

u/99

7000 STUTTGART 1,  
POSTFACH 506 - HOLZGARTENSTRASSE 16  
HAUPTINGANG: MAX-KADE-WEG  
RUF 2 07 31 - FERNSCHREIBER 07 - 22450

Raskin, Ja.L., Maslennikova, N.L.,  
Ratner, M.I., Jakubovič, S.V.:

UNTERSUCHUNG DER INNENSPANNUNGEN UND ADHÄSION  
VON POLYESTERAKRYLATEN

Lakokrasočnoyje materialy i ich primenenije. Moskva,  
1968, S. 43-46.

[Russ.: Issledovanije vnutrennich naprjaženij i adgezii  
poliefirakrilatov]

(43) In einer Reihe von Arbeiten [1,2] wird auf die Zweckmäßigkeit der Verwendung gemischter Ester der Akrylatenreihe (Polyesterakrylate) als Filmbildner in Lacken und Farben hingewiesen. Polyesterakrylate (PEA) sind eine neue Klasse polymerisationsfähiger Oligomere, deren Synthese zum ersten Mal in der UdSSR gelang [3]. Es existieren Daten über Untersuchungen von einigen physikalisch-chemischen und physikalisch-mechanischen Eigenschaften der PEA im Block [4] und in Lackfilmen [1,2]. Wir haben jedoch keine Kenntnis von den wichtigsten Kennwerten eines Lack- und Farbanstrichs: der Adhäsionsfestigkeit und den Innenspannungen.

Im vorliegenden Artikel werden die Innenspannungen behandelt, die in PEA-Filmen auf Metallunterlagen auftreten, wie auch die Kohäsionskraft dieser Filme mit der Unterlage. Es wurden folgende PEA untersucht:

- Ester mit zwei Methakrylgruppen: MDF-1, MDF-2 - Dimethakrylatpoly(Diäthylenglykol)phtalate mit dem Kondensationskoeff-

fizienten  $K=1$  oder entsprechend 2 und MGF-9 - Dimethakrylat(Bis-triäthylenglykol)phtalat;

- Ester mit vier Methakrylgruppen: TMGF-11 - Tetramethakrylat(Bisglyzerin)phtalat;

- Ester mit sechs Methakrylgruppen: 7-1 - Hexamethakrylat (Bis-Pentaerythrit)adipinat und 7-3 - Hexamethakrylat(Tri-Pentaerythrit)diphtalat;

- Ester mit acht Methakrylgruppen: 7-20 - Oktamethakrylat (Tri-Pentaerythrit)diadipinat und 7-23 - Oktamethakrylat(Tri-Pentaerythrit)diphtalat.

Von den angeführten PEA sind nur vier Industrieprodukte: MDF-2, MGF-9, 7-20 und TMGF-11. Die restlichen PEA, über die wir verfügten, waren Laborproben oder wurden in Versuchsanlagen synthetisiert.

#### Untersuchungsmethodik und Bedingungen des Anstrichhärtens.

Die Innenspannungen  $\sigma_B$  wurden im Konsolenverfahren [6,7] untersucht, als Unterlagen wurden Platten aus nichtrostendem Stahl der Marke Ch18N9T verwendet.

Die Adhäsionsfestigkeit wurde durch Abblättern der Unterlage, der Folie, von dem auf ihr gebildeten Lackfilm, der durch ein Glasgewebe bewehrt wurde, bestimmt [5].

Die PEA-Anstriche wurden in Gegenwart eines Oxydations-Reduktionssystems gehärtet: Kobaltlinoleat - Cumolhydroperoxyd. Das Linoleat wurde als Lösung in Toluol in einer Menge von 0,1 % vom PEA-Gewicht (in Berechnung auf metallisches Kobalt) eingeführt. Das Cumolhydroperoxyd betrug 1,0 % vom PEA-Gewicht in Umrechnung in aktives Hydroperoxyd. Alle Anstriche wurden bei 120° C 50 Min. lang bei normalem Luftdruck gehärtet. Ausnahmen bildeten MDF-1, MDF-2, MGF-9, die in einem Vakuum-Thermostat bei einem Restdruck von 15-20 mm Quecksilbersäule gehärtet wurden. Außerdem wurde in diese PEA ein Agens zugegeben, das das Abfüllen verbesserte (AUR)<sup>1)</sup>, in einer Menge<sup>2)</sup> von 0,96 % des PEA-Gewichts (unter Berücksichtigung der 20%-igen AUR-Lösung). Das AUR ist ein Gemisch aus Polyaminharz PO-200 und der Silikonflüssigkeit F-33 (Butoxysilikon) im Verhältnis 4:1 (Gew. Teil) als

1) Abüllverbesserungsagens - Anm.d.Übers.

2) Versuche zeigten, daß das AUR keinen Einfluß auf den  $\sigma_B$ -Wert aufwies.

20°/o-ige Lösung in Toluol. Die Besonderheiten des Härtens dieser PEA erklären sich dadurch, daß sie beim Trocknen an der Luft klebrige Filme bilden, und ohne AUR-Zugabe beobachtet man in ihnen eine große Anzahl an Krater ("Pockennarben").

Beim Härten mehrschichtiger Anstriche wurde jede Schicht gesondert gehärtet.

Untersuchung der  $\sigma_B$  in den Filmen nichtmodifizierter PEA.

Folgende sind die  $\sigma_B$ -Werte der verschiedenen PEA (Einschichtanstriche mit einer Dicke von 70 mk) (kg/cm<sup>2</sup>):

MDF-1	36,6	7-1	122,0
MDF-2	19,2	7-3	148,0
MGF-9	16,5	7-20	73,3
TMGF-11	142,0	7-23	98,0

In den PEA-Filmen entstehen die  $\sigma_B$  unter dem Einfluß der Volumenkontraktion und der Veränderung des Elastizitätsmoduls bei der Polymerisation. Ihr Wert hängt auch von der Biegsamkeit und chemischen Beschaffenheit der oligomeren Ketten der ursprünglichen PEA ab. Man stellt fest, daß der Polymerisationsverlauf der PEA eine solche dreidimensionale Gefügestruktur bedingt, bei der das oligomere Molekül als einzelne Struktureinheit in sie eingeht. Dies ist dadurch gewährleistet, daß die Grundeigenschaften der Oligomere auf polymere Produkte übergehen. Bei gleicher Länge der Oligomerenketten haben diejenigen die größere Fähigkeit, feste dreidimensionale Strukturen zu bilden, bei denen die Funktionalität größer ist und die auch eine günstigere Verteilung der Funktionsgruppen im Raum aufweisen. Bei gleicher Funktionalität hängen die Eigenschaften der Polymere von der Kettenlänge ab, wobei eine Vergrößerung der Kette die Härte vermindert.

