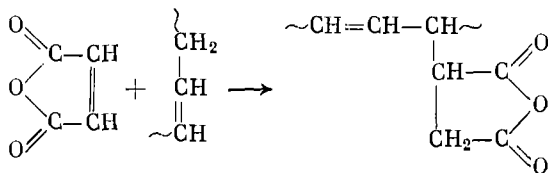
Масла — триглицериды жирных кислот C_{18} , причем высыхающие масла содержат в основном радикалы ненасыщенных кислот: олеиновой, линолевой, линоленовой (льняное масло) и элестеариновой (тунговое масло). Радикалы ненасыщенных жирных кислот различаются количеством и расположением двойных связей в цепи [19], например:



Основным приемом придания водорастворимости ненасыщенным маслам с конъюгированными двойными связями является реакция их по Дильсу — Альдеру с ненасыщенными ангидридами и кислотами: малеиновой (чаще в форме ангидрида), фумаровой, акриловой, кротоновой и др. При взаимодействии тунгового масла с малеиновым ангидридом реакция протекает по схеме [11]:



В случае льняного масла активной является α -метиленовая группа:



Бретт [4] исследовал условия проведения реакции и свойства тунгового и льняного малеинизированных масел в зависимости от того, какой продукт использован в качестве непредельной кислоты — малеиновый ангидрид или фумаровая кислота, изомеризующаяся в процессе реакции (табл. 23). Как видно из таблицы, реакцию с тунговым маслом, имеющим конъюгированные двойные связи, проводят при сравнительно низкой температуре, в то время как

масло с ископьюгированными двойными связями конденсируется с непредельной кислотой при температуре выше 180°C . Кроме того, при реакции с малеиновым ангидридом кислотное число продукта получается в 1,5—2 раза ниже теоретического, что связано с протеканием побочной реакции между ангидридным кольцом и реакционноспособной метиленовой группой, имеющейся в аддукте, которая приводит к образованию кето-кислоты. В этом отношении фумаровая кислота дает определенное преимущество.

Таблица 23

Характеристика льняного и тунгового малеинизированных масел [4]

Состав продукта *, вес. ч.	Температура реакции, $^{\circ}\text{C}$	Растворимость в разбавленном растворе аммиака	Кислотное число, мг КОН/г		Число омыления, мг КОН/г	
			расчет- ное	опытное	расчет- ное	опытное
ТМ : МА = 85 : 15	80	Растворяется	172	94	331	260
ТМ : МА = 90 : 10	80	Диспергируется	115	67	283	240
ТМ : МА = 95 : 40	80	Не растворяется	57	41	235	216
ТМ : ФК = 95 : 5,9	180	Растворяется	57	56	233	233
ЛМ : МА = 10 : 20	220	»	229	159	379	325
ЛМ : ФК = 80 : 23,7	220	»	221	167	365	301

* ТМ — тунговое масло; ЛМ — льняное масло; МА — малеиновый ангидрид; ФК — фумаровая кислота.

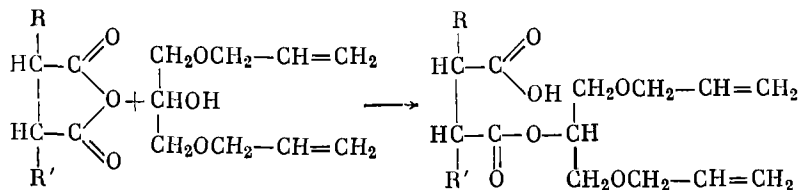
Малеинизированные масла растворяются в спирто-водных растворах азотистых оснований (рН 7,5 и выше), причем, например, 70% раствор в зависимости от соотношения спирт : вода имеет вязкость 10^2 — 10^3 спз. В качестве спиртового компонента растворителя используют 15—25% (к весу масла) бутилового, пропилового или изопропилового спирта [20].

Пленка малеинизированного масла отверждается в результате реакций полимеризации и окисления под действием атмосферного кислорода, достаточно интенсивно протекающих при 80 — 120°C в присутствии сиккативов. Покрытия характеризуются достаточно высоким гляncем и твердостью, но со временем темнеют; сильное потемнение пленки происходит и при сушке выше 120°C . Для отверждения малеинизированного льняного масла при 80 — 120°C достаточно 45 мин. При комнатной температуре оно также высыхает, но в течение длительного времени.

Лучшими характеристиками обладают пленки, получаемые из смеси льняного и тунгового малеинизированных масел.

Малеинизация масла приводит к некоторой потере ненасыщенности и ухудшению способности к высыханию. Этого можно избежать, предварительно получая аддукт масла и циклопентадиена, а затем подвергая его малеипизации. Такие продукты также раство-

ряются в водных растворах органических азотистых оснований и высыхают на воздухе в течение 24 ч, образуя твердые водостойкие пленки. Ненасыщенность малеинизированного масла также может быть повышена путем этерификации диаллиловым эфиром глицерина или триметилпропана:



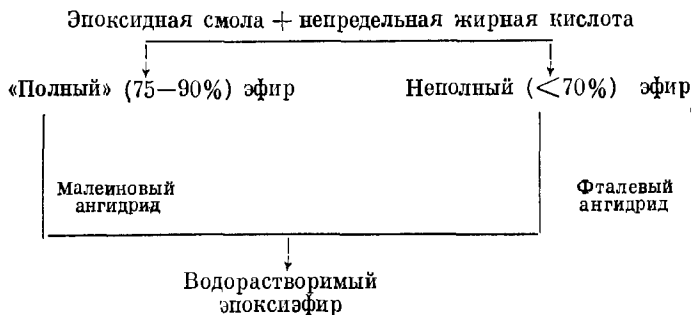
Малеинизированные масла можно комбинировать и с полимеризационными смолами. Так, взаимодействием малеинизированных высыхающих масел с сополимерами акриловой или метакриловой кислоты с виниловыми мономерами получают водорастворимые смолы, высыхающие при комнатной температуре.

В качестве сиккативов для водорастворимых масел применяют ацетаты и другие водорастворимые соли кобальта, свинца и марганца.

Комбинации водорастворимых масел с амино- и феноло-конденсатами требуют повышенной температуры сушки. Недостатком таких систем является пожелтение пленки в процессе сушки и эксплуатации, поэтому их применение ограничивается грунтовками или темными эмалями. Пожелтение особенно сильно в присутствии избытка азотистого основания.

ВОДРАСТВОРИМЫЕ ЭПОКСИЭФИРЫ

Некоторые низкомолекулярные эпексидные смолы (ЭС) способны растворяться в водно-органических средах. Однако эти смолы в немодифицированном виде в водных красках почти не используются. Независимо от величины молекулярного веса такие смолы могут быть переведены в водорастворимую форму по двум схемам [21]

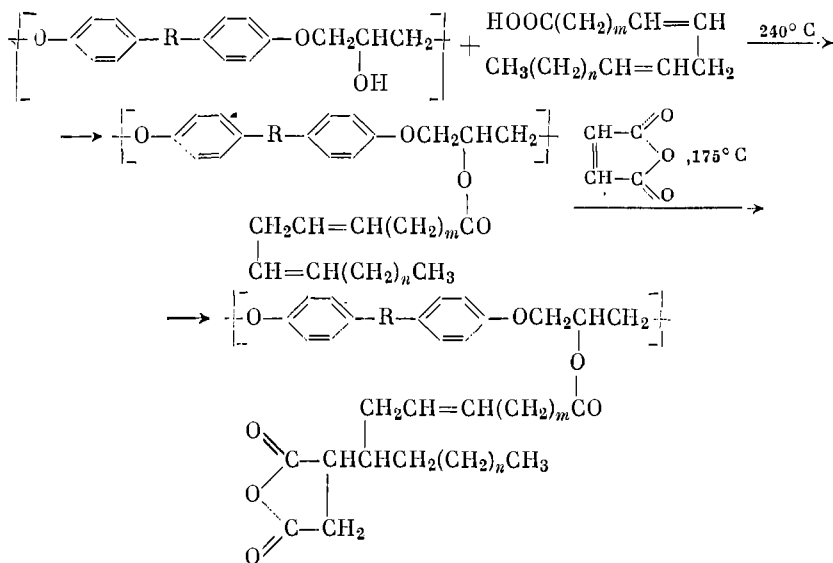


Например, по первому способу смола Эпикот 1001, полученная из дифенилпропана и эпихлоргидрина (молекулярный вес 900, кратность полимеризации 2), при сплавлении в течение 6—7 ч при

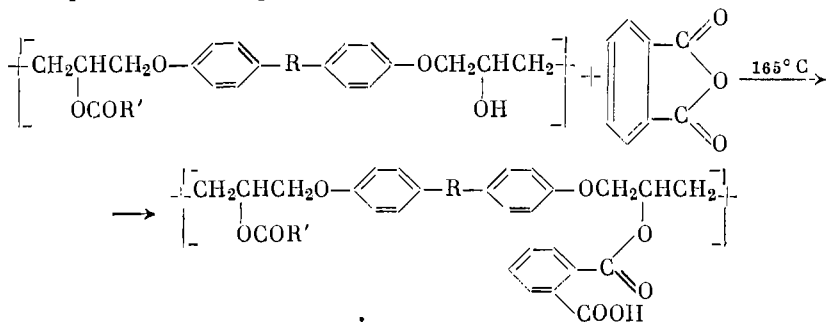
240° С с жирными кислотами льняного масла дает эфир с кислотным числом 33 мг КОН/г, что соответствует этерификации на 75%.

