

**И.И. Осовская, М.Ю. Литвинов,  
А.П. Васильева**

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ  
Применение и переработка**

**Самовосстанавливающиеся  
покрытия**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

**Санкт-Петербург  
2020**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»  

---

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

**И.И. Осовская, М.Ю. Литвинов,**

**А.П. Васильева**

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ**  
**Применение и переработка**

**Самовосстанавливающиеся  
покрытия**

**Учебное пособие**

**Санкт-Петербург  
2020**

УДК 541.64  
ББК 35.71я7  
О 352

Осовская И.И., Литвинов М.Ю., Васильева А.П. Технология полимеров. Применение и переработка. Самовосстанавливающиеся покрытия: учебное пособие / ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2020. - 80 с.

Учебное пособие содержит теоретический материал об основных разделах технологии лакокрасочных покрытий. Полимерные покрытия в настоящее время являются достаточно популярным лакокрасочным материалом. В лакокрасочной промышленности они появились сравнительно давно. Однако в данной области создание полимерных композитов на основе синтетических или природных полимеров, отличающихся своими необычными свойствами и долговечностью, является на сегодняшний день весьма актуальным. Особенно необходимо выделить исследования, связанные с самовосстанавливающимися покрытиями.

Рецензенты: докт. физ.-мат. наук профессор кафедры физики Лейман В.И.; зав. кафедрой материаловедения и технологии машиностроения, канд. хим. наук. Евдокимов А.Н.

Подготовлено кафедрой физической и коллоидной химии ВШТЭ СПбГУПТД.

Рекомендовано методической комиссией Института технологии ВШТЭ СПбГУПТД.

Утверждено к изданию Ученым советом университета в качестве учебного пособия.

Редактор Л. Я. Титова

Темплан 2020, поз.38

---

Подп. к печати 09.12.2020 г. Формат 60x84/16. Бумага тип №1. Печать офсетная. Печ.л. 5,0; уч.- изд. л. 5,0. Тираж 30 экз. Изд. №38. Заказ

---

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД,  
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.

© Высшая школа технологии и энергетики  
Санкт-Петербургского государственного  
университета промышленных технологий  
и дизайна, 2020

© Осовская И.И., Литвинов  
М.Ю., Васильева А.Ю., 2020

## Оглавление

Введение.....	5
1. Основные определения в технологии лакокрасочных материалов.....	7
2. Состав красок.....	11
2.1. Пленкообразующие вещества и смолы.....	11
2.2. Пластификаторы.....	13
2.3. Пигменты и наполнители.....	13
2.4. Грунтовки.....	26
2.5. Растворители.....	27
3. Органорастворимые лаки и краски.....	31
4. Вододисперсионные краски.....	40
5. Технология производства красок.....	50
6. Свойства лакокрасочных материалов.....	51
7. Самовостанавливающиеся материалы: основные положения..... и тенденции.....	57
7.1. Получение заживляющих агентов.....	58
7.1.1. Внедрение микрокапсул.....	58
7.1.2. Встраивание в полые волокна.....	61
7.1.3. Материалы с «эффектом памяти формы» (ЭПФ).....	65
7.2. Обратимое сшивание.....	66
7.2.1. Реакции Дильса-Альдера.....	67
7.2.2. Иономеры.....	70
7.2.3. Супрмолекулярные полимеры.....	71
8. Самовостанавливающиеся полимерные композиты.....	73
Заключение.....	77
Библиографический список.....	78

## Введение

Полимерные покрытия в настоящее время являются достаточно популярным лакокрасочным материалом. В лакокрасочной промышленности они появились сравнительно давно. Однако, настоящим прорывом в данной области было создание порошковых полимеров, которые отличаются своим необычайным качеством покрытия и долговечностью. Данные покрытия, в сравнении с остальными синтетическими полимерами, являются более молодыми на рынке лакокрасочной продукции.

На сегодняшний день порошковые полимерные покрытия в силу своих уникальных свойств применяются практически в каждой сфере человеческой деятельности. Особенно популярными они являются при окрашивании различных металлических поверхностей, в том числе металлочерепицы, лодок, а также автомобилей. Такая популярность обусловлена высокими защитными свойствами полимерного покрытия, которым покрытия обязаны своими составляющими компонентами. Практически все составы полимерных покрытий содержат в себе основное связующее вещество, которое состоит из основы и отвердителя.

Самовосстанавливающиеся покрытия (self healing coatings) стали широко известны только в 21 веке, они относятся к «умным» материалам, то есть способны восстанавливаться после механических воздействий в течение длительного времени. Важным свойством лакокрасочного покрытия является стойкость к царапанью, мелкие царапины ухудшают внешний вид изделия и снижают эксплуатационные характеристики. Долговечность лакокрасочных покрытий напрямую связана с их стойкостью к царапанью.

Самыми выдающимися самовосстанавливающимися материалами являются биологические материалы, которые проявляют способность к самовосстановлению и регенерации своих функций после получения внешних механических повреждений, и именно по отношению к ним применимы термины самозалечивающиеся или саможизнворяющиеся материалы. В биологических системах самовосстановление может

происходить как на уровне единичных молекул (например, восстановление ДНК), так и на макроуровне: срастание сломанных костей, заживление поврежденных кровеносных сосудов и т.д. Искусственные «самозалечивающиеся» материалы открыли бы огромные возможности, в особенности в тех случаях, когда в труднодоступных зонах на как можно более длительный срок необходимо обеспечить надежность материалов.

Способность искусственных материалов к самовосстановлению каких-либо свойств может позволить увеличить их срок службы, снизить затраты на поддержание их в рабочем состоянии и ремонт, а также повысить уровень безопасности конструкции или изделия в целом. По этой причине самовосстанавливающиеся материалы в настоящее время составляют предмет одной из самых исследуемых областей материаловедения.

## **1. Основные определения в технологии получения лакокрасочных материалов**

Лакокрасочным материалом называют композицию, которая, будучи равномерно нанесена на поверхность окрашиваемого изделия, в результате сложных физических и химических превращений формируется в сплошное полимерное покрытие с определенными свойствами (защитными, декоративными, специальными). Общим свойством всех лакокрасочных покрытий является изоляция поверхности от внешних воздействий, придание ей определенных вида, цвета и фактуры. Это достигается за счет получения твердой пленки на основе органических (и неорганических, например, жидкого стекла) веществ. При этом толщина пленки может составлять несколько десятков или сотен микрометров. Следовательно, главным компонентом любого лакокрасочного материала, определяющим свойства получаемого покрытия, является пленкообразующее вещество. К природным пленкообразующим относятся растительные масла, подвергнутые специальной обработке, смолы естественного происхождения (янтарь, канифоль, копалы и др.), битумы и асфальты, белковые вещества (казеин, костный клей), специально обработанная целлюлоза. Группа синтетических пленкообразующих веществ, используемых в производстве лакокрасочных материалов, гораздо шире и разнообразнее. Это алкидные, эпоксидные, карбамидо- и меламиноформальдегидные, фенолоформальдегидные, перхлорвиниловые и другие смолы. Основная часть пленкообразующих веществ используется для получения лакокрасочных покрытий, кроме того, их применяют для пропитки пористых поверхностей (дерева, картона, бумаги) и других целей. В композиции часто вводят пигменты (неорганические и органические) и наполнители для придания определенных свойств покрытию.

Неорганические пигменты - природные или синтетические твердые окрашенные вещества, нерастворимые в воде, растворителях,

пленкообразователях. При введении их в тонкодисперсном виде в пленкообразующие вещества образуются цветные покрытия [1-2].

Органические пигменты - синтетические красящие вещества, при введении которых в пленкообразующие получают лакокрасочные материалы ярких оттенков.

Наполнители - твердые дисперсные неорганические вещества, нерастворимые в растворителях и пленкообразователях и не обладающие красящей способностью. Используются для придания покрытию требуемого комплекса свойств.

Одним из необходимых компонентов лакокрасочных материалов, используемых в быту, являются растворители и разбавители.

Растворители - это органические летучие жидкости, применяемые для перевода пленкообразователей в состояние, пригодное к нанесению на окрашиваемую поверхность, и для регулирования вязкости лакокрасочного материала.

Разбавители не обладают растворяющей способностью, однако в сочетании с растворителями способны регулировать вязкостные свойства систем в значительных пределах. В некоторых материалах в качестве растворителя и разбавителя используют воду.

Кроме основных компонентов пленкообразующего, пигмента, растворителя (разбавителя) в лакокрасочных композициях часто применяются различные целевые добавки: сиккативы, отвердители, ускорители.

Сиккативами называют соединения металлов (в основном свинца, марганца, кобальта, кальция, железа) с органическими кислотами. Соли нафтеновых органических кислот называют нафтенатами, кислот льняного масла линолеатами, смоляных кислот канифоли резинатами и т.д. Эти соли растворимы в органических растворителях. Сиккативы применяют для ускорения высыхания лакокрасочных материалов, т.е. для сокращения продолжительности пленкообразования. В зависимости от типа сиккатива



процесс пленкообразования начинается либо с формирования поверхностной пленки (кобальтовые сиккативы), либо у подложки, а затем распространяется по всей толщине пленки (марганцевые и свинцовые сиккативы). Скорость высыхания пленок масляных лакокрасочных материалов пропорциональна количеству вводимого сиккатива лишь до определенного предела. Если сиккатив вводится в количестве, превышающем оптимальное, скорость высыхания снова снижается. Следует учитывать, что действие сиккативов не прекращается и после высыхания пленки. Введение сиккатива в избытке может привести к преждевременному старению покрытий.

Отвердитель - химическое вещество, добавляемое к некоторым полимерным материалам (а также лакокрасочным материалам на их основе) для получения неплавкого нерастворимого продукта. Отвердители, как правило, вводят в материал непосредственно перед его употреблением.

Ускоритель - химическое соединение, вводимое для повышения скорости отверждения некоторых материалов.

При использовании добавок следует обратить внимание на необходимость обязательного выполнения требований по их применению, указанных на этикетке товарного продукта или в специально прилагаемой инструкции.

Игнорирование рекомендаций, неправильное дозирование отвердителей и ускорителей по принципу "чем больше, тем лучше", произвольное применение растворителей и разбавителей может привести к порче материала и неисправимому браку в работе.

Шпатлевки - высоконаполненные материалы, представляющие собой вязкую пастообразную массу, состоящую из смеси пигментов с наполнителями в пленкообразующем веществе. Шпаклевки предназначены для заполнения неровностей и углублений, сглаживания окрашиваемой поверхности. Как правило, шпаклевку наносят на предварительно загрунтованную поверхность, реже на металл. Для того чтобы шпаклевки хорошо просыхали по всей толщине, не давали усадки и легко шлифовались,

содержание наполнителей в шпаклевке должно быть высоким. В быту применяются алкидные (ошибочно называемые масляными), нитратцеллюлозные, эпоксидные и другие шпаклевки. Для больших ремонтных работ наиболее удобны алкидные шпаклевки, обладающие хорошим комплексом свойств. Для ремонта небольших повреждений, если требуется быстрое выполнение работы, применяются быстросохнущие нитрошпаклевки. Но надо учитывать, что они содержат большее количество растворителя и поэтому дают усадку. К числу безусадочных шпаклевок относятся эпоксидные и полиэфирные. Они хорошо известны автомобилистам. Это высококачественные шпаклевки, но дорогие. Кроме того, к их недостаткам можно отнести двухкомпонентность, что создает неудобства в работе, и ограниченную жизнеспособность после введения отвердителя. Для строительных работ, выравнивания больших поверхностей сейчас выпускаются шпаклевки на основе водных дисперсий полимеров, однако для подготовки металлических поверхностей их можно использовать только после грунтования.

#### Эмали и краски

Эмали и краски предназначаются для получения верхних слоев покрытия, к которым предъявляются высокие и разнообразные требования по декоративности и стойкости к воздействию внешних факторов. Употребляемые термины "краска" и "эмаль" достаточно близки, но не тождественны. Краска - это суспензия пигментов или их смеси с наполнителями в масле, олифе, эмульсии, латексе или другом пленкообразующем веществе, образующая после высыхания непрозрачную окрашенную однородную пленку [3]. Ранее этот термин применялся преимущественно к композициям на основе высыхающих масел и олиф. Он сохранился применительно к лакокрасочным материалам строительного назначения (клеевые, вододисперсионные, силикатные и др.), материалам для неметаллических подложек (художественные краски, краски для кожи). Этот термин применяется и для порошковых составов (сухие краски, порошковые

краски для металла). Свойства красок, учитывая разнообразие применяемых пленкообразователей, весьма различны. Они применяются для защиты поверхностей и изделий, эксплуатируемых в самых разных условиях, однако в отличие от эмалей образуют покрытия с меньшей декоративностью.

Эмалями называют суспензии пигментов или их смесей с наполнителями в лаках, образующие после высыхания непрозрачную твердую пленку с различной фактурой (гляцевые, матовые, "муаровые" и др.) и декоративностью. По физико-механическим характеристикам пленок (твердости, эластичности) и защитным свойствам эмали превосходят масляные и вододисперсионные краски. Эмали, содержащие, как правило, большое количество пленкообразователя (синтетического лака) и малое количество наполнителя, обладают повышенной декоративностью. Очень часто различие между красками и эмалями ошибочно сводят к блеску: эмали блестят, краски же матовые. Такая упрощенная трактовка терминов встречается, к сожалению, и в литературе по лакам и краскам для быта. Ассортимент лаков синтетических пленкообразователей чрезвычайно разнообразен. Но число лаков, используемых для производства эмалей, учитывая их разнообразные сочетания для получения заданных свойств, во много раз больше.