(44) Unter den PEA mit zwei endständigen Methakrylgruppen (MDF-1, MDF-2, MGF-9) mit einer Vergrößerung des Abstandes zwischen ihnen (Vergrößerung der Kettenlänge) nehmen die  $\sigma_B$  ab. Dies ist durch den Unterschied in der Kontraktion bei der Polymerisation bedingt, wie auch durch eine Härtezunahme der Polymerfilme, welche wiederum mit einer Verminderung der Packungsdichte der Makromoleküle im Polymernetz verbunden ist; MDF-2 und MGF-9 unterscheiden sich voneinander durch ihre chemische Zusammensetzung, aber der Abstand zwischen den reaktionsfähigen Gruppen ist fast identisch, weshalb sich auch die  $\sigma_B$  in den Polymerfilmen dieser PEA ähnlich sind.

Unter den Polyesterakrylaten mit sechs Methakrylgruppen (7-1 und 7-2 in gleichem Alkohol und verschiedenen Säuren), die an den Enden der Oligomerenketten reaktionsfähige Gruppen enthalten, hängen die  $\sigma_B$  vom Säureradikal ab, das die Länge der Oligomerenkette bestimmt. Dieselbe Situation ist auch für die PEA mit acht Methakrylgruppen (7-20 und 7-23) charakteristisch. Bei den PEA, die gleiche zweibasische Säuren enthalten (7-1, 7-20 und 7-3, 7-23), erhöht sich mit Vergrößerung der Länge der Oligomerenkette die Molekularfunktionalität, es tauchen reaktionsfähige Seitengruppen auf, was das Polymerisationsvermögen noch anhebt. Räumliche Faktoren können jedoch die Bildung eines harten Films erschweren. Es läßt sich feststellen [10], daß durch eine Steigerung der Funktionalität bei den PEA bei Polymerisation der Verwendungsgrad der Doppelbindung abnimmt. Damit ist eine Abnahme der Volumenkontraktion verbunden, und folglich auch eine Abnahme der  $\sigma_B$  in den Polymerfilmen 7-20 verglichen mit 7-1 (auf Adipinsäure) und 7-23 verglichen mit 7-3 (auf Phtalsäure). So hängen die  $\sigma_B$  in Polymerfilmen dieser PEA von der Länge der Oligomerenkette ab.

Für die PEA mit vier und sechs endständigen Methakrylgruppen - TMGF-11 und 7-3 ist die gleiche Länge der Oligomerenketten charakteristisch, aber bei der Polymerisation bedingt das Vorhandensein räumlicher Faktoren einen geringeren Verwendungsgrad der Doppelbindungen bei 7-3 als bei TMGF-11. Deshalb werden bei einem Polymerprodukt die 7-3-Volumenkontraktionen weniger als man eigentlich erwarten müßte. Aus diesem Grund sind auch die  $\sigma_B$  in den Polymerfilmen von TMGF-11 und 7-3 identisch.

Wenn man die  $\sigma_B$ -Werte in den Filmen vergleicht, kann man mit Vergrößerung der Methakrylgruppen von zwei auf sechs eine  $\sigma_B$ -Zunahme beobachten, und deshalb auch eine Abnahme bei den PEA mit acht Gruppen, was sich durch die chemische Struktur der ursprünglichen Oligomere, ihre Reaktionsfähigkeit und ihr Vermögen, harte Polymerstrukturen zu bilden, erklären läßt.

Es wurde untersucht, welchen Einfluß die Schichtdicke des Anstrichs (Abb. 1) und die Anzahl der aufgetragenen Anstriche auf den  $\sigma_B$ -Wert in 7-20-, MDF-2- und MGF-9-Filmen hat. Der  $\sigma_B$ -Wert in den 7-20-Filmen hängt nicht von der Dicke und der Anzahl an aufgetragenen Schichten ab, aber in den MDF-2- und MGF-9-Filmen nimmt er mit einer Steigerung der Dicke und einer Zunahme der Anzahl an aufgetragenen Schichten ab. Das läßt sich durch das unter-

schiedliche Verhalten der ursprünglichen Oligomere bei der Polymerisation erklären: die Volumenkontraktionen bleiben für 7-20 unveränderlich und nehmen bei MDF-2 und MGF-9 ab. Für die letzteren ist auch die  $\sigma_B$ -Relaxation unter Temperatureinfluß von großer Bedeutung.

Der Einfluß modifizierender Zusätze auf den  $\sigma_B$ -Wert. In Betracht dessen, daß in der Industrie bei der Produktion von PEA-Emailen in weitem Umfang die Polyester 7-20 und MGF-9 verwendet werden, wurden sie in Kombination mit sich und verschiedenen modifizierenden Zusätzen untersucht. Im Falle der Modifikation von PEA 7-20 mit Alkydharz Nr 188 (auf Sojaöl) nahmen die  $\sigma_B$  beinahe linear mit Zunahme der Zuschlagsmenge ab (Abb. 2), wobei bei einer Zugabe von 0,6-0,7 Gew. Teil von Harz die  $\sigma_B$  relativ gering waren. Folglich weist Alkydharz eine Erweichungswirkung auf die PEA auf. Die Alkydharzmoleküle dringen wie Keile zwischen die einzelnen Struktureinheiten ein, die die Moleküle des Oligomers bilden. Mit einer Steigerung des Harzgehalts nimmt die Biegsamkeit des dreidimensionalen Films zu und seine Festigkeit [2], Härte, Volumenkontraktionen und folglich auch die  $\sigma_B$  ab.

Bekanntlich [2] vereinigen sich die meisten Weichmacher schlecht mit den PEA und schwitzen aus den Anstrichen aus. Trotzdem war es von Interesse, den Einfluß eines  $\neq$  von Dibutylphtalat (DBF) auf den  $\sigma_B$ -Wert in den Filmen harter PEA zu untersuchen. Die Versuche zeigten, daß DBF eine gewisse Erweichungswirkung auf PEA 7-20 aufweist, infolgedessen der  $\sigma_B$ -Wert abnimmt. Es macht sich eine etwas größere  $\sigma_B$ -Abnahme bei geringen Weichmacherzusätzen (0,02 - 0,10 %) bemerkbar, folglich ist es im gegebenen Fall möglich, daß eine Strukturereicherung von Polyester stattfindet, welche analog zur Wirkung eines nichtverträglichen Weichmachers (Sowol) in Nitrozellulose- und Perchloräthylen-Anstrichen ist [11].