Эта стадия (конденсация) может быть осуществлена азеотропным методом, однако необходимо тщательно удалять ксилол из готовой смолы, поскольку даже небольшое его содержание (например, 1%) значительно ухудшает растворимость смолы в воде.

Малеинизация полученного эфира малеиновым ангидридом (10.5% к весу жирных кислот) в течение 4 ч при 175° С или в течение 1 ч при 200° С приводит к получению эпоксиэфира, растворимого в смеси монобутилового эфира этиленгликоля и водного раствора эквивалентного количества аммиака. С повышением температуры реакции присоединения малеинового ангидрида способность смолы разбавляться водой улучшается. Схема протекающих при этом превращений может быть представлена следующим образом:

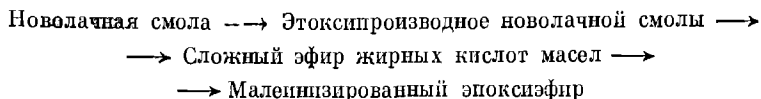


Взаимодействие эпоксиэфиров с фталевым ангидридом протекает при 165° С с образованием неполного эфира:



Для придания такой смоле способности разбавляться водой к 100 ч смолы при 60° С добавляют 37,5 ч монобутилового эфира этиленгликоля, а затем триэтиламин в количестве, эквивалентном конечному значению кислотного числа (40—60 мг КОН/г).

Малеинизации может быть подвергнута эпоксицированная и этерифицированная маслом фенольная смола [22]. Ее синтез осуществляя по схеме:



Такие смолы содержат более 4% малеинового ангидрида, растворяются в разбавленных водных растворах аммиака в присутствии небольших количеств смешивающегося с водой органического растворителя и при добавлении водорастворимых сиккативов высыхают при 150° С за 30 мин, образуя твердые гляцевые пленки.

Малеинизированные и фталированные эпоксиэфиры, весьма стабильные в не слишком разбавленных (например, 25%-ных) водно-целлюлозных растворах, используют для грунтовок горячей сушки, рецептуры которых приведены в табл. 24. В качестве модифицирующего компонента предпочтение отдается кислотам соевого масла перед кислотами льняного и дегидратированного касторового масел. Введение смешанного сиккатива обеспечивает высыхание таких грунтов при 130° С в течение 60 мин.

Таблица 24

Рецептура (в вес. ч.) грунтовок на основе фталированных или малеинизированных эпоксиэфиров

	I	II	III
Эпоксифир, 55% раствор . . .	100.0	100.0	100.0
Красная окись железа	50.0	50.0	23.5
Бланфикс	36.4	36.4	65.0
Каоллин	11.6	—	—
Диатомит	2.0	2.0	—
Силикохромат свинца	—	11.6	—
Микроинизированный тальк . . .	—	—	11.5
Нафтенат кобальта	0.25	0.25	0.25
Нафтенат марганца	0.25	0.25	0.25

ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЕ СМОЛЫ

Полимеризационные водорастворимые смолы — довольно широкий круг синтетических пленкообразователей, получаемых путем реакций полимеризации, имеющих сравнительно невысокий молекулярный вес (обычно $2 \cdot 10^4$) и содержащих в цепи ионные или неионные полярные группы в количестве, обеспечивающем возможность их использования в виде водных растворов. Благодаря

наличие таких групп можно проводить отверждение полимеров в результате разнообразных химических превращений, приводящих к межмолекулярному сшиванию, что широко используется в технологии покрытий [11, 23—28].

Наибольшее распространение среди таких пленкообразователей имеют смолы, полученные сополимеризацией ненасыщенных карбоновых кислот (акриловой, метакриловой, хлоракриловой, фумаровой, кротоновой, итаконовой и др.) с акриловыми и метакриловыми эфирами и с мономерами винилового ряда. Акрилатные сополимеры позволяют получать термоотверждаемые покрытия по металлу и другим подложкам с наиболее удачным комплексом свойств.

Гораздо меньше распространены краски на основе неэлектролитных водорастворимых полимеров типа поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы. Их применение, в основном, ограничивается строительными и художественными красками.

Акрилатные смолы и краски


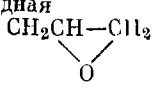
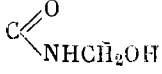
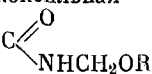

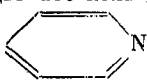
Молекулярная цепь водорастворимых акрилатных смол включает обычно не менее двух мономеров акрилового ряда, причем один из них — акриловая или метакриловая кислота, а второй — акриловый или метакриловый эфир. Промышленные акрилатные смолы часто содержат три или четыре сомомера, из которых по крайней мере два имеют разные полярные и реакционноспособные функциональные группы, обеспечивающие растворимость полимера в воде и его отверждение на подложке. В ряде случаев в их состав входят и небольшие количества мономеров с реакционноспособными функциональными группами неакрилового ряда.

В табл. 25 перечислены функциональные группы, которые могут входить в состав акрилатных смол наряду с группой COOH . Поскольку далеко не каждая акрилатная смола способна к самоотверждению в технически приемлемых условиях, а также с целью оптимизации защитных свойств покрытия многие водорастворимые акрилатные смолы используют в композициях с модифицирующими и одновременно отверждающими смолами другой природы. Поэтому в табл. 25 указаны смолы-модификаторы или мономерные реагенты, применяемые в покрытиях горячей сушки для отверждения водорастворимых акрилатов [29].

Акриловые и метакриловые эфиры, составляющие до 80 мол. % состава таких смол, придают им твердость, атмосферостойкость, устойчивость к истиранию, светостойкость и глянец.

Смолы, самоотверждающиеся выше 170°C , как правило, используют в комбинации с отвердителями. В этом случае температуру формирования покрытия удастся понизить до $\sim 140^\circ\text{C}$. Однако технологически более удобны смолы, способные самоотверждаться в интервале $140—170^\circ\text{C}$. Тогда их можно использовать без модификатора, и оптимальные свойства покрытия достигаются подбором

Функциональные группы акрилатных водорастворимых смол и соответствующие им отвердители

Функциональная группа	Температура самоотверждения, °C	Отвердители	Среда, в которой происходит отверждение
Карбоксильная 	—	Феноло- и амино-формальдегидные, эпоксидные смолы	Щелочная
Гидроксильная OH	≥ 170	Феноло- и амино-формальдегидные смолы	Кислая
Эпиксидная 	< 170	Карбоксилсодержащие смолы, полиамиды, полиамиды	Щелочная
Метилolatedная 	≤ 170	Амино-формальдегидные, алкидные и эпоксидные смолы	Кислая
Алкоксильная 	≤ 170	То же	»
Амидная 	—	Диальдегиды	Щелочная
Аминная NH ₂	—	Эпоксидные смолы	—
Акриловоэфирная —OCH ₂ CH=CH ₂	< 100	Спекативы (соли Co, Mn, Pb)	—
Пиридиновое кольцо 	> 170	Карбоксилсодержащие смолы, дикарбоновые кислоты	Нейтральная или слабо-кислая

мономеров (в частности, комбинированием акрилатов и метакрилатов с различной длиной алкильных радикалов).

