

# Модификация алкидных смол диизоцианатами

к.х.н. А.В. Павлович, В.В. Владенков, В.Н. Изюмский  
 Смоленский лакокрасочный завод;  
 В.И. Ярославский, К. Наке  
 Компания Evonik

*Эффективным методом улучшения эксплуатационных свойств алкидных смол (АС) является их химическая модификация различными соединениями. При этом получаемые продукты приобретают, как правило, новые специальные свойства, что повышает их качество и расширяет области применения. Возможность модификации делает АС одними из наиболее востребованных пленкообразователей для лакокрасочной промышленности как в нашей стране, так и за рубежом.*

Химическую модификацию АС в процессе синтеза осуществляют двумя различными способами [1, 2]:

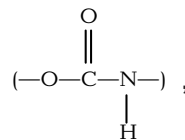
- введением сомономеров различных видов;
- взаимодействием реакционноспособных групп АС (гидроксильных, карбоксильных, двойных связей жирнокислотных остатков) с модифицирующими соединениями.

При реализации второго способа наиболее распространенными модифицирующими агентами АС являются:

- стирол и его производные ( $\alpha$ -метилстирол, винилтолуолы);
- акриловые мономеры (метилметакрилат, бутилакрилат и др.);
- кремнийорганические соединения;
- эпоксидные смолы;
- полиамиды;
- алколяты алюминия и др.

Особая роль при этом виде модификации АС отводится диизоцианатам. По совокупности улучшаемых ими эксплуатационных свойств алкидных пленкообразователей диизоцианаты являются наиболее эффективными модификаторами. При их взаимодействии с гидроксилсодер-

жащими АС в составе последних появляются уретановые связи



обуславливающие значительные изменения физико-химических характеристик конечных продуктов.

Известно [3, 4], что традиционные полиуретановые ЛКМ образуют покрытия, отличающиеся высокой износостойкостью, эластичностью, твердостью, механической прочностью, атмосферо-, водо- и бензостойкостью, стабильностью декоративных свойств. Полиуретановые покрытия обладают хорошими электроизоляционными свойствами, стойкостью к перепаду температур и высокой адгезией к самым разнообразным материалам — черным и цветным металлам, древесине, коже, пластмассам, штукатурке и бетону. Поэтому при модификации жирных АС диизоцианатами к таким положительным свойствам этих алкидов, как растворимость в уайт-спирите, хорошая совместимость с различными компонентами ЛКМ, стабильность при хранении, хорошее смачивание пигментов, добавляются новые качества пленкообразователей и покрытий на их основе:

- ускоренное отверждение;
- высокая твердость;
- лучшая эластичность;
- более высокая износостойкость.

Повышается также стойкость покрытий к действию воды и химических реагентов, особенно щелочей [5—8]. Это делает алкидноуретановые смолы (АУС) одними из наиболее перспективных алкидных материалов. Широкому распространению АУС в лакокрасочной промышленности способствуют также следующие факторы:

- доступность исходного сырья;
- более низкая стоимость по сравнению с другими типами полиуретанов;
- относительная простота изготовления;
- удобство работы с ними (однокомпонентность, нетоксичность, легкость пигментирования и др.).

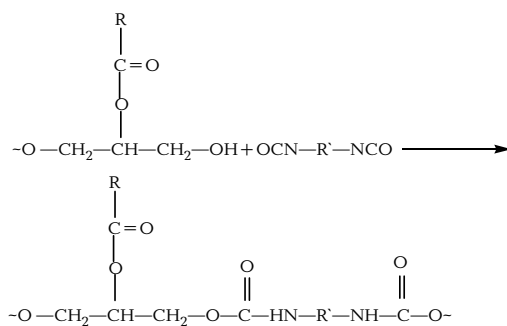
АУС применяют для изготовления разнообразных ЛКМ, используемых для отделки различных поверхностей (металлических, деревянных, бетонных, оштукатуренных) и обеспечивающих получение покрытий с хорошими декоративными свойствами и длительным сроком службы при эксплуатации в атмосферных ус-

ловиях и внутри помещений. Эти ЛКМ применяют во многих отраслях промышленности для окрашивания деревянных изделий, сельскохозяйственной, автомобильной и дорожной техники, технологического оборудования, железнодорожного транспорта, стальных конструкций различного назначения и др., где требуются хорошие защитные свойства и быстрое высыхание покрытий [9—14]. Большое распространение АУС получили также при производстве типографских красок [8, 15].

Рассмотрим некоторые особенности модификации АС диизоцианатами. В качестве исходного сырья для получения АУС используют, как правило, жирные гидроксилсодержащие АС, с одной стороны, и ароматические или алифатические диизоцианаты — с другой. К числу наиболее распространенных диизоцианатов, выпускаемых в настоящее время промышленностью, относятся 2,4- и 2,6-толуилеандиизоцианаты, 4,4'-дифенилметандиизоцианат, 1,6-гексаметилендиизоцианат, изофорондиизоцианат, 4,4'-дициклогексилметандиизоцианат.