In der Tabelle sind die Werte der Innenspannungen verschiedener Kompositionen von MGF-9 und 7-20 mit dem Harz Nr 188, mit Kolloxylin der Marke VNVA<sup>3)</sup> und mit DBF aufgezeigt.

(Tabelle)

(45) Die Komposition MGF-9+7-20 hat im Gewichtsverhältnis 1:0,5 oder 3,78:1,0 molal beinahe denselben  $\sigma_B$ -Wert wie das nichtmodifizierte 7-20. Dies ist durch eine ausreichend große Verdichtung

3) Behördliche Norm Vinylazetylen - Anm.d.Übers.

der Makromoleküle in einem Polymerprodukt bei der gegebenen Wechselwirkung der PEA bedingt. Das Polymer ist ein dreidimensionales Produkt, das aus den Elementarblöcken MGF-9 und 7-20 gebildet wird, die als Folge der Reaktion auf die Mischpolymerisation nach den Doppelbindungen der polymerisierten Aktivgruppen fest miteinander verbunden sind.

Wenn man nach der Struktur der PEA urteilt (Kettenlänge, Anzahl der reaktionsfähigen Gruppen, ihre Verteilung u.a.), ist MGF-9 für die Bildung weicher Polyesterblöcke förderlich, 7-20 aber für harte. Die gegebene Wechselwirkung von MGF-9 und 7-20 hilft uns, harte dreidimensionale Filme zu bilden, ein weichmachender Einfluß von MGF-9 wird nicht beobachtet.

Wenn man in die Komposition 3 das Harz Nr 188 gibt, nehmen die  $\sigma_B$  um das 3-4fache ab, d.h. in dem Fall, wenn der Komposition 2 Harz zugesetzt wird (siehe Abb. 2), obwohl die  $\sigma_B$  bei Nr 2 und 3 gleich sind. Wenn man dann in die Komposition 4 Kolloxylin und DBF gibt, ruft dies eine entsprechende Zunahme und Abnahme der  $\sigma_B$  in den Filmen hervor, was völlig gesetzmäßig ist [7,12].

Um die  $\sigma_B$  in pigmentierten MGF-9- und 7-20-Filmen zu untersuchen, wurden Ruß (speziell Uchtinischer), Titandioxyd in Rutilmodifikation, Zinkoxyd, Bleichromgelb verwendet. Die Pigmente wurden in die PEA in Form von trockengewalzten Pasten eingegeben.

Die Versuchsdaten zeigen, daß bei der Pigmentierung von zwei PEA mit Ruß und Titandioxyd eine Zunahme des  $\sigma_B$ -Wertes in den Filmen beobachtet wird, wobei sie bei 7-20 mit Titandioxyd um 1,5-2 mal größer ist. Wenn Chromfarbe beigegeben wird, verändert sich die  $\sigma_B$  der Filme kaum, doch Zinkoxyd mindert bei MGF-9 den  $\sigma_B$ -Wert um ~ das 2fache. In einigen Arbeiten [7,12] wurde auch eine  $\sigma_B$ -Zunahme in Alkyd-, Melanin-Alkyd- und Nitrozelluloseanstrichen beobachtet, die mit Ruß und Titandioxyd pigmentiert wurden.

Es wurden auch die  $\sigma_B$  echter Anstriche - der Polyesterakrylatemaile PE-126 (Einschichtanstrich, Dicke 70 mk) bestimmt: 25 kg/cm<sup>2</sup> bei Email PE-126 schwarz und 28,2 kg/cm<sup>2</sup> bei Email PE 126 grau. Die erzielten  $\sigma_B$ -Werte zeigen, daß für diese Lackfarbenastriche während des Bildungsvorgangs relativ niedrige  $\sigma_B$ -Werte charakteristisch sind. Die weitaus verbreitetsten Nitroemaile haben einen  $\sigma_B$ -Wert von 20-25, Melaninalkydemaile einen von 12-15 kg/cm<sup>2</sup>. Es wurde auch eine unwesentliche  $\sigma_B$ -Zunahme in Email-

anstrichen bemerkt, verglichen mit einer nichtpigmentierten Emailgrundlage, was durch den Pigmenteinfluß bedingt ist. Wie am Beispiel von Email PE-126 schwarz gezeigt (siehe Abb. 1), nehmen die  $\sigma_B$  mit dem Ansteigen der Anstrichdicke zu, was auch für viele andere Lack- und Farbsysteme, die in jüngster Zeit untersucht wurden [11,12], charakteristisch ist.

Die Adhäsion der PEA und von Lack- und Farbstoffen auf ihrer Grundlage. Die Adhäsion von MDF-2 und MGF-9 auf einer Aluminiumfolie ist sehr niedrig (0,018-0,023 kg/cm), dies für andere PEA zu bestimmen, war nicht immer möglich. Diese Erscheinung ist durch die Struktur der Oligomere bedingt (sie haben keine beweglichen Polargruppen, die auf der Oberfläche der Unterlage adsorbiert werden könnten). Versuche mit einer unbearbeiteten Kupferfolie lieferten ebenfalls keine positiven Ergebnisse.

Die Adhäsionsfestigkeit auf der bearbeiteten Kupferfolie<sup>4)</sup> fällt bei den verschiedenen PEA unterschiedlich aus. So ist sie bei MDF-1, MDF-2 und MGF-9 höher (0,219; 0,21; 0,222 entsprechend) als bei allen übrigen (0,115-0,171).

Wie es Versuche zeigen, hängt die Adhäsionsfestigkeit der PEA, die mittels Abschuppen bestimmt wird, nicht von der Dicke der Anstriche ab.

Wenn man in MGF-9 und 7-20 das Harz Nr 188 gibt, erhöht sich die Adhäsion (siehe Abb. 2), was mit der wechselseitigen Adsorptionswirkung von Film und Unterlage zusammenhängt (dadurch, daß mit dem Harz mobile Polargruppen dazugekommen sind), wie auch mit der Erweichungswirkung von Alkyd. Eine steile Adhäsionszunahme tritt bei der Komposition 7-20 Harz Nr.188 bei einem Alkydharzgehalt von 0,5 Gew.Teilen ein; dabei kann eine beträchtliche Abnahme des  $\sigma_B$ -Wertes im Film beobachtet werden.