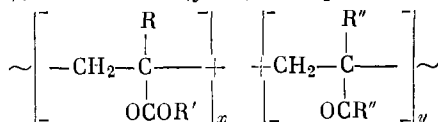
В табл. 26 приведены рецептура и некоторые свойства ряда самоотверждающихся акрилатных водорастворимых сополимеров в термоотвержденном состоянии (при 170° C в течение 20 мин) [30]. Сополимеры получают в водно-диоксановой смеси, после чего органический растворитель и остаточные мономеры отгоняют с водяным паром. Готовая смола содержит 5—6 % акриловой или метакриловой кислоты, 8—24 % метакриламида и 70—87 % акрилового эфира. После окончания полимеризации и очистки продукта водные растворы смол обрабатывают параформом и получают метилolatedное производное метакриламида (с различной глубиной превращения), затем смесь обрабатывают раствором аммиака для получения 30%-ного лака с pH 7—7,5.

Рецептура и характеристика

некоторых самоотверждающихся водорастворимых акрилатных смол

Рецептура		Основные показатели					
компоненты	содержание, вес. %	степень трех- меризации, %	твёрдость по мантиковому при- бору	глубкость по шкале ШГ-1, мм	прочность на удар по прибору У-1, кгс-см	водостой- ность, ч	солесстой- кость, ч
Акриловая кислота	5	90	0.7	1	35	1000	50
Метакриламид	8—24						
Этилакрилат	71—87						
Метакриловая кислота	5	88—90	0.72	1—3	20	800	40
Метакриламид	8—24						
Этилакрилат	71—87						
Метакриловая кислота	6	90—92	0.65	1	40	1000	55
Метакриламид	8—24						
Бутилакрилат	70—86						
Акриловая кислота	6	90—92	0.26	1	50	1000	60
Метакриламид	8—24						
Бутилакрилат	70—86						

Структуру молекулярной цепи приведенных в табл. 26 сополимеров можно представить следующим образом:



R и R'' = H; Akl; R' = Alk; R''' = OH, NH₂, NHCH₂OH

Взаимодействие метилолированных амидных групп между собой и с карбоксильной группой протекает количественно за 30 мин сушки при 170° С [31]. Такие смолы используют в качестве самостоятельных (не требующих введения модифицирующих отвердителей) пленкообразователей в промышленных эмалях горячей сушки.

Акрилатные смолы более простого строения, не способные к самоотверждению, используются как пленкообразователи в комбинации, главным образом, с меламино-формальдегидными смолами. Хэнсли [32] приводит следующую рецептуру (в вес. ч.) эмали горячей сушки на основе смолы типа Мелаква (Melaqua), представляющей собой композицию водорастворимых акриловой и меламино-формальдегидной смол:

Состав пигментной пасты*

Смола Мелаква 600, 50% раствор	10.86
Двуокись титана (OR-540)	16.28

Состав готовой эмали

Смола Мелаква 600, 50% раствор	40.79
Двуокись титана (OR-540)	16.28
Вода	42.93

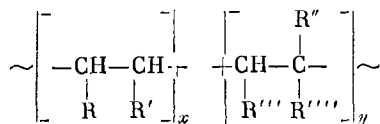
* Пигментную пасту перетирают в шаровой мельнице.

Содержание твердого вещества, %	36.7
ОКП, %	17.8

Температура, °C ...	150	160	175
Продолжительность, мин	30	10	4

Виниловые смолы и краски

Строение сополимеров, растворимость в воде которых достигается сополимеризацией виниловых мономеров с ненасыщенными карбоновыми кислотами, можно представить следующим образом:



R = H, Alk; R' = COAlk, C₆H₅, CH=CH₂, Hal и др.; R'' = H, Alk;

R''' = H, Alk, COOH; R'''' = COOH

Чтобы полимер растворялся в воде, полимерная цепь должна включать не менее 20 моль. % карбоксилсодержащего мономера. Завышенное содержание группы COOH в смоле отрицательно сказывается на водостойкости и водопроницаемости покрытий. Таким образом, эти смолы отличаются от рассмотренных в гл.V (см. стр. 143) карбоксилсодержащих виниловых смол лишь меньшей величиной молекулярного веса и повышенным содержанием группы COOH.

Для получения водорастворимых виниловых сополимеров чаще всего прибегают к довольно своеобразному техническому приему. В частности, сополимеры ненасыщенных карбоновых кислот с бутадиеном, стиролом и другими мономерами получают эмульсионной полимеризацией в кислой среде (pH < 4). Из латекса отгоняют остаточные мономеры, а затем нейтрализуют его аммиаком или азотистым основанием и переводят сополимер в раствор, получая 15—30 %-ный лак (в зависимости от молекулярного веса сополимера) [33].

Такой лак используют для получения грунтовок по металлам, термоотверждаемых в присутствии сиккативов при 120—140° C. Технология получения грунтовок на основе водорастворимых виниловых смол, которые с этой целью иногда комбинируют с алкидными и фенольными смолами, а также с водорастворимыми маслами, аналогична приведенной на стр. 152.

Водорастворимые виниловые сополимеры находят применение и как пленкообразователи водных красок строительного назначения, причем для придания покрытиям водостойкости можно использовать «реакционноспособность» некоторых подложек.

Источником отверждающих поливалентных ионов может служить металлическая подложка, свежая штукатурка или бетон, а также частично растворяющийся в процессе формирования пленки пигмент (например, окись цинка [34]).

Для покрытий по щелочным подложкам, содержащим ионы двухвалентных металлов Ca^{2+} и Mg^{2+} , предложены [35] сополимеры бутадиена с 40—50% метакриловой кислоты, которые получают эмульсионной полимеризацией при 5°C с перекисным инициатором и регулятором — *трет*-додецилмеркаптаном. Латекс коагулируют смесью спирта с рассолом, а затем растворяют в воде, содержащей NaOH в количестве, необходимом для нейтрализации 50—100% карбоксильных групп сополимера, получая 6%-ый лак. После нанесения на щелочные подложки пленка становится водостойкой.

Для термоотверждаемых карбоксилсодержащих смол хорошим сшивающим агентом является ион циркония, который вводят в краску в форме смешанного кислого цирконилкарбоната аммония, разлагающегося при повышении температуры [36].

Краски на основе поливинилового спирта

Поливиниловый спирт (ПВС) — простейший поливинилалкоголь, получаемый омылением поливинилацетата в кислой или щелочной среде (см. стр. 29) [37]. При этом деструкционные процессы протекают в незначительной степени, и молекулярный вес ПВС мало отличается от молекулярного веса поливинилацетата (20 000—100 000).

Основная масса выпускаемого промышленностью ПВС расходуется на изготовление синтетического волокна вилола; в лакокрасочной промышленности ПВС применяется как защитный коллоид, а в последнее время — как пленкообразователь для водных красок.

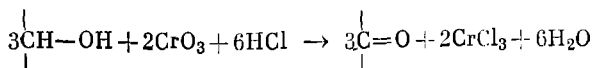
Использование ПВС как водорастворимого пленкообразователя связано с удачным комплексом физико-механических характеристик поливинилспиртовых пленок, а также с возможностью трехмерного превращения таких пленок вследствие большой активности гидроксильных групп ПВС в реакциях замещения, этерификации, окисления — восстановления и комплексообразования [38].

ПВС невысокого молекулярного веса при pH 6—7 дает не слишком вязкие водные растворы (1—10 нз) при концентрации 10—13%, однако начиная с 15%-ной концентрации вязкость резко возрастает. При содержании остаточных ацетатных групп < 5 мол. % растворение в воде происходит при температуре выше $60\text{--}70^\circ\text{C}$. Сольвары, продукты частичного омыления поливинилацетата с содержанием ацетатных групп 13—20%, растворяются в воде при комнатной температуре.

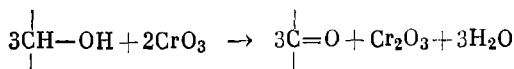
При окислении ПВС броматом, перманганатом или бихроматом калия, а также некоторыми другими окислителями, происходит деструкция и появляются новые кислородсодержащие группы: альдегидные и карбоксильные на концах цепи, кетонные — в цепи [39]. При обезвоживании, особенно в присутствии водоотнимающего агента (серной кислоты), продукты окислительной деструкции ПВС формируют трехмерно сшитую структуру в результате образования

поперечных ацетальных или сложноэфирных связей. При окислении ПВС в водном растворе производными Cr^{6+} в зависимости от реакции среды возможны два пути превращения.