## **2. Состав красок**

### **2.1. Пленкообразующие вещества и смолы**

Пленкообразующие вещества представляют собой макромолекулярные соединения с молекулярной массой от 500 до 30 000 и более. Большой молекулярной массой обладают: нитроцеллюлоза, полиакрилаты и сополимеры винилхлорида, которые используются для получения пленки, высыхаемые физическим методом. Низкой молекулярной массой обладают: алкидные смолы, фенольные смолы, полиизоцианаты и эпоксидные смолы. Эпоксидные смолы имеют молекулярные массы до 30 000 и более (например, фенокисмолы) [4]. Для того чтобы получить пленку с нужными характеристиками, эти пленкообразующие вещества после нанесения на

подложку должны быть подвергнуты процессу химического отверждения в целях образования сшитых макромолекул с большой молекулярной массой. Увеличение относительной молекулярной массы пленкообразующего вещества в полимерной пленке улучшает ее эластичность, твердость, устойчивость к деформации, но также приводит к увеличению вязкости раствора пленкообразующего вещества. Несмотря на то что хорошие механические свойства покрытий являются одним из главных критериев качества, желательно также, чтобы они обладали при этом низкой вязкостью в сочетании с низким содержанием растворителя, что облегчает процесс нанесения покрытия на поверхность и меньше загрязняет окружающую среду. Поэтому здесь необходим компромисс. Пленкообразующие вещества с низкой молекулярной массой обладают низкой вязкостью раствора. Это позволяет изготавливать краски с низкой летучестью и высоким содержанием сухого остатка, и даже краски, не содержащие растворитель. В последнем случае ЛКМ состоит из основы с пленкообразующим веществом и отвердителя, вступающих между собой в реакцию, а пленка образуется в результате химического процесса сушки после нанесения краски. Поскольку химическое отверждение происходит даже при комнатной температуре, то компоненты должны быть смешаны непосредственно перед или даже во время нанесения краски. В настоящее время большинство пленкообразующих веществ представляют собой синтетические смолы, такие как алкидные или эпоксидные и др. Природной смолой, наиболее часто используемой сегодня в качестве пленкообразующего вещества, является канифоль, которую с помощью химических преобразований делают пригодной для применения.

При производстве красок также используется множество твердых синтетических смол, изготовленных на основе циклогексанона, ацетофенона или альдегидов. Пленкообразующие вещества на основе твердых смол увеличивают содержание сухого остатка, ускоряют процесс сушки, увеличивают твердость покрытия, повышают глянец и адгезию. Большинство

синтетических пленкообразующих веществ обладают большей деформируемостью и гибкостью, нежели твердые смолы. Поэтому они придают покрытию хорошую эластичность, деформируемость, увеличивают адгезию грунтовочных слоев покрытия, а также обеспечивают устойчивость к атмосферным и химическим воздействиям. Эти пленкообразующие вещества для широкого класса ЛКМ, разрабатываемых специально для определенных условий применения и удовлетворяющим условиям целого ряда технических требований, включая защиту окружающей среды, низкую токсичность и пригодность для вторичной переработки, и утилизации.

## **2.2. Пластификаторы**

Пластификаторы представляют собой органические жидкости, обладающие высокой вязкостью и низкой летучестью, например, сложные эфиры дикарбоновых кислот (диоктилфталат). Пластификаторы понижают температуру стеклования и при формировании пленки веществ. Они также улучшают текучесть, гибкость и адгезию. Пластификаторы обычно химически инертны и не вступают в реакцию с компонентами пленкообразующих веществ. Большинство используемых в современном производстве пленкообразующих веществ обладают гибкостью и могут рассматриваться как «внутренне пластифицируемые» смолы, что и послужило причиной снижения объемов использования пластификаторов в промышленности.

## **2.3. Пигменты и наполнители**

Пигменты являются одной из составных частей красок и эмалей. Пигменты (от лат. *pigmen, turn* – краска) – высокодисперсные порошкообразные красящие вещества, практически не растворимые (в отличие от красителей) в воде, органических растворителях, пленкообразователях и других окрашиваемых средах. Пигменты подразделяют на органические и неорганические, ахроматические, к которым

относятся черные, белые (только неорганические пигменты) и нейтрально-серые, и хроматические (пигменты всех других цветов). В зависимости от формы частиц пигменты могут быть разделены на пять основных групп: сфероидальные, кубические, неправильной формы, игольчатые и чешуйчатые. Форма частиц пигментов играет существенную роль в придании определенных свойств покрытиям. Так, игольчатая, или волокнистая структура (длина в несколько раз превышает максимальный размер в поперечнике), может оказывать усиливающее, упрочняющее действие на лакокрасочные покрытия. Чешуйчатые пигменты благодаря форме частиц располагаются в покрытии параллельно, перекрывая друг друга, что снижает паропроницаемость покрытия [2]. Хотя присущая частицам пигмента форма обусловлена их кристаллической структурой, она может быть несколько изменена в зависимости от способа и продолжительности измельчения. Обычно частицы пигментов, подвергающихся мокрому размолу, имеют более гладкие и ровные грани, чем частицы пигментов, полученные при сухом размолу. Частицы микронизированных пигментов, т.е. подвергнутых дополнительному измельчению с целью получения высокой дисперсности, также имеют гладкие контуры и очень малые размеры.

От типа пигмента зависят цвет лакокрасочного покрытия, его укрывистость, а также устойчивость к действию атмосферных факторов, химических реагентов и высоких температур. Пигменты обладают определённым цветом благодаря способности избирательно отражать лучи видимого света. Свет, попадая на поверхность краски, проходит через прозрачное для них связующее, частично отражаясь от поверхности пленки по всему диапазону спектра и создавая эффект зеркальной, блестящей поверхности (блик). Пигмент поглощает лучи избирательно: одна часть лучей, составляющих спектр дневного света, поглощается, а другая — отражается от поверхности пигмента, создавая в наших глазах определенное цветоощущение. Например, если пигмент поглощает фиолетовые, синие, зеленые, желтые лучи и отражает красные, то и поверхность воспринимается

как окрашенная в красный цвет. Пигмент, отражающий почти весь падающий на него свет, кажется белым, а пигмент, поглощающий падающие на него световые лучи по всему спектру — чёрным. Основными цветами следует считать три — красный, синий и жёлтый. Смешивая их между собой, можно получить фиолетовый, оранжевый, зелёный. Наложение одной прозрачной краски на другую краску носит название «лессировка». Следует иметь в виду, что, смешивая пигменты между собой, мы получим равномерно окрашивающую краску только тогда, когда показатели плотности пигментов близки.

Цветные краски — хроматические; сочетания чёрного и белого — ахроматические цвета. Пигменты и наполнители являются сухими веществами с мелкой, плотной, кристаллической структурой, которые диспергированы в краске. Пигменты подразделяют на неорганические и органические, металлоорганические и металлические. Наиболее часто используемым пигментом является диоксид титана. По техническим и экономическим соображениям чаще всего используют смеси пигментов. Кроющая способность (укрывистость) и насыщенность цвета краски зависят от размера частиц пигмента. Обычно частицы имеют размер 0,1 -2,0 мкм [4]. Это означает, что пигмент имеет большую площадь поверхности, которая должна быть максимально эффективно смочена пленкообразующим веществом для того, чтобы образовать покровную пленку, обладающую хорошей стабильностью, устойчивостью к атмосферным воздействиям и сохранностью внешнего вида. Добиться этого можно приведением пигмента и пленкообразующего вещества в тесный контакт в результате процесса диспергирования. Высокая кроющая способность некоторых пигментов позволяет частично заменить их более дешевыми наполнителями, такими как сульфат бария, карбонат кальция или каолин.

Размер частиц наполнителя примерно такой же, как и у частиц пигментов, и смешиваются они с пленкообразующим веществом примерно также. Концентрация пигмента в покровной пленке выражается через

величину объемной концентрации пигмента (ОКП). ОКП — это соотношение объема пигмента и наполнителя к общему объему нелетучих компонентов, включая пленкообразующие вещества. Каждая система покрытия имеет свою критическую объемную концентрацию пигмента (КОКП), при которой каждое пленкообразующее вещество заполняет только определенное свободное пространство между плотноупакованными частицами пигмента. Это объясняется тем, что при высокой концентрации пигмента частицы плохо смачиваются пленкообразующим веществом, что способствует равномерности распределения в пленке. Это приводит к заметному ухудшению таких свойств покровной пленки, как блеск, стабильность, прочность, а также снижает ее антикоррозионные свойства. Канифоль в основном применяется в качестве связующего вещества в противообрастающих красках, используемых в судостроении и для строительства различных подводных сооружений. Для оценки качества пигмента используют ряд технико – экономических характеристик.

Укрывистость (кроющая способность) – способность пигмента при равномерном нанесении на поверхность делать невидимым цвет последней; оценивает расход пигмента ( $\text{г/м}^2$ ), который уменьшается с увеличением разности показателей преломления пигмента ( $n_D > 1,55$ ) и окружающей среды (для органических веществ  $n_D 1,48 \div 1,55$ ). Вещества, у которых  $n_D 1,55$ , служат наполнителями, или так называемыми функциональными пигментами (увеличивают массу, твердость, газонепроницаемость, снижают расход дефицитных и дорогих пигментов) [5]. Неукрывистые (прозрачные), так называемые лессирующие, пигменты применяют ограниченно, например, ультрамарин (для подсинивания белых материалов), типографские белила и некоторые пигменты для художеств; красок и эмалей со специальными оптическими эффектами. Органические пигменты в большинстве случаев лессирующие.

Красящая способность (интенсивность) – способность цветных пигментов влиять на цвет полученной пигментной смеси или композиции;



чем выше красящая способность, тем меньшее количество пигмента требуется для доведения смеси до стандартного оттенка; оценивается (как и разбеливающая способность белых неорганических пигментов) относительной величиной (%), получаемой путем сравнения количеств испытуемого и эталонного пигмента.

Маслоёмкость – М (г/100 г пигмента) – показатель является одной из важных характеристик, определяющих легкость диспергирования пигментов в пленкообразующих веществах, устойчивость красок и т.д. Это показатель характеризует плотность упаковки порошков. Количество масла (г), необходимое для смачивания и превращения 100 г порошка пигмента в нетекучую пасту [5]. Пигмент характеризуют также по цвету, его оттенку, яркости и чистоте тона, светостойкости, устойчивости к химическим реагентам и органическим растворителям, фотохимической активности, термо- и миграционной устойчивости, диспергируемости и др. Все эти свойства при одинаковом химическом составе зависят от кристаллической структуры, формы и размера частиц пигмента.

Размер частиц пигмента. Другим важным фактором, характеризующим свойства пигментов, является, тесно связанный с таким явлением, как рассеяние света частицами пигмента. Рассеяние света пигментами увеличивается при уменьшении размеров частиц пигмента, а рассеяние уменьшается. Существует также оптимальная концентрация пигмента, соотносимая максимальному рассеянию. Если показатель преломления частиц пигмента и окружающей его среды одинаков, то рассеяния не происходит вообще.

Следовательно, в зависимости от коэффициента преломления для каждого пигмента существует оптимальный размер частиц, обеспечивающий максимальное рассеяние. Пигменты характеризуют также по цвету, его оттенку, яркости и чистоте тона, светостойкости, устойчивости к химическим реагентам и органическим растворителям, фотохимической активности, термо – и миграционной устойчивости, диспергируемости и др. Все эти

свойства при одинаковом химическом составе зависят от кристаллической структуры, формы и размера частиц пигмента. Практически все пигменты под действием солнечной радиации претерпевают, хотя и в различной степени, те или иные изменения: потемнение, изменение оттенка и даже цвета, понижение насыщенности цвета. На свойства лакокрасочных материалов и покрытий на их основе влияет смачиваемость пигмента. Одни пигменты гидрофильны и смачиваются лучше водой, чем органическими жидкостями (цинковые белила, двуокись титана). Другие пигменты гидрофобны или органофобны (свинцовые крона, железная лазурь, тальк) и значительно лучше смачиваются органическими жидкостями, чем водой. Следует отметить, что адсорбирующиеся на поверхности частиц вода и газы могут быть вытеснены пленкообразующими, обладающими хорошим смачиванием. Пигменты повышают термостойкость покрытий и улучшают их защитные и физико-механические свойства, а также придают им цвет и укрывистость. Пигменты различаются между собой по величине и форме частиц, смачиваемости пленкообразующим, химической реакционной способности, по влиянию на скорость высыхания покрытия, т.е. их влияние на свойства покрытий может быть очень существенным. На проницаемость покрытий влияют: форма пигментов (пластинчатые, как, например, алюминиевая пудра, уменьшает проницаемость); дисперсность пигментов и степень наполнения эмалей (крупнодисперсные пигменты), а также высокое содержание пигмента в покрытии (увеличивает проницаемость); смачиваемость пигментов (если пигмент плохо смачивается связующим, покрытие получается менее плотным и более проницаемым) и т.д.