Die Untersuchung von MGF-9- und 7-20-Filmen zeigte, daß bei Zugabe geringer Mengen von Dibutylphtalat in Grenzen von 5-10 % praktisch keine Adhäsionsverbesserungen auftreten. Bei pigmentiertem MGF-9 und 7-20 ist die Adhäsion größer als bei nichtpigmentiertem. In Abhängigkeit von der Beschaffenheit des Pigments ändert sich für MGF-9 die Adhäsionsfestigkeit in der Reihenfolge: Ruß) Zinkoxyd) Titandioxyd) Chromfarbe. In pigmentierten 7-20-Anstrichen

4) Die Bearbeitung wurde mit dem Ausglühen bei 550° C über 15 Min. lang (mit anschließender Schnellabkühlung in Wasser), mit dem Beizen in 100 %iger Schwefelsäure, Waschen und Trocknen abgeschlossen [8].

macht sich ein derartiger Unterschied nicht bemerkbar, was anscheinend mit den hohen  $\sigma_B$ -Werten zusammenhängt. Für Emaile sind folgende Adhäsionsfestigkeitswerte charakteristisch (kg/mm):

	Aluminium- folie	Bearbeitete Kupferfolie
Email PE-126 schwarz	0,079	0,219
Email PE-126 grau	0,010	0,187

Die angegebenen Werte zeigen, daß die Adhäsion bei Emailanstrichen höher ist als bei nichtpigmentierten PEA.

### Schlußfolgerungen

(46) 1. Es wurden die  $\sigma_B$  und die Adhäsionsfestigkeit der Filme einiger PEA untersucht; es ist gezeigt worden, daß sie von der Beschaffenheit der ursprünglichen Oligomere (der Funktionalität, dem oligomeren Kettencharakter, der chemischen Struktur u.a.) abhängen.

2. Es wurde untersucht, welchen Einfluß verschiedene modifizierende Zusätze und Pigmente auf die Adhäsionsfestigkeit und die  $\sigma_B$  in PEA-Filmen haben. Am Beispiel des Polyesterakrylats 7-20 wurde gezeigt, daß eine Zunahme der Adhäsionsfestigkeit der PEA, die feste Anstriche bilden, mit einer  $\sigma_B$ -Abnahme zusammenhängt.

3. Es wurde festgestellt, daß die in der Industrie verwendeten Lack- und Farbstoffe auf PEA-Basis (die Emaile PE-126) relativ geringe  $\sigma_B$ -Werte besitzen, was die guten Verwendungseigenschaften der Anstriche bedingen muß.

### Literatur

1. Beljajeva, K.P., -  
Raskin, Ja.L.,  
Berlin, A.A.: - Lakokrasočnyje materialy i ich primeneniye. [Moskva], 1960, Nr 6, 5.
2. Raskin, Ja.L., -  
Erman, V.Ju.,  
Beljajeva, L.P.,  
Berlin, A.A.: - Lakokrasočnyje materialy i ich primene-



- nije, [Moskva], 1961, Nr 2, 21.
3. Berlin, A.A.,  
Kravcova, V.A.,  
Rodionova, Je.F.:
    - 
    - Avt[orskoje] svid[etel'stvo] <Urheberschein Nr> 77902, 1947;
    - Bjuulleten' izobretenij [patentnogo ot-dela upravljenja po standartizacii pri Sovete Ministrov SSSR. Moskva], 1950, Nr 2, 53.
  4. Berlin, A.A.,  
Kefeli, T.Ja.,  
Sivergin, Ju.M.,  
Filippovskaja, Ju.M.,  
Ivakina, I.P.,  
Šatkova, V.T.:
    - Issledovanije svojstv otverždennyh poli-efirakrilatov s različnym koefficijntom polimerizacii <Untersuchung der Eigenschaften gehärteter Polyesterakrylate mit unterschiedlichen Polymerisationskoeffizienten>.
    - Plast[ičeskije] Massy. [Moskva], 1964, Nr 12, 6-9.
  5. Jakubovič, S.V.,  
Maslennikova, N.L.:
    - 
    - Lakokrasočnyje materialy i ich primene-nije. [Moskva], 1962, Nr 4, 20.
  6. Sanžarovskij, A.T.,  
Epifanov, G.I.:
    - 
    - Vysokomol[ekularnyje] sojed[inenija. Mos-kva], 2, 1960, Nr 11, 1698, 1703, 1709.
  7. Sanžarovskij, A.T.,  
Maslennikova, N.L.,  
Jakubovič, S.V.:
    - 
    - Lakokrasočnyje materialy i ich primene-nije. [Moskva], 1962, Nr 5, 30.
  8. Jakubovic, D.S.,  
Sanžarovskij, A.T.,  
Zubov, P.I.:
    - 
    - Lakokrasočnyje materialy i ich primene-nije. [Moskva], 1963, Nr 5, 30.
  9. Berlin, A.A.,  
Kefeli, T.Ja.,  
Korolev, G.V.:
    - 
    - Chim[ičeskaja] prom[yšlennost'. Moskva], 1962, Nr 12, 870.
  10. Mogilevič, M.M.:
    - 
    - Dissertacija <Dissertation>. I[vanovskij] Ch[imiko-]T[ehnologičeskij] I[nstitut], 1963.
  11. Gribkova, N.Ja.,  
Kozlov, P.V.,  
Jakubovič, S.V.:
    - Adgezija i fiziko-mehaničeskije svojstva chlorigovannogo polivinilchlorida pri mež-pačecnoj plastifikacii <Adhäsion und phy-sikalisch-mechanische Eigenschaften chlo-rierten Polyvinylchlorids beim Zwischen-schichtenerweichen>.
    - Vysokomol[ekularnyje] sojed[inenija. Mos-kva], 7, 1965, Nr 4, 751-755.
  12. Jakubovič, S.V.,  
Maslennikova, N.L.,  
Sanžarovskij, A.T.:
    - 
    - Lakokrasočnyje materialy i ich primenenije. [Moskva], 1964, Nr 2, 37.

A b b i l d u n g e n:

Abbildung 1. Original S. 44, linke Spalte  
Übersetzung S. 4 unten

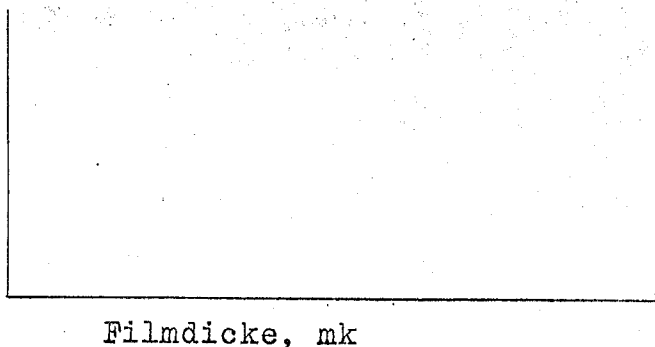


Abb. 1. Einfluß der Filmdicke der PEA auf die  $\overline{\sigma}_B$  (Einschichtanstrich):

1 - 7-20; 2 - Email PE-126 schwarz; 3 - MDF-2; 4 - MGF-9.