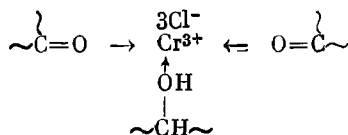
В кислой среде:



В нейтральной среде:



Первый путь является предпочтительным, поскольку ионы Cr^{3+} обеспечивают дополнительное сшивание, образуя с гидроксильными и кетонными группами окисленного ПВС комплексные соединения ориентировочно следующей структуры:



С учетом этих химических превращений были созданы сухие водоразбавляемые краски и шпатлевочные композиции строительного назначения, рецептура которых приведена в табл. 27 и 28. ПВС можно заменить сольваром; бихромат — хромовым ангидридом. Процесс изготовления сухих красок сводится к смешению компонентов в шаровой мельнице или на бегунах. Краски разводят водой или

Таблица 27

Рецептура (в вес. ч.) сухих строительных красок и сухой шпатлевки на основе сольвара

Компоненты	Белая краска	Светло-палевая краска	Шпатлевка
Сольвар (13—20% ацетатных групп) . .	35,5	34,4	34,2
Диоксид титана (анатазной модификации)	70,9	65,5	—
Сурик железный	—	3,4	—
Пигмент желтый светопрочный «10г»	—	1,7	—
Микротальк	141,8	137,5	1000
Бихромат натрия	1,8	1,7	1,7
Медный купорос	—	5,8	8,6
Фосфорная кислота ($d = 1,695$)	17,2	—	—
Вода *	375	375	75

* Воду добавляют перед применением краски. Режим приготовления готовой к употреблению краски: перемешивание сухих компонентов в воде 2 ч при 60°С или 10 ч при 20°С.

Таблица 28

Рецептура (в вес. %) белых сухих строительных красок на основе поливинилового спирта и окислителей

Компоненты	I *	II *	III
Поливиниловый спирт	14.1	32.4	13.2
Бромат калия	—	3.2	1.3
Бихромат калия	1.3	—	—
Кислый сульфат железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$	—	—	6.6
Микротальк	—	43.0	52.6
Двуокись титана (анатазной модификации)	14.1	21.4	26.3
Каолин	70.5	—	—

* Краску разводят в 4%-ной фосфорной кислоте.

разбавленной кислотой непосредственно на строительном объекте и наносят обычными методами без шпательки по слабощелочным или нейтральным строительным подложкам (кирпичу, старой штукатурке или бетону) или по загрунтованным сильнощелочным подложкам. Они предназначены для покрытий, эксплуатируемых внутри помещений.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. H ö n e l, Farbe u. Lack, 59, № 5, 174 (1953); Австр. пат. 180407, 1954; 198858, 1958; 204150, 1959.
2. F. H e l l n s, Paint Manufact., 32, № 7, 320 (1962).
3. А. М. Лутман, Н. В. Буренкова, В. Г. Уварова. Тезисы докладов на Всесоюзном научно-техническом совещании по лаковым конденсационным смолам, Ярославль, 1962, стр. 33.
4. R. A. B r e t t, J. Oil Colour Chem. Ass., 47, 767 (1964).
5. Г. Ф. Филиппычев, М. П. Чагин, Лакокрасочные материалы и их применение, № 6, 7 (1964).
6. J. A. P a r k e r, Пат. США 2884394.
7. М. П. Чагин, Автореф. канд. дисс. ЛТИ им. Ленсовета, 1966.
8. К. П. Беляева и др., Лакокрасочные материалы и их применение, № 3, 26 (1966).
9. R. F. W i l k i n s o n, Offic. Digest, 35, № 457, 129 (1963).
10. J. R. S t e p h e n s, Offic. Digest, 35, № 459, 308 (1963).
11. J. J. H o r w o o d, J. Oil Colour Chem. Ass., 49, № 2, 157 (1965).
12. A. G a m s, G. W i d m e r, W. F i s c h, Helvetica Chem. Acta, 24, p. 2, 302E (1941).
13. Н. А. Гурин и др., Лакокрасочные материалы и их применение, № 1, 16 (1966).
14. Лакокрасочная промышленность и внедрение новых лакокрасочных материалов, вып. 1, ГИПИ-4, 1965, стр. 15.
15. Э. М. Мещерякова, И. И. Бондаревская, Лакокрасочные материалы и их применение, № 1, 85 (1967).
16. L. M. J e d d e n a p a l l i, V. V. G o p a l a k r i s h n a, Makromol, Chem., 32, 112/3, 130 (1959).
17. Г. Ф. Филиппычев, В. И. Кузьмичев, Лакокрасочные материалы и их применение, № 3, 29 (1967).

18. Р. А. Верник и др., Лакокрасочные материалы и их применение, № 5, 85 (1967).
19. А. Я. Дригбергер, Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1948, стр. 106.
20. Л. В. Нипцбергер и др., Лакокрасочные материалы и их применение, № 1, 22 (1968).
21. W. Westrenen, VIII FATIPEC Congress, Verlag Chemie, Weinb, Bergstz., 1965.
22. R. W. Hall, D. J. R. Massly, Англ. пат., 1045715, 1966.
23. A. Strickland, Paint and Varnish Prod., 53, № 12, 61 (1963).
24. W. A. Reise, Farbe u. Lack, 67, 501 (1961).
25. B. M. Letsky, Prod. Finish, 16, № 5, 106 (1963).
26. F. Murri, Ritturee vernici, 40, № 4, 122 (1964).
27. J. Remond, Rev. prod. Chem., 64, 537 (1961).
28. L. Tasker, J. R. Taylor, J. Oil Colour Chem. Ass., 48, № 2, 121 (1965).
29. K. E. Piggett, J. Oil Colour Chem. Ass., 46, 1009 (1963).
30. Г. Ф. Филиппычев, Ю. П. Кваспиков, Лакокрасочные материалы и их применение, № 6, 19 (1966).
31. Ю. П. Кваспиков, Г. Ф. Филиппычев, Лакокрасочные материалы и их применение, № 1, 26 (1968).
32. W. L. Hensley, Paint Manufact., 32, 265 (1962).
33. Англ. пат. 973568, 1964.
34. A. G. North, J. Oil Colour Chem. Ass., 44, № 2, 119 (1961).
35. В. Свржек, Малярные и художественно-декоративные работы, ИЛ, 1964.
36. W. B. Blumenthal, Rubber World, 155, № 4, 56 (1967).
37. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. 2, Изд. АН СССР, 1960.
38. Г. А. Смирнов, В. В. Верховланцев, Лакокрасочные материалы и их применение, № 1, 73 (1968).
39. И. С. Охрименко, Г. А. Смирнов, ЖПХ, 40, 2531 (1967).

ОКРАСКА ВОДНЫМИ СИСТЕМАМИ

При выборе метода нанесения водных красок на изделие приходится учитывать ряд специфических особенностей:

- 1) трудности смачивания металлических подложек водными красками по сравнению с красками, включающими органические растворители;
- 2) повышенную тенденцию к пенообразованию;
- 3) малую летучесть воды;
- 4) низкое значение удельного электросопротивления;
- 5) природу связующего, которая определяет стабильность водной красочной системы в процессе нанесения на изделие.

НАНЕСЕНИЕ ВОДНЫХ КРАСОК В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

В строительстве водные краски наносят наиболее простыми методами: распылением, валиком и кистью. Нанесение красок валиком получило большое распространение благодаря простоте и достаточно высокой производительности. При кроющей способности водно-дисперсионных красок $80-200 \text{ г/м}^2$ (что соответствует толщине невысохшей пленки 100 мк и более) укрывающий слой удается получить за 1—2 раза. Строительные краски растворного типа наносят предпочтительно воздушным распылением, используя пистолеты-распылители с широким соплом.

МЕТОДЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ ОКРАСКИ

Подготовка металлической поверхности под окраску. Водные краски смачивают металлические поверхности хуже, чем краски на органических растворителях, из-за высокого поверхностного натяжения воды ($\sim 73 \text{ дин/см}$, тогда как поверхностное натяжение обычных лаков 30 дин/см и менее). С помощью обычных ПАВ можно снизить поверхностное натяжение воды до $25-30 \text{ дин/см}$, однако включение больших количеств ПАВ в пленку ухудшает ее защитные свойства. К тому же идеально чистые металлические поверхности, совершенно свободные от адсорбированных примесей и окисных пленок, в машиностроении практически не встречаются.