Природа пигментов и степень наполнения полимеров определяют свойства и термостойкость покрытий. Превышение оптимальной степени наполнения покрытия может привести, как уже отмечалось, к увеличению пористости, а также снижению его блеска, адгезии и прочности. Механические свойства покрытий в основном определяются прочностью контактов частиц и наполнителей и пигментов с полимером. Химически

активные пигменты в присутствии катализаторов или при повышенных температурах действуют как слабые ускорители полимеризации связующего, поэтому при составлении рецептов очень важно определять активность пигментов и их оптимальное содержание.

Процесс пигментирования. Пигментирование – введение пигментов в лакокрасочные материалы – является основным методом регулирования декоративных свойств покрытий – цвета и непрозрачности. Исследования в области наполненных полимерных систем, в том числе и наполненных полимерных покрытий, показали, что введение минеральных пигментов и наполнителей позволяет регулировать и другие важнейшие свойства композиционных материалов – деформационно-прочностные, изолирующие, противокоррозионные, адгезионную прочность, а также получать покрытия со специальными свойствами – электропроводящие, электроизолирующие, теплостойкие, огнезадерживающие, антифрикционные, противообрастающие. Влияние пигментов и наполнителей на структуру покрытия и изменение его свойств обусловлено действием двух факторов:

1) наполнением полимерной органической фазы дисперсной минеральной фазой и характером её распределения в полимерной матрице (механический или реологический фактор);

2) взаимодействием дисперсных частиц минеральной фазы с плёнкообразующим веществом (физико-химический или химический фактор). Во многом структурные особенности наполненных полимерных систем определяются физико-химическим взаимодействием полимерной фазы с поверхностью пигментных частиц. Мерой такого взаимодействия является работа адгезии между фазами, количественно определяемая термодинамическим уравнением Дюпре – Юнга [2,6]:

$$W_A = \sigma \cdot (1 + \cos \Theta), \quad (1)$$

где  $W_A$  – работа адгезии,  $\sigma$  – межфазное натяжение,  $\theta$  – краевой угол смачивания полимером поверхности пигмента.

Из уравнения (1) следует, что сила взаимодействия между полимером и пигментом определяется поверхностной энергией пигментной фазы и, следовательно, зависит от химических и энергетических параметров. Вторым параметром, входящим в уравнение Дюпре–Юнга и определяющим работу адгезии является способность полимерного плёнкообразователя смачивать пигментные частицы  $\cos\Theta$ :

$$\cos\Theta = (\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}) \cdot \sigma_{ЖГ}, \quad (2)$$

где  $\sigma_{ТГ}$ ,  $\sigma_{ТЖ}$ ,  $\sigma_{ЖГ}$  – межфазное натяжение на границе пигмент/воздух, пигмент/плёнкообразователь, плёнкообразователь/воздух.

Как видно из этого выражения, помимо  $\sigma_{ТГ}$  основным параметром, регулирующим  $\cos\theta$ , является  $\sigma_{ТЖ}$ , которое по Гуду – Овенсу – Вендту можно представить следующим соотношением [6]:

$$\sigma_{ТЖ} = \sigma_T + \sigma_J - 2 \cdot (\sigma_T^d \cdot \sigma_J^d)^{0,5} - 2 \cdot (\sigma_T^p \cdot \sigma_J^p)^{0,5}, \quad (3)$$

где  $\sigma_T^d$ ,  $\sigma_J^d$ ,  $\sigma_T^p$ ,  $\sigma_J^p$  – дисперсионные и полярные составляющие поверхностного натяжения сосуществующих фаз. В соответствии с этим, чем меньше  $\sigma_{ТЖ}$ , тем больше  $\cos\theta$  и, соответственно, работа адгезии. Таким образом, чем ближе по полярности пигментная и полимерная фазы, тем в большей степени они взаимодействуют друг с другом. В большинстве случаев плёнкообразующие вещества гидрофобны, а пигменты – гидрофильны, что обуславливает низкие значения  $\sigma_T^d$ ,  $\sigma_J^d$ ,  $\sigma_T^p$ ,  $\sigma_J^p$ , высокое межфазное натяжение, малые значения  $\cos\theta$  и низкую работу адгезии на границе пигмент/плёнкообразователь.

Поэтому большое значение имеет поверхностная обработка пигментов, имеющая целью гидрофобизацию поверхности пигментных частиц и увеличение сродства фаз в пигментированном полимерном покрытии. Во многих случаях, при наличии в плёнкообразователе реакционноспособных электронодонорных групп, способных вступать во взаимодействие с

гидроксильной поверхностью пигмента и наполнителей, взаимодействие пигментов с плёнкообразователями носит химический характер, описываемый с позиций кислотно-основного взаимодействия.

Практически это реализуется при сочетании пигментов основного характера (цинковые и свинцовые белила, крона и др.) с плёнкообразователями, содержащими карбоксильные группы. В случае атмосферных пигментов (титановые белила) также обнаружено образование «солеобразных» соединений карбоксилсодержащих плёнкообразователей с пигментами в результате замещения гидроксильных групп. Химические связи ионного или координационного типа образуются в полиакриламиде, наполненном бентонитом, оксидами алюминия, кремния, магния, в эпоксидном олигомере, наполненном алюминиевой пудрой, при температуре более 200 °С за счёт раскрытия эпоксидных групп (рис. 2.1):

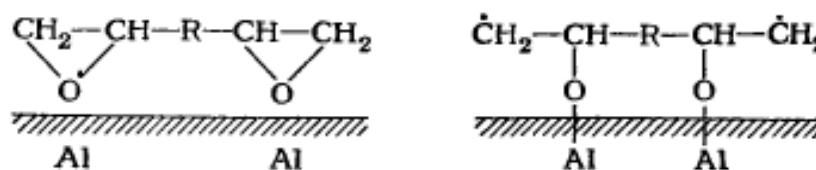


Рис. 2.1. Образование химических связей в эпоксидном олигомере

Химическое взаимодействие пигментной и полимерной фаз в покрытиях имеет место в случае пигментов, генерирующих в покрытии (в процессе его эксплуатации) окисляющие или комплексообразующие ионы. Это характерно для пигментов на основе хроматов и фосфатов металлов, свинецсодержащих пигментов. Поверхностные свойства пигментов регулируются технологией производства, дополнительной обработкой и модифицированием поверхности с помощью ПАВ. Введение пигментов в окрашиваемые материалы (пигментирование) сочетают с дезагрегацией, то есть с разрушением больших рыхлых агломераторов и прочных агрегатов пигментов на более мелкие частицы, в пределах до первичных, и равномерным распределением их в объеме с образованием устойчивой микрогетерогенной системы. Этот процесс диспергирования успешно

осуществляется только в условиях:

- 1) полного смачивания поверхности пигмента компонентами окрашиваемой среды;
- 2) наличия адсорбционного взаимодействия с окружающей средой, содержащей ПАВ-диспергаторы, в присутствии которых облегчаются и углубляются механические разрушения агрегатов под действием сдвиговых усилий в смешивающих и перетирающих машинах;
- 3) формирования межфазных адсорбционно-сольватных слоев достаточной толщины для стабилизации дисперсий пигмента от повторного сближения частиц, коагуляции и флокуляции.

Диспергирование проводят в растворах или расплавах олигомеров, или полимеров при определенных реологических характеристиках окрашиваемых смесей, используя соответствующие машины, смесители и диспергаторы.

Для сохранения дисперсности пигмента от необратимой коагуляции и фазового срастания частиц при сушке используют водные пасты пигментов после их промывки и фильтрации для изготовления водоразбавляемых красок, окраски бумажной массы, строительных и других материалов. Для пигментирования безводных материалов с помощью ПАВ отделяют воду и, смешивая и диспергируя, переводят пигмент в органическую среду (чаще всего в полимеры, а также в нелетучие растворители, пластификаторы, олигомеры), получая так называемые фляшинг-пасты, применяемые для диспергирования в пигментируемых материалах. В целях улучшения пигментных, технологических и экологических свойств, устранения слеживания и пыления, облегчения диспергирования пигмента переводят в так называемые выпускные формы: легкодиспергируемые порошки, пасты (концентраты в связующих носителях – чаще в олигомерах и полимерах), твердые частицы (стружки-чипсы), микрокапсулы, гранулы и таблетки. Выпускные формы не универсальны и применимы только для

соответствующих их специфике материалов. Наполнитель - это целевая добавка. Так, при введении в систему талька, частички которого имеют плоскую форму, материал не только упрочняется, но и повышается его атмосферостойкость. Молотая слюда улучшает термостойкость, препятствует растрескиванию пленки при высоких температурах. В зависимости от назначения материала состав пигментной части изменяется как качественно, так и количественно.

Наполнители отличаются от пигментов относительно низким показателем преломления света - он колеблется в пределах 1,45 - 1,75, а так как эти показатели мало отличаются от показателей преломления органических пленкообразователей, то наполнители обычно не способствуют укрывистости красок в данных системах. Однако, в водных красках, после испарения воды и заполнения пор воздухом, наполнители имеют достаточную укрывистость, и могут существенно снижать содержание дорогостоящих пигментов в составе ЛКМ. Разделение на отдельно пигменты и отдельно наполнители во многом условно, и на практике чаще оперируют понятием пигмент-наполнитель. Однако это вовсе не означает, что пигмент-наполнитель "дублирует" свойства пигментов. Как правило, пигменты-наполнители несут ряд специфических свойств - армируют пленку покрытия, изменяют реологию красок, обладают матирующим эффектом.

Наполнители получают двумя способами [7]:

- измельчением пород и осадочных отложений (отсюда и название - природные или натуральные);
- химическим осаждением (их называют осажденными).

Частицы природных пигментов-наполнителей существенно крупнее, чем у продуктов, полученных осаждением.

Пигменты-наполнители имеют различную форму частиц, зависящую от формы кристалла химического соединения и от способа измельчения. Их существует два - сухой и мокрый. Мокрый размол и микронизация дают более гладкие и круглые частицы, что является более предпочтительным

сухому размолу, так как гладкие частицы вызывают в процессе производства ЛКМ меньший износ оборудования. Форма кристаллов частиц пигментов-наполнителей определяет три типа строения: зернистый, игольчатый и пластинчатый. Пигменты-наполнители имеющие игольчатое строение частиц дают осадок в краске в виде неупорядоченного кистеобразного слоя, который затем легко удаляется путем перемешивания в отличии от плотных осадков, образованных наполнителями зернистого строения (в частности, при использовании в качестве наполнителя в воднодисперсионных системах только дешевого мела МТД-2 образуется очень плотный "камнеподобный" осадок, который практически не перемешивается). Кроме того, игольчатые наполнители укрепляют структуру сухих пленок как армирующие добавки. Использование таких наполнителей весьма целесообразно в грунтовках, так как при применении данного типа наполнителя пленка грунтовочного слоя имеет шероховатую поверхность, что существенно увеличивает адгезию последующих слоев. Особо ценными свойствами обладают наполнители с пластинчатой (чешуйчатой) формой частиц (каолин, тальк, слюда). Благодаря своей форме в ЛКП они стремятся расположиться слоями, находящимися друг над другом. Такая упаковка частиц является значительно более плотной и создает перекрывание зазоров между слоями, что в свою очередь существенно понижает газо-, водо-, светопроницаемость покрытий. Наиболее известным и давно применяемым пигментом-наполнителем для лакокрасочных систем является карбонат кальция (мел, известняк, мрамор)  $\text{CaCO}_3$  - природный продукт белого цвета. Основным минералом для всех трех разновидностей карбоната кальция является кальцит (известковый шпат) -  $\text{CaCO}_3$  тригональной структуры. Мел представляет собой отложения раковин морских организмов (это тонкозернистая разновидность известняка). Содержание карбоната кальция в меле достигает 95%, примесями являются глины, глауконит, оксиды железа. Известняк и мрамор имеют явно выраженное кристаллическое строение. Известняк - самая распространенная осадочная порода, используемая для получения извести, цемента и т.п., а



также как исходный продукт для получения наполнителя в лакокрасочной промышленности. Основной примесью в известняке к карбонату кальция является карбонат магния (до 3 %), присутствующий в виде доломита -  $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ , а также небольшие количества окислов алюминия (до 0,15 %) и железа (до 0,25 %). Большинство известняков образовалось в результате отложений кальциевых солей, карбонизованных растворенной в воде двуокисью углерода. Карбонат кальция широко применяется в производстве лакокрасочных материалов, пластмасс, резины, герметиков, бумаги, косметических и фармпродуктов.

Обычные сорта карбоната кальция имеют высокую химическую активность в карбоксилсодержащих пленкообразующих системах (алкидных и пр.) и благодаря этому существенно могут быть повышены защитные свойства покрытий (водо- и коррозионностойкость, механическая прочность и другие показатели). Наполнители на основе карбоната кальция широко применяются в водных красках, используемых для отделки жилых помещений, а также для простой побелки (в смеси с известью). Основным достоинством мела является способность понижать внутренние напряжения в покрытиях (так как он является мягким минералом). Из кристаллического светлого мрамора получают специальные сорта карбоната кальция (кальциты), имеющие высокий коэффициент отражения, малую маслосмолемкость и которые значительно менее гидрофильны и химически активны, чем мел.