Abbildung 2. Original S. 44, rechte Spalte  
Übersetzung S. 5 oben

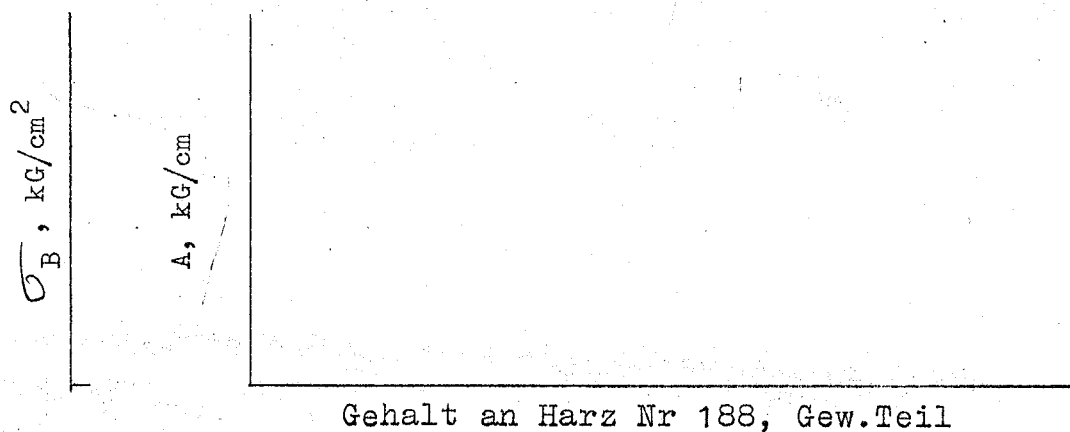


Abb. 2. Einfluß des Zusatz an Alkydharz Nr 188 auf die Adhäsion und  $\overline{\sigma}_B$  der PEA:

1 - Adhäsionsfestigkeit von MGF-9 Harz Nr 188 auf Aluminiumfolie; 2 - Adhäsionsfestigkeit von 7-20 Harz Nr 188 auf Aluminiumfolie; 3 -  $\overline{\sigma}_B$  von 7-20 Harz Nr 188 (Einschichtanstrich, 70 mk).

Tabelle

Original S. 45, linke Spalte oben  
Übersetzung S. 5 unten

	PEA	Zusammensetzung Gew. Teil	$\sigma_B$ kg/cm <sup>2</sup>
Nummer der Komposition			
1	MGF-9		
2	7-20		
3	MGF-9 + 7-20		
4	MGF-9 + 7-20 + Harz Nr 188		
5	Dasselbe + VNVA		
6	Dasselbe + DBF		
7	MGF-9 + 7-20 + VNVA		

Anmerkung. Einschichtanstrich mit einer Dicke von 70 mk.

Anmerkungen des Übersetzers:

1. Abbildungen im Original wurden nicht in die Übersetzung übernommen. Die Texte der Abbildungen sind an die "Literatur" angehängt.
2. Bei Ausdrücken in eckiger Klammer <> handelt es sich um eine Übersetzungsvariante, bei denen in anderer eckiger Klammer [] um eine Ergänzung.
3. Die Literaturangaben des Originals wurden, soweit dies dem Übersetzer möglich war, ergänzt.

Stuttgart, den 25. September 1974

i.A.

*Ottmar Pertschi*

(Ottmar Pertschi)

Dipl.-Übersetzer

Москва, 1968

Университетский

Исследование внутренних напряжений и адгезии полиэфиракрилатов

УДК 678.764.43:667.6:678.017

Я. Л. РАСКИН, Н. Л. МАСЛЕННИКОВА, М. И. РАТНЕР, С. В. ЯКУБОВИЧ

4567

В ряде работ<sup>1,2</sup> указывается на целесообразность применения смешанных эфиров акрилового ряда (полиэфиракрилатов) в качестве пленкообразующих в лаках и красках. Полиэфиракрилаты (ПЭА) являются новым классом полимеризационноспособных олигомеров, синтез которых впервые был осуществлен<sup>3</sup> в СССР. Имеются данные об исследовании некоторых физико-химических и физико-механических свойств ПЭА в блоке<sup>4</sup> и в лаковых пленках<sup>1,2</sup>, однако сведения о важнейших показателях лакокрасочного покрытия — адгезионной прочности и внутренних напряжениях — отсутствуют.

В настоящей статье рассматриваются внутренние напряжения, возникающие в ПЭА пленках на металлических подложках, а также сила сцепления этих пленок с подложкой. В работе исследовались ПЭА:

— эфиры с двумя метакриловыми группами: МДФ-1, МДФ-2 — диметакрилатполи(диэтиленгликоль) фталаты с коэффициентом конденсации K=1 или 2 соответственно и МГФ-9 — диметакрилат (бис-триэтиленгликоль) фталат;

— эфир с четырьмя метакриловыми группами: ТМГФ-11 — тетраметакрилат (бис-глицерин) фталат;

— эфиры с шестью метакриловыми группами: 7-1 — гексаметакрилат (бис-пентаэритрит) адипинат и 7-3 — гексаметакрилат (бис-пентаэритрит) фталат;

— эфиры с восемью метакриловыми группами: 7-20 — октаметакрилат (три-пентаэритрит) диадипинат и 7-23 — октаметакрилат (три-пентаэритрит) дифталат.

Из приведенных ПЭА только четыре являются промышленными продуктами: МДФ-2, МГФ-9, 7-20 и ТМГФ-11. Остальные ПЭА, имевшиеся в нашем распоряжении, представляли собой лабораторные образцы или были синтезированы на опытных установках.

Методики испытаний и условия отверждения покрытий. Внутренние напряжения  $\sigma_v$  исследовали консольным методом<sup>6,7</sup>; в качестве подложек применяли пластины из нержавеющей стали марки X18H9T.

Адгезионную прочность определяли методом отслаивания мягкой подложки — фольги от сформированной на ней лакокрасочной пленки, армированной стеклотканью<sup>8</sup>.