Для оценки сродства покрываемой поверхности к краске предложено [1] пользоваться понятием «критического значения поверхностного натяжения» твердого тела (КЗПН), определяемым как

амое высокое значение поверхностного натяжения жидкости, смазывающей эту поверхность. Применяемая краска должна иметь поверхностное натяжение меньше КЭПН. Ниже приведены значения КЭПН (в *дин/см*) для некоторых поверхностей:

Белая жель	35—45
Фосфатированная сталь	40—45
Пленка алкидной эмали	65
Пленка алкидной грунтовки (типа ГФ-020)	70
Оцинкованная сталь	Более 70
Стекло (очищенное хромовой смесью)	Более 70

При использовании водорастворимых лакокрасочных материалов горячей сушки необходимо тщательно обезжиривать поверхность перед окраской. Метод подготовки поверхности под водорастворимые материалы обезжириванием с помощью щелочных водных составов наиболее экономичен и эффективен, так как при этом используется дешевый обезжиривающий материал и исключаются операции сушки после обезжиривания.

Хорошие результаты по адгезии и коррозионной стойкости могут быть получены после предварительного фосфатирования поверхностей малолегированных сталей или хромирования легких сплавов.

Водорастворимые эмали можно наносить по грунтовочным слоям, полученным из грунтовок, которые содержат органические растворители, но при условии полного высыхания нижнего слоя.

Промышленные водные краски относятся главным образом к системам растворного типа. Для них оказываются пригодными следующие методы нанесения: воздушное и безвоздушное распыление с предварительным подогревом краски или без него; окраска в электрическом поле; окунание и струйный облив; метод «флоу-котинга»; электроосаждение.

Распыление. Методами распыления получают пленки толщиной 50 *мк* и более. При использовании подогретого воздуха или краски толщина пленки может быть уменьшена до 20—30 *мк*. Однако подогрев воздуха или краски выше 40—50° С возможен лишь в том случае, если пленкообразователь не гидролизуеться. Водорастворимые системы наносят распылением при более высокой (в 1,2—1,5 раза) рабочей вязкости, чем красочные составы с органическими растворителями. Это связано с тем, что вода в факеле распыления испаряется значительно медленнее.

При нанесении методами распыления водных эмалей, содержащих бинарный растворитель, возникают те же трудности, что и при нанесении эмалей на основе смешанных органических растворителей. Поскольку органический компонент водоразбавляемой краски более летуч, при большом давлении распыления и значительном удалении распылителя от окрашиваемой поверхности краска будет обедняться активным компонентом растворителя. Тогда на изделие будет попадать уже не раствор, а гель пленкообразователя, включающий агрегаты пигментных частиц. Сформированные из такой системы

пленки будут характеризоваться низкой адгезией, малой прочностью и глянец, высокой проницаемостью и плохой укрывистостью.

Окраска в электрическом поле. Несмотря на низкое значение удельного объемного сопротивления водных красок ($\rho = 10^3 - 10^6 \text{ ом} \cdot \text{см}$) их удается наносить распылением в электрическом поле [2, 3] с помощью вращающейся пневматической распылительной головки специальной конструкции (напряжение на распылителе 80—100 кВ) [4].

Окунание. Технология нанесения водных красок методом окупания не имеет своей специфики, если не считать трудностей, связанных с пенообразованием. Для снижения пенообразования увеличивают ОКП краски и применяют подогрев (если он допустим) или используют различные добавки — антивспениватели (см. стр. 127), например, алифатические углеводороды с температурой кипения 90—105° С в количестве до 1%. Антивспениватели добавляют периодически, так как их эффективность сохраняется только в течение определенного промежутка времени.

Недостатком окраски окунанием является стекание краски с острых кромок изделия. Для предотвращения этого, помимо повышения ОКП, целесообразно вводить дополнительные количества загустителей и структурирующих добавок, придающих краске небольшую тиксотропность.

Струйный облив. Большие преимущества дают водорастворимые системы при нанесении их методом струйного облива. Благодаря медленному испарению воды в течение длительного времени сохраняются постоянство вязкости и размер струи. Для корректировки состава ванны необходимы небольшие добавки воды, для чего используется устройство автоматического контроля и регулирования вязкости.

Рецептуры и основные показатели некоторых водных красок по металлу, наносимых различными методами, приведены в табл. 29.

Электроосаждение. Наибольшие преимущества дает нанесение водных красок специфическим для них методом — электроосаждением *. Хотя этим методом можно напосить на металлические поверхности и неводные краски [5], он дает большие технологические преимущества именно для водных красок.

Этот метод в технологии получения покрытий не нов: еще с 30-х годов им пользовались для получения покрытий и изделий из синтетических и натуральных латексов. Так, в консервной промышленности этот метод применяется для окраски консервных банок щелочной водной эмульсией масляно-смоляного лака.

Широкое распространение в технологии покрытий метод электроосаждения получил лишь сравнительно недавно [6—16], в основном, благодаря разработке новых водных красок растворного типа. Например, на заводах Форда этим методом грунтуют кузова легковых

* Другие названия этого же метода: получение покрытий электрофорезом или электроотложением.

Таблица 29

Типовые рецептуры и основные показатели грунтовок и эмалей на основе водорастворимых смол

Компоненты и показатели	Полуглянцевая черная эмаль для нанесения окунанием	Глянцевая эмаль для нанесения распылением	Грунтовки для нанесения распылением	Полуглянцевая эмаль для нанесения распылением
-------------------------	--	---	-------------------------------------	---

Рецептура (в вес. %)

Барит (диаметр частиц 2 мк)	24,4	—	—	—
Титановые белпла (рутильной модификации)	—	5,5	—	—
Пигмент фталоцианиновый зеленый	—	0,6	—	—
Железный сурик	—	—	15,3	—
Бланфикс	—	22,0	30,5	33,8
Сажа ламповая	2,2	—	—	2,0
Желтый железноокисный пигмент	—	—	—	10,00
Смола М-471 (алкидно-аминная)	39,0	34,0	—	30,40
Смола R-411 (алкидно-фенольная)	—	—	30,4	—
Этиловый спирт	—	3,5	3,2	3,2
Диэтиловый спирт	3,0	—	—	—
Растворитель ВС-5	1,0	—	—	—
Вода	29,5	34,4	20,6	20,6

Характеристика

Плотность, г/см ³	1,29	1,31	1,55	1,54
Содержание сухого вещества при рабочей вязкости, %	60	20	20	20
Режим сушки	30 мин при 140° С	30 мин при 140° С	40 мин при 160° С	40 мин при 160° С

автомобилей. На рис. 44 приведена схема установки для получения покрытий из водных красок на металлических подложках.

Помимо экономических преимуществ (автоматизация процесса, низкая себестоимость единицы окрашенной поверхности и т. д.), этот метод обладает и определенными технологическими достоинствами. Только методом электроосаждения можно получать ровные покрытия на некоторых трудноокрашиваемых изделиях: деталях сложной конфигурации, с малыми отверстиями, решетках и т. д. Покрытие образуется в любой точке поверхности детали, опущенной в ванну, если только деталь очищена от пленки диэлектрика. Поэтому дефекты при электроосаждении определяются главным образом совершенством способа подготовки поверхности под окраску.

Существенное преимущество метода заключается и в возможности регулирования толщины пленки посредством изменения электрических параметров или продолжительности пребывания изделия в ванне.

Под электроосаждением понимается осаждение смолы или краски на электроде, которым является окрашиваемое изделие. Электроосаждением наносят водные краски на основе модифицированных алкидных и акрилатных смол, алкидно-аминных, алкидно-фенольных, акрилатно-аминных композиций, водорастворимых масел и т. д. Как правило, такие пленкообразователи являются карбоксилсодержащими и в водном растворе находятся в виде N-солей. Следовательно, молекула смолы является анионом или полианионом, поэтому окрашиваемая деталь должна быть анодом.

Смолы указанных типов обычно имеют невысокую электрофоретическую подвижность, обусловленную их высоким молекулярным весом и наличием значительных сольватных (гидратных) слоев,

а также низкой степенью ионизации N-солей. Однако при наложении электрического поля происходит поляризация связи карбоксил — азотистое основание, степень ионизации увеличивается в несколько раз, и макромолекулы (или их ассоциаты) приобретают достаточную электрофоретическую подвижность. Пигменты, входящие в состав водных красок, наносимых методом электроосаждения, следует подбирать с учетом знака и величины заряда их поверхности, чтобы пигментные частицы и частицы пленкообразователя имели близкую электрофоретическую подвижность.