Кроме указанных, известны и другие диизоцианаты [5], однако они пока еще не приобрели широкого промышленного значения. Два первых из перечисленных выше диизоцианатов относятся к ароматическим, остальные — к алифатическим и циклоалифатическим.

АУС синтезируют в две стадии. Вначале любым из известных способов синтезируют низкомолекулярные АС с высоким содержанием гидроксильных групп, для чего в рецептуре жирного алкида уменьшают количество фталевого ангидрида. На второй стадии проводят взаимодействие образовавшейся гидроксилсодержащей смолы с диизоцианатом. Процесс осуществляют при небольшом избытке гидроксильных групп. При этом протекает реакция образования полиуретана по следующей принципиальной схеме:



Таким образом, в структуру молекул АУС входят как сложноэфирные, так и уретановые группы. Меняя состав гидроксилсодержащего олигомера и тип используемого диизоцианата, а также соотношение исходных реагентов при синтезе уралкидов, можно получить множество разнообразных конечных продуктов, имеющих различное химическое строение и свойства. В общем виде эти материалы можно также рассматривать как АС, в которых определенная часть двухосновной кислоты замещена на диизоцианат. В том случае, если двухосновная кислота полностью заменена диизоцианатом, образуются так называемые уретановые масла [16, 17]. Однако этот вид полиуретановых пленкообразователей в настоящей статье не рассматривается.

Реакция уретанизации АС протекает относительно легко при повышенной температуре (80—120 °С) и в присутствии различных катализаторов (органические соли олова и других тяжелых металлов, например дибутилдиурат олова, октоат цинка, третичные амины и др.). Обычно эту реакцию проводят в среде растворителей и токе инертного газа. Изоцианатные группы взаимодействуют с гидроксильными группами АС с получением уретановых связей, но в отличие от образования сложноэфирных групп при синтезе алкида реакция уретанизации не сопровождается выделением низкомолекулярного побочного продукта (воды). Однако даже в присутствии катализаторов, как правило, не удается

осуществить количественное завершение реакции получения уралкида. В образовавшемся продукте обычно присутствует некоторое остаточное количество свободных изоцианатных групп (при синтезе следует доводить массовое содержание последних до менее 0,1 %). Их наличие крайне нежелательно прежде всего из-за высокой токсичности свободных изоцианатов. Кроме того, за счет протекания побочных реакций, приводящих к различным превращениям реакционноспособных NCO-групп, значительно снижается стабильность уралкидных материалов при хранении [7]. В этой связи небольшие остаточные количества изоцианатных групп удаляют (нейтрализуют) введением в реакционную массу в конце синтеза соединений, имеющих более высокую реакционную способность по отношению к диизоцианату, чем гидроксилсодержащие АС. Таковыми являются одноатомные спирты, первичные и вторичные амины, а также вода.

Реакция остаточных NCO-групп с указанными соединениями используется, кроме того, для специальной модификации АУС с целью введения в их молекулы дополнительных функциональных групп: уретановых, карбамидных, биуретовых и др. [18]. Такая модификация позволяет значительно улучшить важнейшие эксплуатационные свойства ЛКМ на основе алкидно-уретановых пленкообразователей. Так, применение в составе декоративных лаков смолы, модифицированной вторичными аминами, с молекулярной массой 2500—3300 и массовым содержанием уретановых и карбамидных групп, соответственно, 8,5—10,5 и 0,5—1,5 % дает возможность повысить блеск покрытий [19]. В свою очередь применение в лаковой композиции АУС такой же модификации, но с молекулярной массой 2800—3000 и массовым содержанием уретановых и карбамидных групп, соответственно, 9,3—9,8 и

Таблица 1

Физико-химические свойства диизоцианатов компании Evonik

Показатель	Значение для диизоцианата	
	Vestanat IPDI	Vestanat H <sub>12</sub> MDI
Массовое содержание, %:		
- NCO- групп	37,5–37,8	31,8–32,0
- основного вещества	> 99,5	> 99,5
Содержание общего хлора, млн. д.	< 400	≤ 10
Динамическая вязкость, мПа·с	13–15	-
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	1,058–1,064	≈ 1,070 (23 °С)
Показатель преломления n <sub>D</sub> <sup>25</sup>	1,483	1,496
Температура, °С:		
- замерзания	- 60	-
- вспышки	155	200
- воспламенения	430	-

0,5–0,8 % улучшает водо- и кислотостойкость покрытий [20]. Защитный лаковый состав на основе уралкидной смолы, модифицированной вторичным алифатическим амином, первичным спиртом и водой, с молекулярной массой 6900–12600 (массовое содержание уретановых, карбамидных и биуретовых групп составляет 11,2–12,2; 0,40–0,81 и 0,37–0,79 % соответственно) обеспечивает получение покрытий с хорошими цветовыми характеристиками, высокой объемной микротвердостью, износостойкостью и прочностными свойствами, способных отверждаться с высокими скоростями при температуре (20±2) °С [21].