Для получения высокодисперсного наполнителя его подвергают микронизации (используют механическое, струйное и ультразвуковое измельчение). Измельченный мрамор (микрокальцит) применяется для получения светлых атмосферостойких покрытий, но особенно рекомендуется в материалах, в которых требуется повышенная прочность и твердость (маркировочные покрытия, дорожная разметка и пр.). Его также используют в антикоррозионных грунтовках, эксплуатируемых в атмосфере кислых сред.

## 2.4. Грунтовки

Этим термином обозначают группу материалов, представляющих собой суспензии пигментов или их смесей с наполнителями в пленкообразующем веществе, образующих после высыхания непрозрачную однородную пленку. Суспензия (взвесь) смесь веществ, из которых одно (твердое) распределено в виде мельчайших частичек в другом (жидкости) во взвешенном состоянии. Грунтовки предназначаются для нанесения первого слоя покрытия, поэтому к ним предъявляются высокие требования. Они должны обеспечивать хорошее сцепление пленки (адгезию) с окрашиваемой поверхностью и с покрывными материалами, наносимыми по грунтовке (межслойная адгезия). Кроме того, грунтовки должны надежно защищать поверхность изделий и иметь высокую коррозионную стойкость. Для этого в состав грунтовок вводят специальные пигменты. Существует несколько типов грунтовок. Изолирующие грунтовки обеспечивают низкую проницаемость пленки, препятствуя проникновению влаги, агрессивных сред к окрашенной поверхности. Обычно в такие грунтовки добавляют железный сурик, цинковые белила (оксид цинка) и др. Пассивирующие грунтовки содержат в составе пигменты, способные пассивировать металл. Это в первую очередь различные хроматы и фосфаты, при введении которых в грунтовку даже в небольших количествах на поверхности металла образуется защитная оксидная пленка, предотвращающая коррозию. Протекторные грунтовки содержат в своем составе до 90 % металлических пигментов (порошки цинка, сплав цинка с магнием, свинец). Защита металла протекторными грунтовками обусловлена тем, что при контакте с электролитом лакокрасочный материал, содержащий порошок цинка, цементируется продуктами коррозии цинка, образуя уплотненный слой пленки, который становится непроницаемым. Фосфатирующие грунтовки применяются для фосфатирования поверхности изделий из черных и цветных металлов. Грунтовки облегчают пассивацию металла, фосфатируют его и способствуют значительному повышению адгезии пленки как к черным, так

и к цветным металлам. Обычно эти грунтовки состоят из двух компонентов основы и кислотного разбавителя, содержащего ортофосфорную кислоту. Грунтовки-преобразователи ржавчины наносятся непосредственно на поверхность, с которой не удалены продукты коррозии (ржавчина, окалина). В состав грунтовок входит ортофосфорная кислота, которая превращает эти продукты в нерастворимые фосфаты железа. Эти грунтовки одновременно с преобразованием ржавчины создают на поверхности полимерную пленку, придающую коррозионную стойкость всему покрытию. Грунтовки чрезвычайно важные материалы. К сожалению, часто пренебрегают рекомендациями и требованиями по окраске, когда в качестве первой окрасочной операции предлагается грунтование, а это приводит к снижению срока службы покрытия, ускорению коррозии подложки, необходимости более частой перекраски и в конечном счете к перерасходу более дорогих покрывных материалов, увеличению стоимости окрасочных работ. Подсчитано, что при правильной окраске в общем количестве лакокрасочных материалов грунтовки должны составлять до 30%.

Следует отметить, что грунтовки не обладают высокими декоративными свойствами, поэтому практически не используются самостоятельно в качестве отделочных материалов.

## **2.5. Растворители**

Растворители представляют собой смеси, которые, как правило, при комнатной температуре находятся в жидком состоянии. Здесь представлены растворители, которые нашли наиболее широкое применение при производстве и нанесении лакокрасочных материалов [7].

Ацетон – основным методом получения ацетона является кислотное разложение гидропероксида кумола. Ацетон технический выпускается трёх марок. Ацетон применяется для растворения эпоксидных смол, сополимеров винилхлорида, полиакрилатов, хлоркаучука. Высокая летучесть ацетона ограничивает его использование в чистом виде для растворения

плёнкообразующих веществ, хотя в ряде случаев, например, в лакокрасочных материалах, наносимых при отрицательных температурах, в пищевых лаках и красках на основе виниловых полимеров, такое применение оправдано.

Бензол – получают из продуктов пиролиза нефти и из каменноугольного сырого бензола, является растворителем масел, жиров, восков, каучуков, простых и сложных эфиров целлюлозы, крезолоформальдегидных и некоторых кремнийорганических смол.

Бутилацетат – получают нагреванием нагреванием бутилового спирта и уксусной кислоты в присутствии катализаторов. Наиболее широко распространённый растворитель при получении и применении лакокрасочных материалов. Растворяет эфиры целлюлозы, масла, жиры, хлоркаучук, виниловые полимеры и т.д.

Бутиловый спирт – получают методом конденсации ацетальдегида. Растворитель масел, жиров. В смесях с этиловым спиртом применяется для растворения мочевиноформальдегидных олигомеров, поливинилбутираля, в смеси с ксилолом – для растворения полиакрилатов. Является добавкой к большинству смесевых растворителей, повышая их растворяющую способность. Улучшает адгезию покрытий за счёт снижения поверхностного натяжения. Препятствует помутнению плёнок.

Диизобутилкетон – этот высококипящий растворитель является одним из лучших диспергаторов поливинилхлоридных органодисперсий.

Изопропилбензол – получают путём алкилирования бензола. Растворяет полиакрилаты, полиметакрилаты, полистирол и другие полимеризационные полимеры. Как растворитель используется довольно редко.

Изопропиловый спирт – получают методом сернокислотной или прямой гидратации из пропилена. Применяется взамен этилового спирта при растворении поливинилбутираля.

Ксилол – по получению и свойствам подобен толуолу. Из трех изомеров наилучшей растворяющей способностью обладает о-ксилол, что

проявляется в высоком значении КБ и низком значении АТ. Однако смесь изомеров является более плохим растворителем, чем толуол. Это, по-видимому, можно объяснить высоким содержанием в технических растворителях м- и п-ксилолов. Применяется ксилол для растворения алкидностирольных и дивинилацетиленовых полимеров, бутанолизированных меламиноформальдегидных смол. В некоторых рецептурах эмалей, ксилол можно применять вместо сольвента.

Метилацетат – образуется в виде побочного продукта при производстве поливинилового спирта. По растворяющей способности метилацетат аналогичен ацетону и применяется в ряде случаев как его заменитель. Однако он обладает большей токсичностью, чем ацетон.

Метилизобутилкетон – получают из ацетона и изопропилового спирта. МИБК является растворителем многих плёнообразователей, хотя его растворяющая способность ниже, чем у МЭК. Он используется в качестве одного из основных растворителей ацетилцеллюлозы, сополимеров винилхлорида, эпоксидных смол. Является одним из компонентов типографских, художественных красок и органодисперсионных материалов.

Метиловый спирт – традиционный способ получения – сухая перегонка древесины. Метиловый спирт хорошо смешивается со сложными эфирами, плохо – с алифатическими углеводородами. Слабо растворяет жиры, масла, хорошо растворяет нитрат целлюлозы, поливинилацетат, новолачные смолы. Используется в качестве соразтворителей в смывках. Обладает очень большой токсичностью.

Скипидар – получают путём промышленной переработки в основном сосновой древесины. Скипидар применяют в качестве разбавителя алкидностирольных красок. В настоящее время используется редко.

Сольвент – получают в процессе коксования каменного угля и при пиролизе нефтяных фракций. Сольвент каменноугольный представляет собой смесь ароматических углеводородов с небольшим содержанием нафтенных, парафиновых и непредельных циклических углеводородов. Так, в

нефтяном сольвенте присутствует около 56 % ароматических углеводородов, а остальное составляют непредельные углеводороды. Сольвент применяется для растворения масел, битумов, каучуков, мочевино- и меламиноформальдегидных олигомеров, полиэфиров, терефталевой кислоты, полиэфирамидов и полиэфиримидов, меламиналкидных лакокрасочных материалов.

Толуол – получают из нефтяных фракций и каменноугольной смолы. По растворяющей способности подобен бензолу, однако в отличие от него не растворяет природные смолы шеллак и копал, а также сложные эфиры целлюлозы. Применяется для растворения тощих алкидов. При содержании 30-40% масла в алкидах не требуется добавка алифатических растворителей. Растворяет кремнийорганические смолы, полистирол. В качестве основной добавки применяется в смесевых растворителях для растворения эпоксидных, виниловых и акрилатных полимеров, хлоркаучука.

Уайт-спирит – относится к нефтяным растворителям, получаемым в результате перегонки нефти. Наиболее широко применяется в лакокрасочной промышленности. Используется в качестве растворителя жирных алкидов, некоторых каучуков, полибутилметакрилата, эпоксиэфиров, используется также при разбавлении олиф. В качестве растворителя вместо уайт-спирита также можно использовать нефрас 150/180.

Циклогексанон – получают методом каталитического окисления циклогексана. Обладает высокой растворяющей способностью по отношению к сложным эфирам целлюлозы, жирам, маслам, большинству природных и синтетических полимеров. Применяется в качестве растворителя при получении полиуретановых эмалей. Используется также для получения циклогексановых олигомеров.

Наиболее часто используемые в процессе производства покрытий растворители — это ароматические и алифатические углеводороды, сложные эфиры уксусной кислоты, эфиры гликоля, спирты и некоторые кетоны. Они

растворяют пленкообразующие вещества, находящиеся в твердом и вязкотекучем состоянии, что обеспечивает решение проблемы совместимости компонентов краски, улучшает смачиваемость пигментов и диспергируемость, а также позволяет контролировать стабильность в процессе хранения и вязкость ЛКМ. Растворители способствуют удалению воздуха из жидкой поверхностной пленки, контролируют характер изменения во время сушки, контролируют розлив и способствуют формированию глянцевых покрытий. Органические растворители используются в большинстве ЛКМ, включая водные, где они играют очень важную роль. После нанесения краски, растворитель должен испариться как можно полнее из пленки. Если не предпринимать особых мер предосторожности, растворители улетучиваются в атмосферу и загрязняют окружающую среду. Чтобы защитить работников от воздействия токсичных летучих растворителей, необходимо принять меры безопасности, например, установить систему вентиляции и откачки воздуха. Для защиты окружающей среды, то есть для предотвращения попадания растворителей в атмосферу, устанавливают специальное оборудование, которое сжигает пары растворителей, а иногда и оборудование, которое рекуперировывает растворители и делает его пригодным для повторного использования. Другим способом защиты окружающей среды от паров растворителей является разработка и применение новых ЛКМ с низким содержанием растворителя или вообще без растворителя, например, сухих красок, водоосновных и порошковых покрытий.

### **3. Органорастворимые лаки и краски**

Лаками называются растворы смол в органических растворителях. В масляных лаках пленкообразователем, кроме смолы, является также переработанное растительное масло. После высыхания лаки образуют на поверхности покрываемых ими изделий твердые прозрачные (за исключением асфальтобитумных лаков) и блестящие пленки, выполняющие защитные и

декоративные функции. Их применяют для лакирования окрашенных и неокрашенных поверхностей изделий.

На основе лаков с различными наполнителями и пигментами готовят грунтовки и шпаклевки. Большое количество лаков расходуется на приготовление эмалевых красок. Основными компонентами лаков являются пленкообразующие вещества и растворители. Кроме того, в состав лаков могут входить также разбавители, пластификаторы, катализаторы и инициаторы. В некоторых случаях для окрашенных лаков применяют органические красители. По назначению лаки подразделяют на следующие группы: для наружных работ (атмосферостойкие), для внутренней отделки, для художественных работ, стойкие к агрессивным средам, термостойкие, электроизоляционные и лаки специального назначения (например, лаки для отделки кожи, для покрытия жести консервных банок и др.).

По природе пленкообразующего вещества лаки подразделяют на следующие группы [8]:

- масляные (масляно-смоляные), изготовленные на основе растительных масел, натуральных и синтетических смол;
- смоляные, изготавливаемые на основе натуральных и синтетических смол;
- эфироцеллюлозные, изготавливаемые на основе эфиров целлюлозы;
- асфальтобитумные, изготавливаемые на основе натуральных и искусственных асфальтов и битумов.

Смоляные и эфироцеллюлозные лаки не содержат растительных масел. Асфальтобитумные лаки готовят без масел и с добавкой масел. Они составляют обширную группу лаков с особыми свойствами (непрозрачные, черного цвета), а поэтому их обычно рассматривают отдельно. Каждую из указанных групп подразделяют далее по типу содержащейся в лаке смолы.

По характеру пленкообразования лаки подразделяют на две группы:

- 1) лаки, образующие твердые пленки исключительно за счет испарения



содержащихся в них летучих растворителей. Такие лаки иногда называют летучими; их пленки, как правило, термопластичны и растворимы в органических растворителях;

2) лаки, образующие пленки не только за счет испарения растворителей, но и в результате химических превращений (сшивания) пленкообразующих веществ; пленки этих лаков имеют трехмерное строение, вследствие чего они не плавятся и не растворяются. В первую группу входят смоляные лаки, в частности спиртовые, нитро- и асфальтобитумные, во вторую — все маслосодержащие лаки (масляные, алкидные), а также полиэфирные ненасыщенные, бакелитовые и некоторые эпоксидные. Лакированные и нелакированные поверхности изделий часто дополнительно отделывают (располировывают) политурами. Они отличаются от лаков меньшей концентрацией пленкообразователя (смолы) и меньшей вязкостью. Наиболее распространены так называемые спиртовые политуры, применяемые для располировки поверхности деревянных изделий.