При электроосаждении твердых частиц краски на поверхности изделия одновременно протекает несколько процессов.

Рассмотрим электроосаждение на стальном аноде. Под влиянием электрического поля распределенные в жидкости и обладающие отрицательным зарядом частицы будут передвигаться к аноду. Этот процесс, называемый *электрофорезом*, обеспечивает перемещение частиц краски из объема к окрашиваемой поверхности.

Скорость электрофореза v , т. е. скорость перемещения частиц в электрическом поле, может быть выражена уравнением

$$v = \frac{qE}{6\pi\eta R} \quad (57)$$

где R и q — радиус и заряд сферической частицы; E — напряженность поля; η — вязкость.

Таким образом, для соосаждения с одинаковой скоростью частицы пленкообразователя и пигмента должны характеризоваться близкими значениями величины $q'R$.

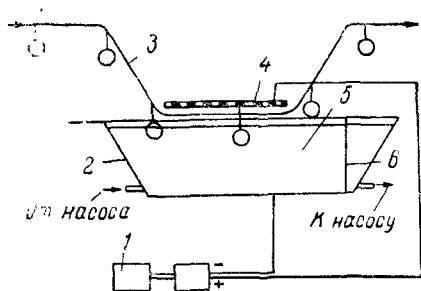
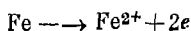


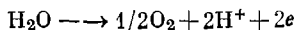
Рис. 44. Схема установки для окраски методом электроосаждения:

1 — генератор постоянного тока; 2 — ванна с краской; 3 — конвейер; 4 — анод; 5 — катод; 6 — перегородка.

Существенным элементом электрофореза является *электрокоагуляция* частиц на электроде (*электроадагуляция*). Электроадагуляцию и образование плотного осадка на аноде связывают с двумя причинами. Первая — образование нерастворимых солей в прианодной области [17]:



Однако, если бы эта причина была единственной, то на нерастворимых анодах (платине, графите) плотные осадки не образовывались бы. Вместе с тем электроосаждением удается получать покрытия и на благородных электродах. Вторая и, по-видимому, наиболее универсальная причина связана с подкислением раствора в прианодной области:



Согласно расчетам Бека [18], значение рН в прианодной области должно быть ~ 2 , в то время как в объеме краски ~ 8 . Молекулы смолы должны терять растворимость в результате резкого понижения степени ионизации при переходе солевой формы в Н-форму. В пользу такого механизма говорит затрудненность электроотложения из сильнощелочных растворов ($\text{pH} > 9$).

Приведенная выше реакция, по сути дела, выражает электролиз воды (анодную реакцию). Сопутствующий электроосаждению краски электролиз является нежелательным, «паразитирующим» процессом, который обычно подавляют подбором режима осаждения.

Частицы, оседающие на поверхности анода первоначально в виде рыхлой и влажной пленки, не утрачивают заряда. Наличие поля вызывает поляризацию осадка, переход противоионов во внешний раствор и, соответственно, перенос во внешний раствор обводняющей осадок жидкости. Это явление, обусловленное полем и имеющее осмотическую природу, носит название *электроосмоса*. Оно вызывает обезвоживание и уплотнение осадка и по физическому смыслу обратно электрофорезу.

Скорость электроосмоса v_E , т. е. скорость переноса жидкости по капиллярам пленки под влиянием внешней разности потенциалов, в первом приближении подчиняется уравнению

$$v_E = \frac{\varepsilon \zeta E}{4\pi\eta} \quad (58)$$

где ε и ζ — диэлектрическая константа жидкости и ζ -потенциал частиц.

Количество жидкости, перемещаемой в единицу времени в результате электроосмоса, может быть оценено из выражения

$$\Delta V = \frac{\varepsilon \zeta E s}{4\pi\eta} = \frac{\varepsilon \zeta I s}{4\pi\eta\lambda} \quad (59)$$

где ΔV — объем перенесенной жидкости; s — суммарное сечение капилляров (пор) пленки; I — сила тока в цепи; λ — электропроводность дисперсионной среды.

Особенностью электроосмотического переноса в осажденной на электроде пленке является постепенное уменьшение величин s и ζ , так что скорость процесса падает по мере понижения обводненности пленки.

Протекание электроосмоса вызывает сжатие осадка и улучшает его сцепление с подложкой. Электроосмотическое давление P можно выразить следующим образом:

$$P = \frac{2\epsilon E l \zeta}{\pi r^2} \quad (60)$$

где r и l — радиус и длина капилляров в пленке.

Анализ этого выражения показывает, что несмотря на понижение ζ -потенциала в процессе обезвоживания электроосмотическое давление возрастает.

При электроосаждении имеется некоторый предел толщины пленки, после достижения которого при данных параметрах процесса частицы уже не осаждаются с заметной скоростью. Поэтому, отрегулировав нужную толщину пленки подбором режима осаждения, можно достигнуть значительного предварительного «высушивания», уплотнения и адгезионного сцепления пленки еще в ванне вследствие электроосмотического вытеснения из нее воды.

Таким образом, при электроосаждении краски электрофорез определяет скорость образования осадка и толщину пленки, а электроосмос — свойства и структуру осадка (обводненность, степень слипания частиц, предварительную адгезионную прочность и т. д.).

Первоначально частицы осаждаются неравномерно, в соответствии с распределением плотности силовых линий (которые концентрируются на кромках изделия). Однако из-за возрастания сопротивления на окрашенных участках покрытие постепенно выравнивается, и равномерное покрытие при достаточном времени осаждения получается на изделиях практически любой конфигурации. Теперь рассмотрим последовательно стадии технологического процесса.

Подготовка поверхности изделия под окраску. Тщательность очистки металлической поверхности от масел и загрязнений перед погружением в ванну для электроосаждения в значительной мере определяет качество покрытия.

При нанесении краски электроосаждением особые требования предъявляются к способу обезжиривания. По некоторым данным, обезжиривание в парах трихлорэтана оказывается недостаточным [19]; лучшие результаты дает щелочное обезжиривание.

Стальные поверхности подвергают обезжириванию, а затем травлению и бондированию, промывают и высушивают (последнее не обязательно). Грунтовки на основе щелочных (рН 7,5—8) водорастворимых алкидных смол достаточно хорошо наносятся на поверхности, обезжиренные до степени, пригодной для нанесения красок из органических растворителей. Присутствие в ванне небольших количеств масел и жировых примесей практически не ослабляет адгезию к ме-

таллу, но может влиять на межслойную адгезию (между грунтом и поверхностной эмалью). Особенно хорошие результаты даст покрытие по пленкам фосфата цинка.

Условия электроосаждения. Концентрация твердого вещества в ванне обусловлена достаточной электрофоретической подвижностью частиц, стабильностью системы и т. д. Как правило, она находится в пределах 8—20%.

Максимальное осаждение наблюдается при концентрации около 10%; возрастание последней сопряжено с повышением вязкости и уменьшением подвижности частиц смолы и пигментов. При соотношении смола : пигмент = 1 : 1 (по весу) хорошие покрытия можно получить и при концентрации до 30%. При низкой концентрации (< 5%) возникает опасность образования неоднородной пленки. Небольшие добавки органических растворителей, снижающих вязкость и мало изменяющих значения ϵ и ζ -потенциала, облегчают перенос частиц и формирование осадка.

Оптимальную концентрацию краски в ванне обычно подбирают эмпирически в зависимости от типа краски, требуемой толщины покрытия и производительности установки.

Естественно, что при составлении рецептуры пигментированных грунтовок и эмалей, наносимых электроосаждением, приходится уделять большое внимание электрокинетическим свойствам всех компонентов краски. Необходимо, чтобы частицы пигментов имели не только одинаковый по знаку заряд с частицами смолы, но и обладали бы близкой подвижностью в электрическом поле. В противном случае соотношение пигмент : связующее в пленке и в ванне будет различаться, что скажется на качестве покрытия и затруднит корректировку состава ванны.

Некоторые пигменты (например, сажа) из водной среды осаждаются лишь в присутствии связующего, которое на них сорбируется, повышая ζ -потенциал. По данным [20], величина ζ -потенциала частиц пигмента (сажи) зависит от природы связующего:

	ζ -потенциал, мв
Сажа, 2,5%-ная водная дисперсия	22
То же, с добавкой малеинизированного льняного масла ($\sim 1 : 1$)	84
То же, с добавкой водорастворимой фенолоформальдегидной смолы ($\sim 1 : 1$)	53
Эмаль ФЛ-149 (фенольно-масляная)	63

Установки по получению покрытий методом электроосаждения работают в одном из двух режимов: при постоянном напряжении на электродах и при постоянной плотности тока.