ПЭА покрытия отверждали в присутствии окислительно-восстановительной системы: линолеат кобальта — гидроперекись кумола. Линолеат кобальта вводили в виде раствора в толуоле в количестве 0,1% от веса ПЭА (в расчете на металлический кобальт). Гидроперекись кумола брали 1,0% от веса

ПЭА в пересчете на активную гидроперекись. Все покрытия отверждали при 120 °С 50 мин при нормальном атмосферном давлении. Исключение составляли МДФ-1, МДФ-2, МГФ-9, которые отверждались в вакуум-термостате при остаточном давлении 15—20 мм рт. ст. Кроме того, в эти ПЭА добавляли агент, улучшающий розлив (АУР), в количестве\* 0,96% от веса ПЭА (в расчете на 20%-ный раствор АУР). АУР представляет собой смесь полиаминной смолы ПО-200 с силиконовой жидкостью F-33 (бутоксисиликон) в соотношении 4:1 (вес. ч.) в виде 20%-ного раствора в толуоле. Особенности отверждения этих ПЭА объясняются тем, что при сушке на воздухе они образуют липкие пленки, а без добавок АУР в них наблюдается большое количество кратеров («оспин»).

При отверждении многослойных покрытий каждый слой отверждался отдельно.

Исследование  $\sigma_v$  в пленках немодифицированных ПЭА. Значения величины  $\sigma_v$  различных ПЭА (однослойные покрытия толщиной 70 мк) следующие (кг/см<sup>2</sup>):

МДФ-1 . . . . .	36,6	7-1 . . . . .	122,0
МДФ-2 . . . . .	19,2	7-3 . . . . .	148,0
МГФ-9 . . . . .	16,5	7-20 . . . . .	73,3
ТМГФ-11 . . . . .	142,0	7-23 . . . . .	98,0

В ПЭА пленках  $\sigma_v$  возникают под влиянием объемных усадок и изменения модуля упругости при полимеризации. Их величина зависит также от гибкости и химической природы олигомерных цепей исходных ПЭА. Указывают<sup>9</sup>, что протекание полимеризации ПЭА обуславливает такое строение трехмерного каркаса, при котором олигомерная молекула входит в него в качестве отдельной структурной единицы. Этим обеспечивается перенесение основных свойств олигомеров на полимерный продукт. При равной длине олигомерных цепочек большей способностью образовывать прочные трехмерные структуры обладают те, у которых больше функциональность, а также более благоприятное расположение функциональных групп в пространстве. При равной функциональности свойства полимеров зависят от длины цепи, с увеличением которой снижается жесткость.

В ряду ПЭА с двумя концевыми метакриловыми группами (МДФ-1, МДФ-2, МГФ-9) с увеличением расстояния между ними (увеличение длины цепочки)  $\sigma_v$  снижаются. Это обусловлено различием в усадке при полимеризации, а также повышением гибкости полимерных пленок, связанным с уменьшением плотности упаковки макромолекул в сетке полимера; МДФ-2 и МГФ-9 отличаются друг от

\* Опыты показали, что АУР не оказывает влияния на величину  $\sigma_v$ .

друга по своему химическому составу, но расстояния между реакционноспособными группами почти одинаковы, поэтому и  $\sigma_b$  в полимерных пленках этих ПЭА близки.

В ряду полиэфиракрилатов с шестью метакриловыми группами (7-1 и 7-3 на одинаковых спиртах и различных кислотах), содержащих реакционноспособные группы по концам олигомерных цепей,  $\sigma_b$  зависят от кислотного радикала, который определяет длину олигомерной цепи. Такое же положение характерно и для ПЭА с восемью метакриловыми группами (7-20 и 7-23). У ПЭА, содержащих одинаковые двухосновные кислоты (7-1, 7-20 и 7-3, 7-23), с увеличением длины олигомерной цепи повышается молекулярная функциональность, появляются боковые реакционноспособные группы, что улучшает полимеризационную способность. Однако пространственные факторы могут затруднять образование жесткой пленки. Указывается<sup>10</sup>, что с увеличением функциональности у ПЭА при полимеризации снижается степень использования двойных связей. С этим связано снижение объемных усадок, а следовательно, и снижение  $\sigma_b$  в полимерных пленках 7-20 по сравнению с 7-1 (на адипиновой кислоте) и 7-23 по сравнению с 7-3 (на фталевой кислоте). Таким образом,  $\sigma_b$  в полимерных пленках этих ПЭА зависят от длины олигомерной цепи.

ПЭА с четырьмя и шестью концевыми метакриловыми группами — ТМГФ-11 и 7-3 характеризуются равной длиной олигомерных цепей, но при полимеризации наличие пространственных факторов обусловит меньшую степень использования двойных связей у 7-3, чем у ТМГФ-11. Поэтому в полимерном продукте объемные усадки 7-3 будут меньше, чем следовало бы ожидать. Отсюда и  $\sigma_b$  в полимерных пленках ТМГФ-11 и 7-3 одинаковы.

При сравнении величин  $\sigma_b$  в пленках наблюдается повышение  $\sigma_b$  с увеличением метакриловых групп от двух до шести, и затем понижение их у ПЭА с восемью группами, что объясняется химическим строением исходных олигомеров, их реакционной способностью и возможностью образовывать жесткие полимерные структуры.

Было исследовано влияние толщины слоя покрытия (рис. 1) и числа наносимых слоев на вели-

чину  $\sigma_b$  в пленках 7-20, МДФ-2 и МГФ-9. Величина  $\sigma_b$  в пленках 7-20 не зависит от толщины и числа наносимых слоев, а в пленках МДФ-2 и МГФ-9 с ростом толщины и увеличением числа наносимых слоев она снижается. Это объясняется различным поведением исходных олигомеров при полимеризации: объемные усадки остаются неизменными для 7-20 и снижаются у МДФ-2 и МГФ-9. Для последних большое значение имеет также релаксация  $\sigma_b$  под влиянием температуры.

Влияние модифицирующих добавок на величину  $\sigma_b$ . Ввиду того что в промышленности при производстве ПЭА эмалей широко используются полиэфир 7-20 и МГФ-9, они были исследованы в сочетании между собой и с различными модифицирующими добавками. В случае модификации ПЭА 7-20 алкидной смолой № 188 (на соевом масле)  $\sigma_b$  снижаются почти линейно с увеличением количества вводимой смолы (рис. 2), причем при добавлении 0,6—0,7 вес.ч. смолы  $\sigma_b$  относительно невелики. Следовательно, алкидная смола оказывает пластифицирующее действие на ПЭА. Молекулы алкидной смолы вклиниваются между отдельными структурными единицами, образованными молекулами олигомера. С увеличением содержания смолы увеличивается гибкость трехмерной пленки, снижаются ее твердость<sup>2</sup>, жесткость, объемные усадки, а следовательно, и  $\sigma_b$ .