Масляные лаки. Представляют собой растворы смол и растительных масел с сиккативами в органических растворителях (уайт-спирите, скипидаре и др.). В их производстве преобладает применение синтетических смол (алкидных, маслорастворимых фенолоформальдегидных и др.). Из естественных смол наибольшее значение сохранили продукты переработки канифоли (резинаты кальция и цинка, эфиры канифоли). В процессе сплавления смолы с маслом происходит химическое модифицирование их (переэтерификация и др.) [7]. Многие смолы, особенно алкидные, как и растительные масла, по химической природе представляют собой сложные эфиры. Вступая во взаимодействие с маслом, они могут обмениваться своими спиртовыми или кислотными остатками, образуя модифицированные смолы, которые и являются пленкообразующей основой масляных лаков. Назначение масляных лаков определяется их составом и свойствами лаковых пленок, которые в зависимости от состава имеют большую или меньшую твердость и эластичность. Степень твердости пленок обусловлена природой

смолы и ее количеством, а эластичность связана с наличием в них масла.

Чем больше содержится в лаке масла (жира), тем более жирным считается этот лак, тем более эластична и атмосферостойчива его пленка. Вязкость лаков регулируют добавлением растворителей и разбавителей, скорость высыхания - сиккативами, твердость и блеск — подбором соответствующих смол. В зависимости от выбранного соотношения масла и смолы (на основе канифоли) масляные лаки разделяют на жирные, средние и тощие.

Жирные масляные лаки содержат большое количество масла (75 % пленкообразующей основы), в результате чего образуют более эластичные и атмосферостойкие пленки. Благодаря этому их применяют для наружных работ и для окраски изделий, подверженных изгибанию и другим деформациям. Однако пленки жирных лаков имеют недостаточную твердость, плохо шлифуются и полируются, а поэтому их стараются применять в основном для тех поверхностей, которые не подвержены трению, удару и т. п.

Тощие масляные лаки содержат меньше масла (30 %). Они высыхают быстрее, образуя более блестящие и твердые, но менее эластичные пленки. Такие пленки хорошо шлифуются, но менее атмосферостойки. Эти свойства обусловили применение тощих масляных лаков для различных внутренних работ (лакирование мебели и др.).

Средние масляные лаки (55 % масла) по своим свойствам занимают промежуточное место между жирными и тощими лаками. Как правило, пленки их достаточно влагостойки, тверды и сравнительно хорошо шлифуются. Эти лаки применяют преимущественно для внутренних (покрытие полов) и в меньшей степени для наружных работ. Ассортимент масляных лаков составляют лаки общего потребления и специального назначения. В продажу поступают масляные лаки общего потребления, представляющие собой вязкие прозрачные растворы алкидных или канифольных смол, модифицированных растительными маслами. Цвет их от

светло - желтого до коричневого.

Применяют для наружных и внутренних покрытий по окрашенным масляными красками древесине и металлам, а также для разведения густотертых масляных красок.

Смоляные лаки. Это растворы синтетических или естественных (природных) смол в органических растворителях. В отдельные лаки для повышения эластичности их пленок добавляют пластификаторы. Высыхание лаковой пленки смоляных лаков заканчивается за время от нескольких минут до 2-4 ч, т. е. значительно быстрее, чем у масляно-смоляных лаков. Полное высыхание их лаковых пленок достигается уже при испарении летучих растворителей и разбавителей. Такие лаки иногда называют летучими. К ним относятся, в частности, спиртовые лаки. В зависимости от вида используемых смол смоляные лаки подразделяют на следующие группы: лаки на основе спирторастворимых смол (спиртовые лаки), алкидные, ненасыщенные полиэфирные, полиакриловые, полиуретановые, эпоксидные и др.

Спиртовые лаки и политуры раньше были единственными смоляными лаками, применяемыми для отделки мебели, кожи, музыкальных инструментов, изделий из стекла, металлов и т. д. В настоящее время для их приготовления чаще всего применяют шеллак — из природных смол, фенолоформальдегидные смолы — из синтетических. Спиртовые политуры отличаются меньшим содержанием смолы (10—25 %), чем спиртовые лаки (не менее 30 %). Они лучше впитываются в древесину, обеспечивая лучшее заполнение пор и прочное прилипание. Ими отделывают (полируют) нелакированные и лакированные поверхности деревянных изделий. Иногда спиртовые лаки и политуры подкрашивают органическими красителями.

Алкидные лаки. Ассортимент лаков на основе алкидных смол широк. Важнейшими из них являются глифталевые (ГФ) и пентафталевые (ПФ) лаки, получаемые из соответствующих смол (с сиккативами) путем растворения их в уайт-спирите и др [7].

Они несколько сходны с масляно-смоляными лаками. Существенное различие заключается в том, что масляно-смоляные лаки состоят преимущественно из смеси масла со смолой, тогда как в глифталевых и пентафталевых лаках молекулы растительного масла химически связаны с фталевым ангидридом и пентаэритритом. В зависимости от количества жирных кислот растительных масел, применяемых для модификации смол, и степени их ненасыщенности различают жирные, средней жирности и тощие алкидные смолы. Более жирные алкидные смолы используют для наружных, а тощие — преимущественно для внутренних лаковых покрытий. Пленки лаков на основе жирных алкидных смол атмосферостойки, эластичны и достаточно тверды, поэтому глифталевые и пентафталевые лаки успешно заменяют лаки на основе натуральных масел. В основном они идут на приготовление эмалевых красок. Пленки алкидных лаков и эмалей, однако, недостаточно устойчивы к действию нефтепродуктов. Для повышения устойчивости их к действию бензина и минеральных масел (например, для автомобильных эмалей) алкидные смолы сочетают с алкилфенольными, а также мочевино и меламиноформальдегидными смолами.

Полиэфирные лаки готовят на основе ненасыщенных полиэфирных смол (полиэфирмалеинатных, полиэфиракрилатных, полиэфирумаратных), получаемых при взаимодействии ненасыщенных двухосновных кислот (малеиновой, метакриловой, фумаровой) с двухатомным спиртом гликолем. Наиболее известны полималеинатные ненасыщенные лаки (многокомпонентные), используемые для высококачественной отделки мебели, радиоприемников, телевизоров и др. Они состоят из трех компонентов: полуфабрикатного лака — раствора ненасыщенной смолы в жидком реакционноспособном мономере (стироле или метилметакрилате) или олигомере, инициатора (гидроперекись кумола) и ускорителя (нафтенат кобальта).

Последние добавляются в лак перед его употреблением. Такие полиэфирные лаки не содержат летучих растворителей или содержат их

(ацетон, бутилацетат) в очень небольшом количестве, а поэтому могут образовывать уже при однократном нанесении относительно толстые пленки (200—300 мкм). Непосредственно перед нанесением в полуфабрикатный полиэфирный лак вводят гидроперекись кумола и раствор нафтената кобальта. Гидроперекись кумола инициирует реакцию сополимеризации стирола или олигомерного эфира метакриловой кислоты с ненасыщенной полиэфирной смолой, а нафтенат кобальта ускоряет эту реакцию. В результате реакции сополимеризации жидкая пленка целиком (без испарения каких-либо веществ) отверждается, превращаясь в трехмерный полимер, не размягчающийся при нагревании, причем практически без усадки, так как побочных продуктов реакция не дает. Для предотвращения окисляющего действия кислорода воздуха на пленку, задерживающего процесс сополимеризации со стиролом, в полуфабрикатный лак вводят немного парафина или синтетических жирных кислот, образующих на поверхности пленки тончайший защитный слой. Лаковые пленки ненасыщенных полиэфиров отличаются высокой твердостью и при нагревании не размягчаются. Они отличаются также от размягчающейся пленки нитролаков более высоким (зеркальным) блеском, морозостойкостью, водостойкостью и химической стойкостью, в частности стойкостью к действию бензина, спирта и пищевых жиров. Эти достоинства благоприятствуют применению полиэфирных лаков для покрытия кухонных столов, лицевой поверхности шкафов и др.

Лаки на основе полиакрилатов образуют прозрачные атмосферостойкие эластичные покрытия с хорошей адгезией; их применяют для электроизоляции, для отделки кожи, в живописи и др. Покрытия, однако, недостаточно теплостойки. В качестве растворителей применяют ароматические углеводороды, ацетон, дихлорэтан. Для разбавления используют лаковый бензин. В сочетании с нитроцеллюлозой акриловые смолы применяют при изготовлении эмалевых красок для легковых автомобилей.

Полиуретановые лаки дают пленки, которые могут отверждаться без горячей сушки (однокомпонентные лаки) или только при горячей сушке (лаки, состоящие из двух компонентов, смешиваемых перед нанесением). Эти лаки перспективны; их используют для отделки мебели, паркета, кожи и др. В зависимости от состава они дают твердые и эластичные покрытия с хорошей адгезией и высокой стойкостью к действию тепла, влаги и химических реагентов. Полиуретановые покрытия с трехмерной структурой отличаются, кроме того, высокой стойкостью к истиранию. Полиуретановыми лаками отделывают изделия из древесины, металлов, кожи, резины и др.

Эпоксидные лаки применяют обычно в виде двухкомпонентных составов (раствора смолы и отвердителя). С помощью отвердителей (полиаминов и др.) пленки лаков приобретают трехмерную структуру. Часто отвердителями служат полиамидные и другие смолы, взаимодействующие с эпоксидными соединениями. Известны, например, эпоксидно-полиамидные лаки. Пленки эпоксидных лаков имеют большую твердость, влагостойкость и высокую химическую стойкость. Эти свойства позволяют применять эпоксидные лаки для покрытия химической аппаратуры и изделий, работающих в условиях повышенной влажности и температуры.

Нитроцеллюлозные лаки (НЦ). Представляют собой растворы нитроцеллюлозы (коллоксилина) с другими пленкообразователями и пластификаторами в летучих органических растворителях. Пленки их прозрачны и бесцветны, но при добавлении в лак органических красителей получают и окрашенные прозрачные лаки различного цвета. Нитролаки нашли широкое применение для лакирования мебели, карандашей, кожи, клеенки и других изделий, в автомобиле и самолетостроении, а также в других отраслях промышленности. Их распространение обусловлено быстрым высыханием пленок, что связано с применением летучих органических растворителей (ацетона, этил ацетата, бутилацетата и амилацетата). Для разбавления лаков применяют спирты и ароматические

углеводороды.

Для различных видов нитролаков время высыхания их пленок составляет от 15-20 мин до 1 ч, что позволяет быстро, когда это необходимо, наносить второй слой лака. Для лакирования мебели применяют главным образом нитроглифталевые лаки, пленки которых при комнатной температуре высыхают через 20-40 мин, хорошо шлифуются и после полирования имеют блестящий вид. Достоинствами нитролаков, помимо их быстрого высыхания, являются: достаточно высокая влагостойкость и бензостойкость, твердость и механическая прочность пленок, легкость исправления дефектов; пленки прозрачны, бесцветны и могут окрашиваться в любой цвет. Недостатками нитроцеллюлозных пленок являются малая светостойкость, сильная горючесть и слабая адгезионная способность, растрескивание на сгибах. Эти недостатки, однако, устраняются добавками различных смол и пластификаторов.

Асфальтобитумные лаки. Это вязкие растворы (черного цвета) нефтяных битумов, а также каменноугольных пеков в бензине-растворителе, скипидаре, сольвент-нафте и их смесях. Обычно используют твердые битумы с высокой температурой размягчения (110-135 °С).

Асфальтобитумные лаки получают из дешевого сырья. Они способны образовывать блестящие черные пленки, отличающиеся высокой влагостойкостью, химической стойкостью и электроизоляционными свойствами. Лаки применяют для предохранения черных металлов от коррозии, а дерева — от гниения. Недостатками асфальтобитумных лаков являются пониженная теплостойкость пленок и слабая стойкость их к действию прямых солнечных лучей, которые вызывают через некоторое время разрушение (растрескивание) лакового покрытия. Эти недостатки устраняются введением в асфальтобитумные лаки полимеризованных масел и производных канифоли. Безмасляные асфальтобитумные лаки применяют для покрытия скобяных изделий, предметов домашнего инвентаря и других изделий из черных металлов для предохранения их от коррозии, в частности

в течение времени хранения их на складах.

Асфальтобитумные масляные лаки получают сплавлением битумов и пеков с растительным маслом и продуктами переработки канифоли при температуре до 280 °С с последующим добавлением сиккативов и охлаждением, а затем растворением в растворителях. Введение канифоли и ее производных в состав асфальтобитумных лаков улучшает свойства пленок. Улучшается также совместимость асфальтов и битумов с растительными маслами (содержание масел в лаках можно повысить). Масляные асфальтобитумные лаки применяют для покрытия многих металлических изделий, в частности велосипедов, деталей автомашин (шасси, рамы и др.). Они известны в основном как влагозащитные, электроизоляционные и кислотоустойчивые лаки.

#### **4. Воднодисперсионные краски**

В зависимости от типа пленкообразующего вещества краски делят на следующие группы: масляные, эмалевые, водоэмульсионные, казеиновые и другие клеевые краски, а также силикатные и известковые красочные составы.