В первом случае на электроды подают потенциал 30—150 в, а сопротивление краски и конструкцию ванны подбирают таким образом, чтобы обеспечить плотность тока на аноде около $6 \cdot 10^{-4}$ а/см². Постоянная плотность тока сохраняется лишь до сравнительно небольшой толщины пленки (например, при получении пленки из алкидных водорастворимых грунтовок — до толщины ~ 40 мк),

после чего возрастающее сопротивление слоя и поляризация препятствуют дальнейшему осаждению.

При втором способе автоматическим устройством, регулирующим напряжение, поддерживают постоянный ток, причем несколько больший, чем при первом способе — обычно $2 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-3}$ а/см².

В этом случае можно получать более толстые пленки, что следует из выражения (57). Недостатком этого способа, особенно при получении очень толстых пленок, является заметное протекание электролиза и обильное газовыделение (на аноде — кислород, на катоде — водород и аммиак).

На рис. 45 и 46 приведены зависимости толщины осажденной пленки эмали ФЛ-149 от силы тока (при постоянном времени

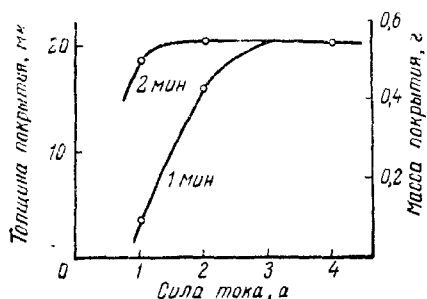


Рис. 45. Зависимость массы и толщины покрытия от силы тока при постоянном напряжении, рН 8,15, концентрации эмали ФЛ-149 18% и различной продолжительности осаждения.

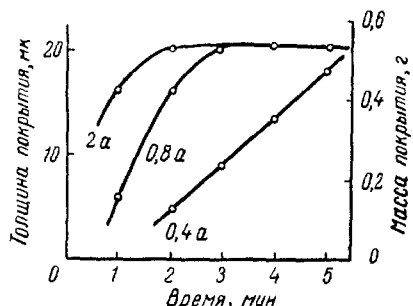


Рис. 46. Зависимость массы и толщины покрытия от продолжительности осаждения при рН 8,15, концентрации эмали ФЛ-149 18% и различной силе тока.

осаждения) и от времени (при постоянной силе тока) [20]. Толщина пленки (20—22 мк) имеет некоторый предел, который определяется зарядом частиц, вязкостью и рН краски, содержанием связующего и пигмента. Данные, приведенные на рис. 45 и 46, получены в режиме постоянной плотности тока, обеспечивающей отсутствие заметного газовыделения. В режиме постоянного напряжения получают покрытия примерно той же толщины [20]. По расчетам, для достижения предельной толщины пленки требуется пропускание 0,66 к/см² электричества.

На некоторых промышленных установках, когда частицы краски имеют малое значение ζ -потенциала, электродный потенциал поддерживают в пределах 150—200 в, т. е. в том интервале напряжения, где происходит значительный электролиз воды. Для удаления неплотно осевшей избыточной части краски (рыхлого поверхностного слоя) перед извлечением изделия из ванны на короткое время меняют полюса электродов.

Сопротивление в ячейке, т. е. суммарное сопротивление пленки и ванны, зависит от ОКП краски. Максимальное сопротивление при

использовании алкидных красок приходится примерно на ОКП 35%. Равномерное осаждение пигмента и пленкообразователя обычно имеет место до значения ОКП $\sim 50\%$, после чего пигмент начинает осаждаться более интенсивно, чем частицы смолы.

С повышением температуры увеличивается подвижность частиц в ванне, а следовательно, и скорость осаждения. Однако регулировать температуру следует таким образом, чтобы не нарушить стабильность и не понизить концентрацию органического основания вследствие испарения.

Способ обработки стальной поверхности перед окраской мало сказывается на скорости электроосаждения: как на чистой, так и на фосфатированной стали осаждение проходит примерно с одинаковой скоростью. Однако природа анода сильно влияет на скорость осаждения и качество покрытия. В частности, на алюминии осаждение проходит хуже, чем на стали, однако алюминиевую поверхность можно «облагородить» обработкой хромовыми солями, что предотвращает образование на поверхности пленки окиси алюминия, имеющей высокое электрическое сопротивление. Очень плохо происходит осаждение на таком электроположительном металле как цинк. В этом случае анодный процесс, связанный с растворением электрода, протекает даже при малых значениях потенциала и плотности тока. Плотные и высококачественные пленки получаются на благородных металлах.

Наилучшие результаты получают при осаждении из красок с минимальным значением pH, обеспечивающим лишь достаточную стабильность краски и электропроводность ванны. В процессе осаждения на катоде выделяется аммиак (или амин), компенсируя разрядку на аноде отрицательно заряженных частиц смолы. Поскольку растворение аммиака в ванне увеличивает pH и затрудняет электроосаждение, вокруг катода устанавливают специальные мембраны, внутри которых концентрация аммиака превышает точку насыщения, так что вновь выделяющиеся его количества легко отводятся в атмосферу. Для поддержания постоянного значения pH можно также использовать катионообменные смолы или удалять избыточное основание путем испарения.

Ванны для осаждения имеют разнообразные конструкции. Катодом служит сам корпус ванны или специально внесенные в нее угольные, стальные (фосфатированные) или другие стержни. Часто ванны снабжают устройствами для перемешивания краски, однако в этом случае плотность тока приходится увеличивать примерно на 25%. Размеры катода на условия осаждения не влияют.

Добавка в ванну смешивающегося с водой органического растворителя (главным образом спиртов) повышает стабильность краски и снижает пенообразование, обусловленное газовыделением на электродах. Поскольку при этом увеличивается сопротивление ванны, приходится несколько повышать потенциал, подаваемый на электроды.

Краски на основе дисперсионных связующих (латексы, эмульсии масел и т. д.) хорошо осаждаются лишь в том случае, когда анод

генерирует при прохождении тока достаточное количество ионов (см. стр. 191).

При использовании смесей пленкообразователей обычно бывает трудно добиться одинаковой скорости осаждения обоих компонентов. Так, краски на основе смеси водорастворимых алкидных и аминоформальдегидных смол (подвижность первой выше) часто дают плохо высыхающие и излишне пластифицированные покрытия.

В табл. 30 приведены рецептуры грунтовок и эмали, используемых для получения покрытий методом электроосаждения [15].

Таблица 30

Рецептура композиций для окраски электроосаждением

Компоненты и показатели	Серая грунтовка	Серая грунтовка	Красная грунтовка	Черная эмаль
Рецептура (в вес. %)				
Алкидная водорастворимая смола Эпок-1760, 55% раствор	50.0	50.0	52.6	87.2
Двуокись титана (рутильной модификации)	24.6	27.3	—	—
Силикохромат свинца	—	—	1.4	—
Красная окись железа	—	—	13.8	—
Барит	—	—	6.9	—
Тальк (20 мк)	—	—	6.9	—
Гранулированная сажа	0.2	0.2	—	2.8
Желтая закись железа	2.6	—	—	—
Голубой фталоцианиновый	0.1	—	—	—
Вода	22.5	22.5	18.4	10.0
Характеристика				
Содержание сухого вещества, %	35.0	55.0	57.9	50.8
Отношение пигмент : связующее	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
pH	6.8	6.8	7.0	7.0
Содержание сухого вещества при нанесении, %	—	—	30	15

Обычно в рецептуру грунтовок, помимо обычных пассивирующих пигментов (типа железистоокисных), обеспечивающих противокоррозионные свойства грунта при эксплуатации, включают небольшие количества высокоэффективных пассивирующих (анодных) пигментов — преимущественно хроматов или силикохроматов свинца (наименее растворимых из известных хроматов). Однако их растворимость при повышении температуры заметно повышается, что обеспечивает пассивацию стальных поверхностей в процессе электроосаждения и в особенности при высокотемпературной сушке. При низкой вязкости красок в ванне возможно оседание пигмента, поэтому особые требования предъявляются к его дисперсности и агрегативной устойчивости.