Известно<sup>2</sup>, что большинство пластификаторов плохо совмещаются с ПЭА и вылетают из покрытий. Все же представляло интерес исследовать влияние одного из них — дибутилфталата (ДБФ) на величину  $\sigma_b$  в пленках жестких ПЭА. Опыты показали, что ДБФ оказывает некоторое пластифицирующее действие на ПЭА 7-20, вследствие чего снижается величина  $\sigma_b$ . Отмечается несколько большее снижение  $\sigma_b$  при малых добавках пластификатора (0,02—0,10%), следовательно, в данном случае, возможно, имеет место структурная пластификация полиэфира, аналогично действию несовместяющегося пластификатора (соевола) в нитроцеллюлозных и перхлорвиниловых покрытиях<sup>11</sup>.

В таблице приведены значения внутренних напряжений различных композиций МГФ-9 и 7-20 со смолой № 188, коллоксилином марки ВНВА и ДБФ.

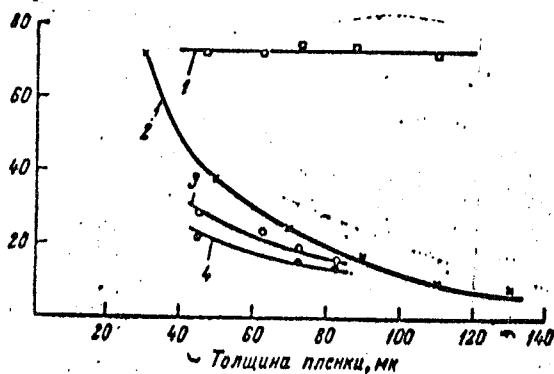


Рис. 1. Влияние толщины пленок ПЭА на  $\sigma_b$  (покрытие однослойное):

1 — 7-3; 2 — эмаль ПЭА-11; 3 — МДФ-2; 4 — МГФ-9.

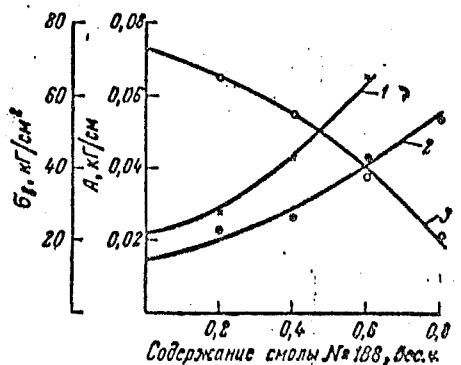


Рис. 2. Влияние добавок алкидной смолы № 188 на адгезию и  $\sigma_b$  ПЭА:

1 — адгезионная прочность МГФ-9 + смола № 188 к алюминиевой фольге; 2 — адгезионная прочность 7-20 + смола № 188 к алюминиевой фольге; 3 —  $\sigma_b$  7-20 + смола № 188 (покрытие однослойное, 70 мк).

Величина  $\sigma_b$  в различных композициях

Номер композиции	ПЭА	Состав вв. ч.	$\sigma_b$ кг/см <sup>2</sup>
1	МГФ-9 . . . . .	—	16,5
2	7-20 . . . . .	—	73,3
3	МГФ-9 + 7-20 . . . . .	1 : 0,5	69,5
4	МГФ-9 + 7-20 + смола № 188 . . . . .	1 : 0,5 : 0,4	21,1
5	То же + ВНВА . . . . .	1 : 0,5 : 0,4 : 0,2	28,1
6	То же + ДБФ . . . . .	1 : 0,5 : 0,4 : 0,2 : 0,09	21,6
7	МГФ-9 + 7-20 + ВНВА . . . . .	1 : 0,5 : 0,2	82,7

Примечание. Покрытие однослойное толщиной 70 мк.

Композиция МГФ-9 + 7-20 в весовом соотношении 1 : 0,5 или 3,78 : 1,0 в молярном имеет величину  $\sigma_b$  почти ту же, что и немодифицированный 7-20. Это обусловлено достаточно большим уплотнением макромолекул в полимерном продукте при данном соотношении ПЭА. Полимер представляет собой трехмерный продукт, образованный из элементарных блоков МГФ-9 и 7-20, прочно связанных между собой в результате реакции сополимеризации по двойным связям полимеризационно активных групп.

Судя по строению ПЭА (длина цепочки, количество реакционноспособных групп, их расположение и др.), МГФ-9 будет способствовать образованию мягких полиэфирных блоков, а 7-20 — жестких. Данное соотношение МГФ-9 и 7-20 способствует образованию жесткой трехмерной пленки; смягчающего влияния МГФ-9 не наблюдается.

При введении в композицию 3 смолы № 188  $\sigma_b$  уменьшаются в 3—4 раза, т.е. в большей степени, чем в случае добавки смолы к композиции 2 (см. рис. 2), хотя  $\sigma_b$  у № 2 и 3 одинаковы. Введение в композицию 4 последовательно добавок коллоксилина и ДБФ вызывает соответственно повышение и понижение  $\sigma_b$  в пленках, что является вполне закономерным<sup>7,12</sup>.

Для изучения  $\sigma_b$  в пигментированных пленках МГФ-9 и 7-20 использовались сажа (специальная Ухтинская), двуокись титана рутильной модификации, окись цинка, крон свинцовый желтый. Пигменты вводили в ПЭА в виде суховальцованных паст.

Опытные данные показывают, что при пигментации обоих ПЭА сажей и двуокисью титана наблюдается повышение величины  $\sigma_b$  в пленках, причем у 7-20 с двуокисью титана — в 1,5—2 раза. Введение крона почти не изменяет  $\sigma_b$  пленок, а окись цинка снижает величину  $\sigma_b$  ~ в 2 раза лишь у МГФ-9. В некоторых работах<sup>7,12</sup> также отмечается повышение  $\sigma_b$  в алкидных, меламино-алкидных и нитроцеллюлозных покрытиях, пигментированных сажей и двуокисью титана.

Были также определены  $\sigma_b$  реальных покрытий — полиэфиракрилатных эмалей ПЭ-126 (покрытие однослойное, толщина 70 мк): 25 кг/см<sup>2</sup> у эмали ПЭ-126 черной и 28,2 кг/см<sup>2</sup> у эмали ПЭ-126 серой. Полученные величины  $\sigma_b$  показывают, что эти лакокрасочные покрытия в процессе формирования характеризуются сравнительно невысокими значениями  $\sigma_b$ . Наиболее широко распространенные нитроэмали<sup>7,12</sup> имеют величину  $\sigma_b$  20—25, меламино-алкидные 12—15 кг/см<sup>2</sup>. Отмечается незначитель-

ное повышение  $\sigma_b$  в эмалевых покрытиях по сравнению с непигментированной основой эмали, что обусловлено влиянием пигментов. Как показано на примере эмали ПЭ-126 черной (см. рис. 1), с увеличением толщины покрытия  $\sigma_b$  снижаются, что характерно и для многих других лакокрасочных систем, исследованных к настоящему времени<sup>7,12</sup>.