Эмалевые краски представляют собой высокодисперсные суспензии пигментов в лаках. Их называют также лаковыми красками. Получают их замешиванием и растиранием пигментов с растительным маслом или лаком, а затем разведением полученной пасты масляным или иным лаком.

Достоинством эмалевых красок является возможность получения блестящей поверхности, напоминающей поверхность стеклоэмали. Благодаря этому можно окрасить изделие один раз и получить красивое покрытие с достаточной стойкостью к различным воздействиям. Для повышения влагостойкости изделия или повышения прилипаемости пленки эмали применяют специальные грунтовки, которые наносят первым слоем. Для выравнивания поверхности, заделывания трещин применяют шпатлевки (шпаклевки) [7]. Грунтовки наносят непосредственно на поверхность, подготовленную для окраски; они должны



хорошо прилипать к ней. Шпатлевки наносят по грунту или непосредственно по материалу. Шпатлевка должна хорошо прилипать и не растрескиваться после высыхания. Пленки некоторых эмалей (нитроэмали), которые не имеют особого блеска, покрывают еще лаками. Эмалевые краски подразделяют на подгруппу в зависимости от вида лака, взятого для их приготовления. Наиболее распространены масляные эмалевые краски, алкидные, мочевиноалкидные, меламиноалкидные эмали и нитроэмали.

Водоземulsionные краски - это суспензии пигментов в водных эмульсиях пленкообразующих веществ. Наибольшее распространение получили эмульсионные краски на основе водных дисперсий поливинилацетата и акриловых смол, а также стирол-бутадиенового латекса. Водоземulsionные краски различного назначения, кроме пленкообразующего вещества, пигментов и наполнителей, содержат пластификаторы и функциональные добавки: эмульгаторы, диспергаторы пигментов, наполнителей, загустители, консерванты и ингибиторы, предотвращающие коррозию металлических поверхностей. Водоземulsionные краски обладают многими достоинствами: слабый запах, неогнеопасны и быстро высыхают. Их пленки обладают достаточно высокой атмосферостойкостью, хорошей адгезией к древесине, бетону, кирпичу и даже к старым покрытиям. Благодаря устойчивости к действию щелочи эти краски можно наносить по свежей штукатурке и цементу. Их разбавляют водой, легко наносят валиком, кистью и краскораспылителем, причем даже на влажные поверхности и при повышенной влажности воздуха. Они быстро сохнут (от 30 мин до 2—3 ч) [9]. Поэтому водоземulsionные краски широко применяют не только для внутренних, но и для наружных покрытий. Использование эмульсий для приготовления красок приводит к существенному удешевлению их, к экономии многих дефицитных органических растворителей, к резкому улучшению условий работы с этими красками, так как многие растворители токсичны и сильно огнеопасны. Особенностью пленкообразования эмульсионных красок является

самослипание частиц пленкообразователя после испарения воды. Хотя получаемые при этом высохшие пленки пористые и менее блестящие, чем пленки масляных и эмалевых красок, тем не менее совокупность их положительных свойств обеспечивает пригодность водоэмульсионных красок для широкого и самого разнообразного применения. Недостатками водоэмульсионных красок являются их относительно низкая стабильность при хранении, в особенности при пониженных температурах, возможное образование плотных осадков при длительном хранении и изменение цветового оттенка, а также запах, обусловленный наличием остатков мономера.

Клеевые красочные составы (краски) представляют собой суспензии пигментов и наполнителей в водных клеевых растворах. В качестве пленкообразующего этих составов применяют костный, крахмальный и мучной клеи, а также карбоксиметилцеллюлозу и др. Обычно для клеевых красочных составов применяют сухие клеевые краски, представляющие собой смесь пигментов с наполнителями (мелом). Водную пасту пигментов и мела смешивают с клеевым раствором и разбавляют водой до требуемой консистенции [9].

Сухие клеевые краски выпускают разного цвета. Состоят они из смесей порошков мела и пигментов. Из них готовят клеевые красочные составы на месте потребления, размешивая их в растворе клея. Их применяют для окраски (побелки) оштукатуренных поверхностей внутри помещений. Клеевыми красками обычно покрывают оштукатуренные поверхности, загрунтованные раствором медного купороса, клея и хозяйственного мыла. При высыхании грунта образуется пленка нерастворимой в воде медной соли жирных кислот, которая препятствует впитыванию клеевого красочного состава штукатуркой. Однако клеевые красочные пленки недостаточно устойчивы к воздействию воды, их можно смыть горячей водой.

Силикатные краски имеют в основном строительное назначение и представляют собой суспензии щелочестойких пигментов и наполнителей (мела) в

водном растворе калиевого жидкого (растворимого) стекла. Их выпускают в виде густых паст, которые перед употреблением разбавляют водой до необходимой консистенции, или сухих смесей пигмента с мелом, из которых краски готовят размешиванием в водном растворе жидкого стекла. Применяют их для окраски цементных, гипсовых и известковых поверхностей, а также для покрытия деревянных изделий и сооружений для уменьшения их горючести.

ЛКМ на водной основе, отвечающие современным экологическим требованиям, занимают одно из ведущих мест в ассортименте лакокрасочной продукции. Они представляют собой двухфазные системы: дисперсной фазой служит полимер, олигомер, пигменты и другие добавки, дисперсной средой – вода. Водные дисперсии относятся к лиофобным коллоидным системам. К их основным преимуществам относятся низкая токсичность, быстрое высыхание, возможность окрашивать влажные поверхности и проводить окрасочные работы при повышенной влажности воздуха.

Основными компонентами воднодисперсионных ЛКМ, кроме дисперсий полимеров и воды, являются загустители, пигменты, неорганические наполнители, а также растворители (коалесценты), диспергирующие агенты, консерванты. Полученные покрытия должны хорошей укрывистостью и внешним видом, чтобы обеспечивать декоративный эффект, а также надежно защищать подложку от влияния атмосферы в различных климатических условиях.

В качестве загустителя в ВД красках применяются в основном эфиры целлюлозы. Они выполняют роль реологических добавок, которые применяют для достижения реологических свойств водно-дисперсионных ЛКМ, оптимальных для их получения, хранения и нанесения. При выборе загустителя для рецептуры конкретного ЛКМ следует помнить, что загуститель включается в структуру покрытия и влияет на его свойства, в частности водо- и атмосферостойкость.

Пленкообразователи. 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 плёнку, обладающую 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 не покрытий из нескольких слоёв разнородных лакокрасочных материалов. Обычно плёнкообразователи 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 комплексообразованием. Так, пленкообразователем в стирол-бутадиеновых воднодисперсионных красках является сополимер бутадиена с 60-65 % стирола. Под пленкообразованием из дисперсий понимается процесс слипания 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 её 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 неё пластификаторы, растворители, смягчители.

Функциональные добавки - это вспомогательные вещества, применяемые для улучшения процессов пленкообразования и нанесения ЛКМ, повышения стабильности и долговечности красок и покрытий, а также для придания им каких-либо специальных свойств. Основные используемые в настоящее время добавки можно разделить по их назначению на следующие группы: коалесценты (пленкообразующие добавки), пеногасители, смачивающие или диспергирующие агенты, нейтрализующие агенты, биоциды (консерванты). Помимо перечисленных, для модификации поверхностных свойств используют матирующие агенты, носки, агенты, регулирующие розлив, и другие.

Коалесценты. К ним относятся добавки, улучшающие слипание (коалесценцию) полимерных частиц в процессе формирования покрытия. Это малолетучие органические жидкости, ограниченно или неограниченно растворимые в воде, обеспечивающие временную (лишь на период пленкообразования) пластификацию полимера и практически полностью испаряющиеся из пленки в процессе пленкообразования или в начальный период эксплуатации покрытия. Они понижают минимальную температуру пленкообразования (МТП) (как и основные пластификаторы), а при температуре выше МТП обеспечивают более полную монолитизацию промежуточного геля при формировании пленки. Кроме снижения МТП, пленкообразующие добавки влияют на время высыхания и твердость

покрытия. Использование растворителей с высокой температурой кипения, из-за их высокой пластифицирующей активности может приводить к повышению грязеудержания покрытия. Пленкообразующие добавки также влияют на вязкость и смачиваемости ЛКМ и на устойчивость покрытия к мокрому истиранию. В практической работе следует помнить, что чаще всего при добавлении коалесцентов дисперсии и краски теряют коллоидную стабильность. При быстром добавлении этих веществ могут образовываться микрогели или произойти полная коагуляция. Это явление (так называемый «шок от действия растворителя») можно предотвратить путем медленного введения коалесцента или предварительного разбавления его водой и/или растворителем, смешиваемым с водой. В качестве коалесцирующих добавок (Кд) наибольшее распространение получили гликолевые эфиры, способные совмещаться с виниловыми, акриловыми и другими полимерами (иногда ограниченно). Кроме того, в качестве Кд находят применение технические продукты (как правило, отходы различных производств), являющиеся смесями высших полиатомных спиртов, их эфиров и т. д. Содержание Кд обычно колеблется в пределах 2-4 % от массы пленкообразователя.

Пеногасители. Эмульгаторы, смачивающие агенты, ассоциативные загустители, используемые при производстве Вд-ЛКМ, накапливаясь на поверхности жидкой фазы (границе раздела жидкость - воздух), понижают поверхностное натяжение системы. Это приводит к стабилизации воздушных пузырьков, образовавшихся в процессе диспергирования, перемешивания и транспортировки.

Пена является дисперсной системой, в которой воздушные пузырьки разделены жидкими прослойками - так называемыми двухсторонними пленками. Нанесение краски в таком виде приводит к образованию дефектов покрытия. Для предотвращения этого нежелательного явления необходимо использовать пеногасители. Пеногасители - это жидкости с низким поверхностным натяжением, которые могут разрушать поверхностную пленку или стабилизирующий двойной слой, позволяя воздуху выходить из

массы краски. Пеногаситель должен легко вводиться в жидкий слой и дестабилизировать пленку ПАВ. Распространяясь внутри этого слоя, он как жесткий монослой разрушает пузырек пены. В настоящее время наиболее используемыми являются пеногасители на основе минеральных и силиконовых масел. Пеногасители на основе минеральных масел недороги, но их активность ниже, чем более дорогих продуктов на основе силиконовых масел. Продукты, плохо эмульгирующиеся в красках (например, высокоактивные силиконовые пеногасители), можно вводить в ЛКМ на стадии диспергирования. Пеногасители на основе минеральных масел или смеси пеногасителей с эмульгаторами или защитными коллоидами (полигликолевыми эфирами) более совместимы с ЛКМ, и поэтому их можно добавлять на стадии смешивания пигментной пасты с дисперсией. Обычно содержание пеногасителя составляет 0,1 – 0,6 % общей массы. 1/2-2/3 общего количества пеногасителя вводят в процессе диспергирования, а оставшуюся часть - при смешивании пасты с дисперсией.

Консерванты. Покрyтия, полученные из воднодисперсионных систем, сравнительно гидрофильны, равновесная влажность их достигает нескольких десятков процентов. Поэтому в процессе эксплуатации они подвержены «заражению» плесенью (грибковыми микроорганизмами), которая является источником разрушения. С другой стороны, в процессе хранения воднодисперсионных красок многие пленкообразователи, а также поверхностно-активные компоненты подвержены бактериальному разрушению. Особенно сильно воздействие микроорганизмов сказывается на белковых компонентах красок (казеин, лецитин). Подвергаясь гидролизу, они выделяют аминокислоты. В частности, гнилостный запах казеинсодержащих красок, подвергшихся воздействию аэробных бактерий, связан с образованием триптофана и его дальнейшим разложением на индол и скатол. Производные целлюлозы, применяемые в качестве загустителей, восстанавливаются микроорганизмами до мономерных сахаридов, в результате чего вязкость красок при хранении может сильно понизиться, а пигменты образуют

плотные осадки. Для предотвращения этих изменений в краски вводят биоциды (антисептики) и фунгициды.

В качестве биоцидов для воднодисперсионных красок применяют замещенные фенилдииодометилсульфоны, комбинации оксидов металлов с меркаптопиридином, а также продуктами взаимодействия его производных с бромсалициламином, галогенсульфопиридиновые производные, соли хлорфеполов и др. Антисептиками являются и некоторые электролиты (например, бромид лития). В качестве фунгицидов широко используют производные ртути, цинка, серы, бария (фенилацетат ртути, диоктилсульфосукцинат ртути, диалкилдитиокарбаматы цинка, метаборат бария). В последнее время все большее внимание уделяется «нертутным» фунгицидам на основе галоген - и пиридинсодержащих соединений сложного состава.

Диспергаторы - это вещества, которые оптимизируют процесс диспергирования пигментов и наполнителей в пленкообразователе за счет улучшения смачивания пигментов. Диспергаторы - ПАВ, специфически адсорбирующиеся на границе пигмент - вода. В качестве диспергирующих вспомогательных веществ обычно применяют полифосфаты или соли поликарбоновых кислот, как правило, полиакриловой кислоты или ее сополимеров. Кроме того, для этих целей могут использоваться различные олигомеры, полимеры или низкомолекулярные вещества, такие как 2-аминопропанол, ацетилендиолы, а также простые неионные эмульгаторы (этоксилаты жирных спиртов). И полифосфаты, и соли поликарбоновых кислот влияют на поверхностный заряд пигментов и наполнителей, но не изменяют поверхностное натяжение системы. Полифосфаты. Линейные сшитые поли - или олигофосфаты (длина цепи 2-6 фосфатных звеньев) образуют комплексы с ионами щелочноземельных металлов или более тяжелыми ионами и, таким образом, противодействуют неблагоприятному влиянию жесткости воды в процессе смачивания. Поликарбоксилаты - это в основном натриевые или аммониевые соли гомо - или сополимеров



акриловой, метакриловой или малеиновой кислот, или сополимеры этих кислот с акриловыми мономерами (стирол и/или олефины) [10].