При синтезе гидроксилсодержащей АС с использованием растительного масла по глицеридному методу следует избегать применения на стадии алкоголиза катализаторов, которые могут в дальнейшем (на втором этапе процесса получения АС) ускорять побочные реакции изоцианатных групп (например, олигомеризацию, образование аллофана и др.) [16, 22]. По этой же причине для получения АС следует применять осушенные АС с минимальным содержанием карбоксильных групп. Эти группы и вода вызывают неконтролируемое расходование изоцианатных групп на протекание побочных реакций, что нарушает заданное соотношение между гидроксильными и изоцианатными группами. Кроме того, выделяющийся при взаимодействии ди-изоцианатов с водой диоксид углерода приводит к образованию пузырей

в пленках полученных уралкидов [18].

Из отмеченных выше промышленных диизоцианатов наиболее широкое практическое применение для синтеза АС имеют ароматический толуилендиизоцианат (ТДИ) и циклоалифатический изофорондиизоцианат (ИФДИ). Первый из этих продуктов наиболее распространен и выпускается промышленностью в больших объемах в виде индивидуального 2,4-изомера или смеси 2,4- и 2,6-изомеров с различным их соотношением (80:20, 65:35 и др.). Наиболее известными производителями ТДИ являются компании Bayer MaterialScience, BASF, Rhodia, Lyondell, Dow Chemical Company. ИФДИ выпускают фирмы Bayer MaterialScience, Evonik и другие в более ограниченных масштабах. На российском рынке сырья для лакокрасочных материалов ИФДИ под торговой маркой Vestanat IPDI особенно широко представлен компанией Evonik. Кроме того, эта фирма производит и реализует в России под торговой маркой Vestanat H<sub>12</sub>MDI и другой вид циклоалифатического диизоцианата — 4,4'-дициклогексилметандиизоцианат (ДЦГМДИ). Следует отметить, что специалисты компании Evonik оказывают своим клиентам всестороннюю практическую помощь (информационную, методическую, консультационную) в работе с указанными диизоцианатами, а также консультируют по вопросам синтеза различных пленкообразователей с участием этих реагентов. В табл. 1 приведены основные физико-химические свой-

ства диизоцианатов, выпускаемых компанией Evonik.

На практике при получении АС толуилендиизоцианат используют чаще его циклоалифатических аналогов благодаря более высокой реакционной способности и низкой стоимости. Однако существенным недостатком уралкидных покрытий на основе этого ароматического модификатора является их относительно невысокая атмосферостойкость, которая проявляется в мелении и пожелтении покрытий под действием УФ-излучения. Последний недостаток обусловлен следующими факторами [7, 16, 23]:

- окислением в молекулах АС данного типа концевых аминогрупп, образующихся за счет реакции изоцианата с водой;
- образованием хромофорных групп после разрыва карбаматных связей;
- высокой реакционной способностью неустойчивого водородного атома в карбаматной связи.

ИФДИ и ДЦГМДИ выгодно отличаются от ТДИ, так как придают алкидно-уретановым покрытиям хорошие декоративные свойства, а также более высокую светостойкость и длительную атмосферостойкость в различных климатических условиях. Повышение светостойкости пленок в этом случае объясняется главным образом отсутствием адсорбции ими УФ-излучения с длиной волны 300–400 мкм [23].

Смоленский лакокрасочный завод выпускает широкий ассортимент алкидных и модифицированных АС [24], которые используются для собственных нужд и поставляются другим потребителям. С появлением на российском рынке новых видов современной зарубежной лакокрасочной продукции (алкидные эмали, грунтовки, составы для защиты древесины и др.) требования к качеству отечественных пленкообразователей постоянно повышаются. Этому способствует и наличие в России пред-

Таблица 2

Физико-химические свойства алкидно-уретановых смол Смоленского ЛКЗ

АУС (предварительное обозначение)	Цвет по йодометрической шкале, мг J <sub>2</sub> /100 см <sup>2</sup> , не более	Условная вязкость по ВЗ-4 при (20±0,5) °С, с	Массовая доля нелетучих веществ, %	Кислотное число, мг КОН/г, не более	Время высыхания до степени 3 при (20±0,5) °С, ч, не более	Твердость пленки по ТМЛ (А), отн. ед., не менее
Славен АУ-0121	20	110—230	47—51	4	4	0,30
Славен АУ-0122	20	140—250	52—56	4	4	0,35
Славен АУ-0123	20	130—240	51—55	4	4	0,30
Славен АУ-0124	20	120—250	50—54	4	4	0,35

Модифицирована ИФДИ, \*\* модифицирована ДЦГМДИ.