Таскер и Тэйлор [15] приводят сравнительные данные о свойствах пленок, полученных из водорастворимой смолы методами распыления и электроосаждения:

	Распыление	Электро- осаждение
Напряжение при разрыве, кгс/см ² . .	148	179
Предельное удлинение, %	11	9
Адгезия к стали, кгс/см ²	162	185
Паропроницаемость при 20° С, мг/(см ² · сек · ат)	4,5 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻³
Кислотное число невысушенной пленки	178	191
Содержание железа в пленке, % . . .	0,06	0,26
Содержание NH ₃ , %	2,45	0,58

Условия сушки. После электроосаждения и промывки покрытие подвергают сушке, способ и режим которой определяется природой применяемой краски. Обычно температура сушки водорастворимых красок находится в пределах 120—200° С. При транспортировке окрашенного изделия от ванны промывки к сушильному агрегату вода испаряется незначительно (по сравнению с испарением органических растворителей).

Если покрытие сразу подвергнуть действию высокой температуры, то могут образоваться дефекты из-за непленочного испарения воды. Так, при 140° С вода в пленке кипит, в то время как, например, ксилол и при этой температуре испаряется с поверхности в пленочном режиме. В связи с этим окрашенное изделие перед сушкой нужно предварительно выдерживать при комнатной температуре в течение 20 мин. При повышении температуры продолжительность выдержки можно сократить. На практике для этой цели применяют сушильные камеры с различными температурными зонами [21].

При использовании эмалей с органическими растворителями трудно получать глянцевые покрытия в том случае, когда растворитель достаточно полярен и имеет большую летучесть (ацетон, спирты и т. п.). В процессе испарения растворителя пленка сильно охлаждается, и на ней начинает конденсироваться влага из воздуха, которая частично переходит в фазу пленки. Это нередко ведет к гелеобразованию в поверхностном слое высыхающего покрытия, так что понижается его блеск и снижается скорость удаления растворителя, содержащегося в нижних слоях пленки.

Водные эмали лишены этого недостатка. Даже в том случае, когда вторым компонентом растворителя являются органические жидкости, следует выбирать их среди низколетучих, например гликолевых, эфиров. Эти жидкости улетучиваются из пленки после воды, и даже возможная конденсация паров атмосферной влаги на последней стадии формирования пленки не может привести к выделению полимера из раствора, поскольку остаточные количества органического жидкого компонента обеспечивают однофазность.

Таким образом, правильным подбором водных красочных систем и технологических приемов их нанесения удается получать покрытия

в практически неограниченном интервале защитных свойств и областей применения от декоративных строительных до антикоррозионных промышленных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Fry, E. Bunker, J. Oil Colour Chem. Assoc., 43, 640 (1960).
2. L. Luneberg, A. B. Becker, Prod. Finish., 15, № 2, 83 (1962).
3. А. Л. Шелехина, М. И. Степанова, Лакокрасочные материалы и их применение, № 2, 47 (1967).
4. А. В. Малышкина, М. К. Дубинин, Лакокрасочные материалы и их применение, № 1, 54 (1968).
5. В. П. Барабанов, Н. Н. Овсянников, Лакокрасочные материалы и их применение, № 1, 49 (1966).
6. J. Burden, V. Guy, Trans. Inst. Metal Finish., 40, № 3126, 93 (1963).
7. J. R. Berry, Paint Technol., 27, № 12, 13 (1963).
8. Ind. Finish, 15, № 177, 46 (1963); 16, № 190, 28 (1964).
9. S. R. Finn, C. C. Hell, J. Oil Colour Chem. Assoc., 47, № 3, 219 (1964).
10. H. Hüneke, Industrie — Lack — Betrieb, 32, № 3, 69 (1964).
11. K. Frangen, Farbe u. Lack, 70, № 4, 271 (1964).
12. F. Sträter, K. Wehr, Industrie — Lack — Betrieb, 33, № 3, 69 (1965).
13. S. W. Gloyer, D. P. Hart, R. E. Cutforth, Offic. Digest., 37, № 481, 113 (1965).
14. F. Holzinger, Deutsche Farbe Z, 19, № 10, 361 (1965); 19, № 10, 401 (1965).
15. L. Tasker, J. R. Taylor, Paint Technol., № 10 (1965).
16. F. Holzinger, Paint Technol., 30, № 8, 1966.
17. H. Benninghoff, Ind.—Anzeiger, 86, № 85, 153 (1964).
18. F. Beck, Farbe u. Lack, 72, 218 (1966).
19. C. G. Moore, Metal Finish., 60, № 9, 64 (1962).
20. И. А. Крылова и др., Лакокрасочные материалы и их применение, № 1, 33 (1966).
21. A. G. North, J. Oil Colour Chem. Ass., 44, 119 (1961).

Предисловие редактора	3
Введение	4
Глава I	
Синтетические полимеры как пленкообразователи	9
Природа пленкообразователя и методы получения покрытий	9
Строение и свойства пленкообразующих полимеров	11
Получение пленкообразователей	14
Реакции поликонденсации	14
Реакции полимеризации	18
Технические способы проведения полимеризации	21
Получение и модификация водорастворимых пленкообразователей путем полимераналогичных превращений	28
Структура полимеров и ее влияние на основные свойства покрытий	30
Литература	37
Глава II	
Водные растворы полимеров	38
Строение и структура воды	39
Водные растворы низкомолекулярных электролитов	41
Водные растворы низкомолекулярных неэлектролитов	44
Водорастворимые полимеры	47
Макромолекулы в растворе	51
Основы термодинамики растворов полимеров	59
Особенности процесса пленкообразования из водных растворов полимеров	68
Литература	70
Глава III	
Пленкообразующие водные дисперсии полимеров	72
Основы теории стабильности	73
Стабильность воднодисперсионных красок	80
Механизм пленкообразования из водных дисперсий	83
Принцип подбора компонентов дисперсий	93
Морозостойкость синтетических латексов и воднодисперсионных красок	96
Литература	99
Глава IV	
Пигментированные системы. Реология водных красок	101
Оптические свойства пигментированной пленки	101
Особенности пигментирования водных систем	105
Влияние пигментов на структуру и свойства пленок	109
Реологические свойства водных красок	114
Литература	119
Глава V	
Воднодисперсионные краски	121
Свойства и особенности применения	121
Основные компоненты красок	123
Технологический процесс изготовления воднодисперсионных красок	128

Краски на основе стирол-бутадиеновых латексов	131
Краски на основе некаучукоподобных полимеров	134
Краски на основе поливинилацетата и сополимеров винилацетата	136
Акрилатные краски	140
Краски на основе полиэлектролитных латексов	143
Краски на основе редиспергируемых латексов	144
Краски на основе дисперсий алкидных смол	146
Литература	147

Глава VI

Водорастворимые смолы и краски растворного типа	149
Технология изготовления водорастворимых смол и красок на их основе	151
Алкидные смолы и краски	153
Структура молекулярной цепи и растворимость смол	153
Состав смол на основе дикарбоновых кислот	156
Стабильность водных растворов алкидных смол	157
Тримеллитовые смолы	160
Амино-формальдегидные смолы и формконденсаты	163
Краски на основе амино-формальдегидных смол	168
Феноло-формальдегидные смолы	169
Краски на основе алкидно-фенольных композиций	171
Водорастворимые масла	172
Водорастворимые эпоксиэфир	175
Полимеризационные смолы	177
Акрилатные смолы и краски	178
Виниловые смолы и краски	181
Краски на основе поливинилового спирта	182
Литература	184

Глава VII

Окраска водными системами	186
Нанесение водных красок в строительстве	186
Методы промышленной окраски	186
Литература	198

Владимир Васильевич Верхоланцев

ВОДНЫЕ КРАСКИ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

с. 200

Издательство «Химия», Ленинградское отделение
Невский пр., 28

Редактор А. Е. Пинчук

Технический редактор З. Е. Маркова

Обложка художника Л. А. Яценко

Корректор Л. А. Любович

Сдано в набор 19/VI-68 г.

Подписано к печати 19/IX-68 г.

Бумага типогр. № 2, 60×90/16.

Печ. л. 12,5. Уч.-изд. л. 13,99. М-35799.

Тираж 7000 экз. Цена 70 коп. Заказ 2001

Ленинградская типография № 14 «Красный Печатник»
Главполиграфпрома Комитета по печати
при Совете Министров СССР
Московский пр., 91.