Преимущество солей полиакриловых кислот перед полифосфатами - их лучшая стабильность при хранении, возможность использования в рецептурах водно-дисперсионных красок для глянцевых покрытий и в колеровочных пастах. Однако они дороже полифосфатов, так как являются синтетическими продуктами. В качестве диспергаторов можно также использовать протеины (казеин и др.) и лецитины (например, лецитин сои). Однако при этом необходимо учитывать способность белковых продуктов к ассоциации с имеющимися в системе анионоактивными ПАВ. Возможность такого взаимодействия связана с заметным гидролизом анионоактивных ПАВ в определенных интервалах pH. Кроме того, эти диспергаторы подвержены биоразрушению. Обычно диспергатор применяют в количестве 0,25-0,8 % от массы пигмента и наполнителя.

Эмульгаторы. При совмещении пигментной пасты с водной дисперсией необходимо сохранить дисперсность как пигментной, так и полимерной фазы, т. е. обеспечить коллоидно-химическую устойчивость смешанной суспензии. Между тем известно, что смешанные дисперсные системы принципиально менее устойчивы, нежели индивидуальные в связи с разной адсорбцией ПАВ-стабилизаторов на разнородных межфазных границах. В большинстве случаев межфазное натяжение на границе пигмент - вода выше, чем на границе полимер - вода, поэтому любое физически адсорбирующееся ПАВ обладает большей поверхностной активностью по отношению к первой границе. Это значит, что в водно-дисперсионной краске адсорбционное равновесие всегда смещено в сторону большей адсорбционной насыщенности границы пигмент - вода по сравнению с границей полимер - вода. Поэтому водно-дисперсионные краски, как правило, являются адсорбционно-насыщенными дисперсиями; для донасыщения границы полимер - вода применяются эмульгаторы. Эмульгаторы в красках - ПАВ, адсорбирующиеся преимущественно на границе полимер - вода и

обеспечивающие кинетическую и агрегативную устойчивость водной дисперсии пленкообразователя.

Эмульгаторы должны иметь достаточно низкую ККМ, так как с ее уменьшением увеличивается диспергирующая способность ПАВ, и должны быть достаточно чистыми, поскольку чистые ПАВ не образуют пены в таком объеме и такой стабильности, как загрязненные. В соответствии с правилом полярностей органические полимеры на границе с водой как более полярным компонентом имеют отрицательный заряд. При адсорбции анионоактивных ПАВ полярность двойного электрического слоя не меняется, а емкость увеличивается. В связи с этим большинство получаемых и применяемых в технике водных дисперсий полимеров (в частности, почти все синтетические латексы) стабилизируют анионоактивными ПАВ. В качестве анионных эмульгаторов используют соли щелочных металлов и высших жирных кислот, различные алкил - и арилсульфопроизводные. Катионоактивные эмульгаторы (четвертичные аммониевые и пиридиниевые соединения), хотя они весьма перспективны для водных красок, наносимых электроосаждением (исключение анодных процессов), применяются редко. В качестве неионных эмульгаторов используют различные относительно низкомолекулярные соединения с неионными полярными группами: алкил (арил) производные полиоксиэтилена.

## **5. Технология производства красок**

Процесс производства красок основан на механическом смешении компонентов в определенных соотношениях. Технологический процесс производства красок периодический и состоит из следующих стадий: Подготовка сырья. Сырьё поступившее на склад, перед использованием в производстве, обязательно подвергается внешнему осмотру и лабораторному анализу на соответствие требованиям, предусмотренным данной технологией, после чего подается на разгрузку в реактор производство красок. Сырьё по очереди согласно рецептуре загружают в смеситель, перемешивая рамной

мешалкой. Через трубопроводный контур связывающий нижний выпуск смесителя со входом сифона и диспергатора. Диспергируют по замкнутому контуру компоненты в течение определенного времени. Выключают мешалку и диспергатор и производят загрузку дополнительных компонентов в смеситель. Диспергируют до необходимого перетира (степень перетира 40мкм) [9]. Выключают диспергатор, перекрывают нижний выпуск смесителя связывающий сифон и диспергатор. Производят дозагрузку компонентов согласно рецептуре и перемешивают с помощью мешалки смесителя при минимальных оборотах. Проверяют параметры краски. При получении положительных результатов в производстве красок, её фильтруют, перекачивают насосом в смеситель-типизатор и отправляют на фасовку.

## **6. Свойства лакокрасочных материалов**

Твердостью называется способность материала сопротивляться проникновению в него другого, более твердого тела. Так, твердость древесины, стали, бетона определяют, вдавливая в образцы стальной шарик, а твердость однородных каменных материалов определяют, царапая образцы камнями других пород, которые способны оставлять черту на испытываемом образце. Твердость красочной пленки определяют по маятниковому прибор. От твердости материала, помещенного под опоры маятника, зависит время затухания колебаний приведенного в движение маятника, если это движение не поддерживается тем или иным способом. На этом свойстве материала и основан метод испытания твердости. Время затухания колебаний маятника, установленного на поверхности пленки, сравнивается со временем затухания колебаний того же маятника, установленного на стеклянной пластинке, время затухания колебаний должно составлять  $440 \pm 6$  с. Это время называют «стеклянным числом». Испытываемый лакокрасочный материал наносят на стеклянную пластинку. Когда нанесенная краска высохнет, пластинку помещают под опоры маятника пленкой вверх. Шарик устанавливают так,

чтобы конец маятника находился вблизи нуля шкалы, после чего маятник с помощью пускового приспособления осторожно отводят влево до деления  $5^\circ$  и пускают одновременно маятник и секундомер. Секундомер останавливают, когда амплитуда колебания маятника достигнет  $2^\circ$ .

Истираемостью называется свойство материала уменьшаться в весе и объеме под действием истирающих усилий. Истираемость материалов определяется на приборах, имеющих вращающийся диск, к которому при вращении прижимается с определенной силой испытываемый материал. Истираемость очень важно учитывать для материалов, применяемых при устройстве полов, лестниц и других конструкций, а также при окраске полов и изготовлении линолеума. Стандартом предусматривается испытание покрытий путем обработки песком [8,10].

Истираемость характеризуется количеством песка, необходимого для разрушения испытываемого лакокрасочного покрытия при падении песка с высоты 180 см. Испытание производится в лаборатории на приборе. Прибор состоит из стеклянной трубы, укрепленной вертикально. Вверху трубы на пробке укреплена воронка с диаметром трубки 0,5 см. Под трубой помещается ящик, у которого верхняя плоскость, обращенная к трубе, расположена под углом  $45^\circ$  к горизонту. В верхней плоскости ящика имеется вырез размером  $9 \times 12$  см, в который вставляется матовое стекло. Внутри ящика находится электрическая лампочка мощностью 25 Вт. Стеклянная труба устанавливается так, чтобы ее ось проходила через центр матового стекла. Под ящиком должна быть емкость для собирания песка. Отмученный речной песок просеивают через сито с  $36 \text{ отв./см}^2$ , затем через сито со  $121 \text{ отв./см}^2$ . Оставшимся на сите песком до краев заполняют воронку и поддерживают этот уровень во время испытания постоянно. Песок, сыпаясь через трубку воронки, падает на пластинку с испытываемым материалом и разрушает его. Песок продолжают сыпать до тех пор, пока покрытие на месте удара не сотрется до стекла. После этого прошедший через воронку песок взвешивают, количество его в граммах служит мерой истираемости. Износом

называется потеря в весе материала под воздействием истирания и ударов. Это свойство важно для материалов, применяемых при устройстве дорожных покрытий и полов, в частности для лакокрасочных покрытий.

Прочность. Строительные материалы испытывают также на изгиб. Для этого образец в виде небольшой балочки кладут на две опоры и нагружают посередине, постепенно увеличивая величину груза до момента разрушения. Стандартом (ГОСТ 5628—51) предусмотрено испытание прочности пленок на растяжение и установлен метод определения предела прочности при растяжении пленок ЛКМ, нанесенных на металлическую пластинку. Прочность пленки определяют на специальном прессе с электролитическим дефектоскопом. Метод определения прочности пленки при ударе (ГОСТ 4765—59) основан на деформации лакокрасочного покрытия, нанесенного на металлическую пластинку, при свободном падении груза на пленку. Испытание производят на особом приборе (У-1а, У-1 или У-2) [8].

На металлическую пластинку наносят испытываемый лакокрасочный материал, и после высыхания пленки пластинку помещают на наковальню под боек краской вверх; груз с помощью приспособления устанавливают на заданной высоте и освобождают его, груз при этом падает на боек, боек передает удар пластинке, лежащей на наковальне. Место удара рассматривают через лупу с четырехкратным увеличением. При отсутствии трещин, смятия, отслаивания пленки высоту сбрасывания груза увеличивают вплоть до 50 см, подставляя под боек всякий раз новое место пластинки, пока при очередном ударе груза не обнаружатся трещины. Прочность пленки при ударе выражают числом, обозначающим максимальную высоту в сантиметрах, с которой падает груз весом 1 кг, не вызывая механических разрушений пленки.

Упругостью называется способность материала изменять под влиянием нагрузки свою форму и восстанавливать ее после удаления этой нагрузки. Это свойство используется, при настилке полов из синтетических материалов. Упругие свойства полимерных материалов, из которых

изготовлен плитус, способствуют герметизации мест соединения пола и стены.

Хрупкостью называется способность материала разрушаться под влиянием нагрузки без предварительного изменения формы и размеров. Хрупкому материалу в отличие от пластичного нельзя придать желаемую форму, так как такой материал под нагрузкой дробится на части или рассыпается. Хрупкость и пластичность материалов могут в значительной степени изменяться в зависимости от влажности, температуры, характера воздействующей нагрузки. Так, замерзшая замазка теряет свои пластичные свойства, глина пластична только в увлажненном состоянии, тугоплавкие битумы крошатся под ударами, но пластичны при действии нагрузки.

Атмосферостойкостью называется способность красочного покрытия сопротивляться разрушающему действию солнечных лучей, дождя, снега, ветра и других атмосферных факторов. Устойчивость ЛКМ к воздействию атмосферных явлений испытывают на атмосферных станциях, которые устраивают на крышах зданий или на земле на открытых местах. На станции под углом  $45^\circ$  к горизонту устанавливают стеллажи, обращенные лицевой стороной на юг. Образцы размером  $300 \times 350$  мм, изготовленные из стали, дерева или штукатурки, покрывают испытываемыми ЛКМ [7]. Одновременно теми же материалами покрывают такие же образцы, которые являются контрольными и хранятся в помещениях. Выставленные на стеллажи образцы осматривают через определенные промежутки времени. Разрушения лакокрасочных покрытий оценивают по десятибалльной системе. Ускоренным способом атмосферостойкость материалов определяют в лабораториях. В этом приборе окрашенные пластинки подвергаются попеременному воздействию тепла и холода, влаги и сухого воздуха, ультрафиолетовых лучей. Продолжительность испытаний 150—200 ч.

Водопоглощение - способность материала впитывать и удерживать воду. Водопоглощение выражается количеством воды, которое поглощают поры материала, взятом в процентах к общему объему материала. Вследствие

этого оно не может быть больше пористости. Водопоглощение абсолютно плотных материалов, таких, как сталь и стекло, равно нулю. Водопоглощение пористых материалов зависит от количества замкнутых и сообщающихся пор: в замкнутые поры влага не проникает, поэтому водопоглощение определяется количеством сообщающихся между собой пор. У сыпучих материалов водопоглощение зависит от размера пустот: в пустотах, имеющих большие размеры, вода не удерживается. Насыщение водой снижает прочность материалов, увеличивает теплопроводность, уменьшает морозостойкость, поэтому водопоглощение является отрицательным свойством строительных материалов. Водостойкость материала характеризуется коэффициентом размягчения, т. е. отношением прочности насыщенного водой материала к прочности этого материала в сухом состоянии. Материалы, у которых коэффициент размягчения больше 0,75, называют водостойкими. Стандартом предусмотрено испытание лакокрасочных покрытий на водопоглощение (набухание), так как при набухании красочной пленки уменьшается ее атмосфероустойчивость. Водопоглощение лакокрасочного покрытия характеризуется количеством влаги, впитанной покрытием при погружении его в воду в течение установленного промежутка времени, указанного в технических условиях. Испытания заключаются в том, что предварительно взвешенную жестяную пластинку размером 9×12 см окрашивают за два раза лаком или краской, снова взвешивают и погружают в дистиллированную воду. Через определенные промежутки времени пластинку взвешивают, предварительно удалив лишнюю воду с помощью фильтровальной бумаги. После этого определяют увеличение веса лакокрасочной пленки в процентах к первоначальному ее весу.