Адгезия ПЭА и лакокрасочных материалов на их основе. Адгезия МДФ-2 и МГФ-9 к алюминиевой фольге очень низка (0,018—0,023 кг/см), для других ПЭА определить ее вообще не представлялось возможным. Это обусловлено строением олигомеров (отсутствием у них подвижных полярных групп, которые могли бы адсорбироваться на поверхности подложки). Опыты с медной необработанной фольгой также не дали положительных результатов.

Адгезионная прочность к обработанной медной фольге\* у разных ПЭА различна. Так, у МДФ-1, МДФ-2 и МГФ-9 она выше (0,219; 0,21; 0,222 соответственно), чем у всех остальных (0,115—0,171).

Как показывают опыты, адгезионная прочность ПЭА, определяемая методом отслаивания, не зависит от толщины слоя покрытия.

Введение в МГФ-9 и 7-20 смолы № 188 повышает адгезию (см. рис. 2), что связано с адсорбционным взаимодействием пленки с подложкой (благодаря введению вместе со смолой подвижных полярных групп), а также с пластифицирующим действием алкида. Резкое повышение адгезии у композиции 7-20 + смола № 188 наступает при содержании алкидной смолы 0,5 вес. ч.; при этом наблюдается значительное снижение величины  $\sigma_b$  в пленке. Таким образом, улучшение адгезионной прочности возможно лишь при снятии значительной части  $\sigma_b$  в покрытии.

Исследование пленок МГФ-9 и 7-20 показало, что при добавлении небольших количеств дибутилфталата в пределах до 5—10% улучшения адгезии практически не происходит. У пигментированных МГФ-9 и 7-20 адгезия выше, чем у непигментированных. Для МГФ-9, в зависимости от природы пигмента, адгезионная прочность изменяется в следующем порядке: сажа > окись цинка > двуокись титана > крон. В пигментированных покрытиях 7-20 такого различия не отмечается, что, очевидно, связано с большими величинами  $\sigma_b$ . Эмали характеризуются следующими величинами адгезионной прочности (кг/см):

	Алюминиевая фольга	Медная обработанная фольга
Эмаль ПЭ-126 черная . . . . .	0,079	0,219
Эмаль ПЭ-126 серая . . . . .	0,010	0,187

Приведенные данные показывают, что адгезия у эмалевых покрытий выше, чем у непигментированных ПЭА.

#### Выводы

1. Исследованы  $\sigma_b$  и адгезионная прочность пленок некоторых ПЭА; показано, что они зависят от

\* Обработка заключалась в отжиге при 550 °С в течение 15 мин (с последующим быстрым охлаждением в воде), промывании в 10%-ной серной кислоте, промывке и сушке<sup>8</sup>.

природа исходных олигомеров (функциональности, характера олигомерной цепи, химического строения и др.).

2. Изучено влияние различных модифицирующих добавок и пигментов на адгезионную прочность и  $\sigma_b$  в пленках ПЭА. На примере полиэфиракрилата 7-20 показано, что увеличение адгезионной прочности ПЭА, образующих жесткие покрытия, связано с уменьшением  $\sigma_b$ .

3. Установлено, что промышленные лакокрасочные материалы на основе ПЭА (эмали ПЭ-126) обладают относительно невысокими значениями  $\sigma_b$ , что должно обусловить хорошие эксплуатационные свойства покрытий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Беляева К. П., Раскин Я. Л., Берлин А. А., Лакокрасочные материалы и их применение, № 6, 5 (1960).
2. Раскин Я. Л., Эрман В. Ю., Беляева К. П., Берлин А. А., Лакокрасочные материалы и их применение, № 2, 21 (1961).

3. Берлин А. А., Крайцова В. А., Родионова Е. Ф., Авт. свид. 77902, 1947; Бюллетень изобретений, № 2, 53 (1950).
4. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М., Филипповская Ю. М., Иванкина И. П., Шаткова В. Т., Пласт. массы, № 12, 6 (1964).
5. Якубович С. В., Масленникова Н. Л., Лакокрасочные материалы и их применение, № 4, 20 (1962).
6. Санжаровский А. Т., Епифанов Г. И., Высокотемп. соед., 2, № 11, 1698, 1703, 1709 (1960).
7. Санжаровский А. Т., Масленникова Н. Л., Якубович С. В., Лакокрасочные материалы и их применение, № 5, 30 (1962).
8. Якубович Д. С., Санжаровский А. Т., Зубов П. И., Лакокрасочные материалы и их применение, № 5, 30 (1963).
9. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В., Хим. пром., № 12, 870 (1962).
10. Могилевич М. М., Диссертация, ИХТИ, 1963.
11. Грибкова Н. Я., Козлов П. В., Якубович С. В., Высокотемп. соед., 7, № 4, 751 (1965).
12. Якубович С. В., Масленникова Н. Л., Санжаровский А. Т., Лакокрасочные материалы и их применение, № 2, 37 (1964).



## МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ, АНАЛИЗА И ИСПЫТАНИЙ

1351/4221

УДК 543.257.5:678.84

### Определение содержания аминогрупп в кремнийорганических соединениях методом высокочастотного титрования в неводных средах

Л. П. КРЫЛОВА, О. И. ПОДОСИНОВИКОВА, В. Б. ЛОСЕВ

Для анализа азотсодержащих кремнийорганических соединений используют методы элементного анализа или проводят отщепление азота в виде аммиака и определяют последний титриметрически<sup>1</sup>. Известен метод суммарного определения аминогрупп в кремнийорганических соединениях, содержащих одну или несколько вторичных или третичных аминогрупп, основанный на прямом потенциометрическом титровании в неводных средах<sup>2</sup>. При анализе кремнийсодержащих аминов, имеющих в своем составе первичные и вторичные аминогруппы, желательнее определять как общее содержание аминогрупп, так и отдельно характеризовать различные аминогруппы. Исследование некоторых алифатических аминов с различными аминогруппами показало, что в большинстве рас-

творителей наблюдается дифференциация аминогрупп и оказывается затруднительным их суммарное потенциометрическое титрование<sup>3</sup>. В случае подобных кремнийсодержащих соединений имеется вероятность неполного определения аминогрупп при их суммарном титровании. При анализе смесей кремнийсодержащих аминов или полиорганосилазанов часто результат титриметрического определения азота значительно ниже данных, полученных при элементном анализе. Более надежные результаты при исследовании алифатических полиаминов обеспечиваются с помощью высокочастотного титрования<sup>4</sup>. Этот метод был применен и для определения аминогрупп в кремнийорганических аммиах и полиорганосилазанах.