ставительств ведущих зарубежных компаний по производству АС, в частности DSM NeoResins, Spolchemie, Synthopol Chemie, Worlee, Biolar и других, которые предлагают предприятиям отрасли широкий ассортимент высококачественных полуфабрикатных лаков. В сложившихся условиях на Смоленском ЛКЗ постоянно разрабатывают новые виды АС и улучшают качество выпускаемых материалов. Так, одним из путей усовершенствования АУС (особенно в плане повышения их свето- и атмосферостойкости) и создания новых современных пленкообразователей является использование циклоалифатических диизоцианатов. В этой связи специалистами Смоленского ЛКЗ совместно с представителями фирмы Evonik были разработаны новые виды АУС с применением ИФДИ и ДЦГМДИ и выпущены опытные партии данных продуктов. Эти ЛКМ изготавливали на имеющейся на предприятии универсальной опытно-промышленной установке (ОПУ), предназначенной для получения новых видов поликонденсационных смол [25]. Исходные гидроксилсодержащие АС синтезировали как на основе жирных кислот таллового масла, так и растительных масел (подсолнечного, соевого). Уретанизацию алкидов проводили при температуре не более 90 °С в присутствии катализатора до минимального остаточного массового содержания NCO-групп (< 0,05 %), которые затем нейтрализовали бутанолом. Физико-химические свойства некоторых видов

полученных АУС представлены в табл. 2.

В настоящее время все синтезированные АУС проходят всесторонние испытания в ведущих российских и зарубежных научно-технических центрах, включая лабораторию компании Evonik. Получены первые положительные заключения о высокой светостойкости покрытий на основе новых АУС. Кроме того, на предприятии проводятся работы по созданию пигментированных ЛКМ, содержащих новые пленкообразователи.

Таким образом, одним из реальных и доступных путей эффективной модификации АС с целью улучшения их важнейших эксплуатационных свойств и расширения областей применения является их взаимодействие с циклоалифатическими диизоцианатами, в частности с ИФДИ и ДЦГМДИ, выпускаемыми компанией Evonik. Эта модификация позволяет прежде всего существенно улучшить свето- и атмосферостойкость покрытий на основе получаемых пленкообразователей и обеспечить таким образом привлекательность алкидных ЛКМ для более широкого круга потребителей как по комплексу свойств, так и по соотношению цена/качество.

#### Литература

1. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М.: Сов. энциклопедия, 1972. С. 87—89.
2. Химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Сов. энциклопедия, 1998. С. 75—85.
3. Брок Т., Гроткляу М., Мишке П. Евро-

- пейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2007. 548 с.
4. Стойе Д., Фрейтаг В. Краски, покрытия и растворители. СПб.: Профессия, 2007. 528 с.
  5. Майер-Вестус У. Полиуретаны. Покрытия, клеи и герметики. М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2009. 400 с.
  6. Пот У. Полиэфирные и алкидные смолы. М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2009. 232 с.
  7. Пронина И.А., Гвоздева Ф.Н. ЛКМ. 1974. № 1. С. 78—81.
  8. Пронина И.А., Гвоздева Ф.Н. ЛКМ. 1974. № 2. С. 84—87.
  9. Яхонтова В.И. Лакокрасочные материалы на основе модифицированных алкидных смол. Обзор. инф. Сер. «Лакокрасоч. пром-сть». М.: НИИТЭХИМ, 1988. 48 с.
  10. Пат. 2346967 RU.
  11. Пат. 2374283 RU.
  12. Пат. 2351625 RU.
  13. Заявка 2007143661 RU.
  14. Заявка 2008126129 RU.
  15. Пат. 2066683 RU.
  16. Соломон Д.Г. Химия органических пленкообразователей. М.: Химия, 1971. 320 с.
  17. Guner F.S., Yagsi Y., Erciyas A.T. Progr. polym. sci. 2006. V. 31. № 7. P. 633—670.
  18. Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г., Кочнова З.А. Химия и технология пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1981. 448 с.
  19. Пат. 2017779 RU.
  20. Пат. 2017780 RU.
  21. Пат. 2298573 RU.
  22. Шмитц Й., Мундиток Х., Борисов А. и др. ЛКМ. 2006. № 8. С. 3—6.
  23. Гольдберг М.М. Материалы для лакокрасочных покрытий. М.: Химия, 1972. 344 с.
  24. Павлович А.В., Изюмский В.Н., Владенков В.В. ЛКМ. 2008. № 6. С. 35—37.
  25. Павлович А.В., Марченков Д.В. Лакокрасоч. пром-сть. 2007. № 8. С. 20—22.