Воздухопроницаемость. Всякий материал, имеющий поры, способен пропускать через свою толщу воздух, газ и пар. Проникновение воздуха, например, через стены, происходит вследствие разности давлений между наружным воздухом и воздухом в помещении, которое обусловлено

различной плотностью нагретого и холодного воздуха. Повышаться воздухопроницаемость может напором ветра, который создает довольно высокое давление на стену. Количество проходящего через стену воздуха тем больше, чем больше площадь стены, разность давлений по обе стороны стены и время, в течение которого происходит проникновение воздуха, и тем меньше, чем больше толщина стены. Коэффициент воздухопроницаемости характеризуется количеством воздуха в литрах, проходящим через стену толщиной в 1 м, площадью 1 м<sup>2</sup> в течение 1 ч при разности давлений в мм водяного или ртутного столба. Воздухопроницаемость выше, если в материале больше сообщающихся пор. Влажность понижает воздухопроницаемость. Все сказанное полностью относится также и к способности материала пропускать через свою толщу газ.

Паропроницаемость. Возникает при различном содержании и упругости пара по обе стороны поверхности, что зависит от температуры водяных паров. Содержание водяных паров в воздухе внутри зданий увеличивается вследствие дыхания людей, при стирке белья, горении газа, приготовлении пищи. Водяные пары проходят наружу через стены и перекрытия здания. При некоторых условиях пар может конденсироваться в толще материал, увлажняя его и тем самым снижая теплопроводность и воздухопроводность материала. Красочные покрытия служат для двух целей: либо уменьшают, либо сохраняют паропроницаемость строительного материала. Поэтому важно знать величину паропроницаемости того или иного красочного покрытия. Стандартом установлен метод определения паропроницаемости лакокрасочных пленок. Эти испытания производятся на так называемых свободных пленках, т. е. пленках, снятых с основания. Испытываемую пленку наклеивают на широкие края стакана особой формы, в котором находится фосфорный ангидрид, хорошо поглощающий влагу. Стакан помещают в эксикатор, в нем поддерживают постоянную влажность, равную 95 %, при 20 °С. Влага, проходящая через пленку, поглощается фосфорным ангидридом; по увеличению его веса судят о паропроницаемости



лакокрасочной пленки, взвешивая стакан один раз в сутки. Паропроницаемость выражается количеством водяного пара (в мг), прошедшего в сутки через  $1 \text{ см}^2$  свободной пленки ( $\text{мг}/\text{см}^2$  сутки). Это количество будет тем больше, чем меньше толщина пленки. Следовательно, толщину испытываемой пленки необходимо предварительно измерять.

Биоактивность красок. Добавление композиционных материалов с наночастицами серебра в водоземulsionную краску повышает ее биоактивность. Например, на поверхностях, окрашенных такой краской, быстро снижается концентрация бактерий кишечной палочки и легионеллы (возбудителя тяжелого заболевания легких) до полной их гибели в течение не более четырех часов. Такие краски дают безграничные возможности для дизайна интерьеров, не капают с кисти, быстро высыхают и предохраняют материалы от биодеструкции – гниения и различной порчи. И вместе с тем это – современные высокотехнологичные материалы. Их уникальность – в комплексной пролангированной биоактивности (фунгицидной, бактерицидной).

## **7. Самовосстанавливающиеся материалы: основные положения и тенденции**

Самовосстановление можно определить, как способность материала восстанавливать повреждения автоматически или самостоятельно, то есть без какого-либо внешнего вмешательства. Включение самовосстанавливающих свойств в искусственные материалы очень часто не может выполнять самовосстанавливающееся действие без внешнего инициатора. Таким образом, самовосстановление делится на следующие типы:

- автономное (без какого-либо вмешательства);
- неавтономное (требует вмешательства человека или внешнего инициатора).

Здесь, в этом пособии, различные типы процессов заживления рассматриваются как самоисцеление в целом. В настоящее время

самовосстановление рассматривается только как восстановление механической прочности путем заживления трещин. Однако есть и другие примеры, когда не только трещины, но и небольшие отверстия могут быть заполнены и залечены для лучшей производительности. Таким образом, это пособие посвящено восстановлению различных типов свойств материалов.

## **7.1. Получение заживляющих агентов**

Жидкие активные вещества, такие как мономеры, красители, катализаторы и отвердители, содержащие микрокапсулы, полые волокна встраиваются в полимерные системы на этапе производства. В случае образования трещины эти капсулы разрываются и действующее вещество заливается в трещины капиллярной силой, где оно затвердевает в присутствии предварительно диспергированных катализаторов и заживляет трещины.

Распространение трещины является основной движущей силой этого процесса. С другой стороны, требуется снять напряжение от трещины, что является основным недостатком этого процесса. Поскольку этот процесс не требует ручного или внешнего вмешательства, он является автономным. Далее мы рассмотрим различные концепции конструирования самовосстанавливающихся материалов.

### **7.1.1. Внедрение микрокапсул**

Микрокапсулирование - это процесс включения твердых частиц микронного размера, капли жидкостей или газов в инертной оболочке, которая, в свою очередь, изолирует и защищает их от внешней среды. Инертность связана с реакционной способностью оболочки и материала ядра. Конечный продукт микрокапсулирования – это микрокапсулы. Они состоят из двух частей: ядра и оболочки. Они могут иметь сферическую или неправильную форму и могут различаться по размеру от нано- до микро-масштаба. Залечивающие агенты или

катализаторы, содержащие микрокапсулы используется для получения самовосстанавливающихся полимерных композиционных материалов. Ранняя литература предполагает использование микрокапсулированных агентов в полиэфирной матрице для достижения эффекта самовосстановления. Но эффект самовосстановления не был достигнут.

В 2001 г. профессором Скотом Уайтом были представлены первые самовосстанавливающиеся материалы [11]. Самовосстановление было достигнуто путем встраивания инкапсулированных агентов в полимерную матрицу, содержащую дисперсные катализаторы. Используемый им способ самовосстановления показан в рис. 7.1 [11].

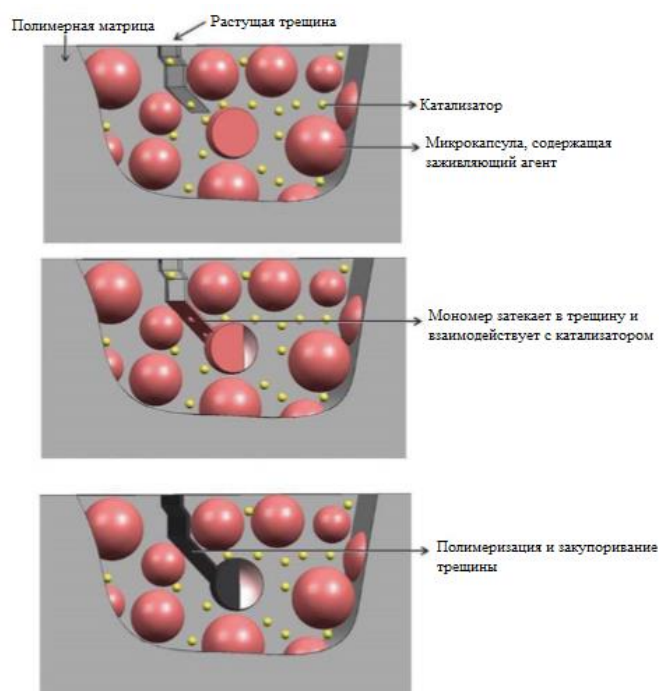


Рис. 7.1. Схематическое представление концепции самовосстановления с использованием встроенных микрокапсул

Подобная схема позволяет реализовать различные варианты строения капсулированного композитного материала [12-13]:

- капсулы с жидким (вязким) «залечивающим» веществом без катализатора в объеме матрицы; когда «залечивающее» вещество взаимодействует непосредственно с материалом матрицы или

внешними факторами окружающей среды, например, атмосферой, в которой используется композит (рис. 7.2, а);

- капсулы с жидким (вязким) «залечивающим» веществом двух типов, которые затвердевают при смешении без дополнительного катализатора в теле матрицы (рис. 7.2, б);
- капсулы с жидким (вязким) «залечивающим» веществом и распределённым по объёму катализатором, который при контакте с «залечивающим» веществом вызывает его отверждение (рис. 7.2, в);
- катализатор, вызывающий отверждение «залечивающего» вещества, располагается на внешней стороне оболочки капсулы; при нарушении оболочки «залечивающее» вещество сразу взаимодействует с катализатором (рис. 7.2, г);
- многослойные капсулы с «залечивающим» веществом в защитной оболочке, в которой находятся также слои отвердителя, катализатора и др. (рис. 7.2, д, е).

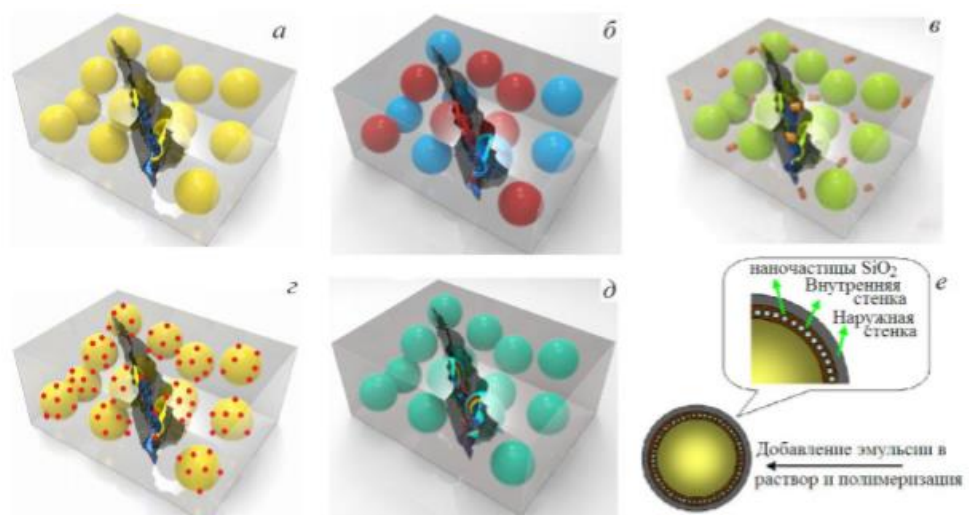


Рис. 7.2. Схематическое изображение вариантов «самозалечивающегося» капсульного композитного материала (а-д), схематическое изображение многослойной капсулы с «залечивающим» веществом (е)

В своей работе Уайт использовал дициклопентадиен (ДЦПД) в качестве жидкого заживляющего агента и катализатор Граббса [бис(трициклогексилфосфин) бензилиден рутений (IV) дихлорид] в качестве внутреннего химического инициатора, которые диспергировали в эпоксидной матрице. Мономер является относительно менее дорогим и имеет высокую долговечность и низкую вязкость.

Когда ДЦПД вступает в контакт с катализатором Граббса, диспергированным в эпоксидной смоле, начинается полимеризация и образуется сильно сшитый жесткий полимер, который герметизирует трещину (рис. 7.3). Низкая вязкость мономера помогает ему течь в плоскость трещины.

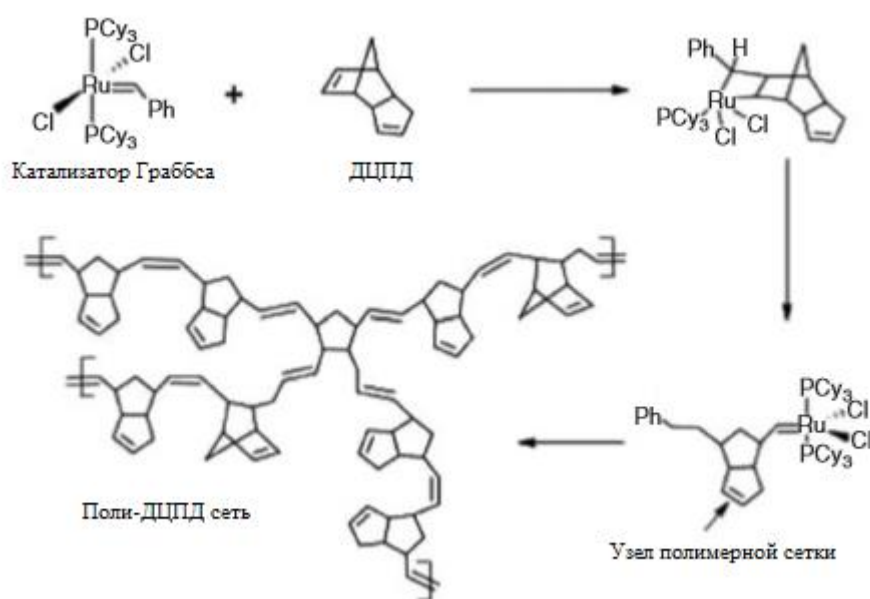


Рис. 7.3. Полимеризация ДЦПД

### 7.1.2. Встраивание в полые волокна

Подход самовосстановления на основе микрокапсул имеет основной недостаток - возможность лишь однократной «регенерации». Развитие технологий капсульных систем для устранения проблемы однократного «залечивания» направлено на встраивание в материал матрицы вместо капсул полых волокон (капилляров) с жидкими наполнителями [12].

Основной принцип «залечивания» в подобных системах аналогичен композитам с капсулами и реализуется в соответствии с похожими схемами (рис. 7.4) [14].

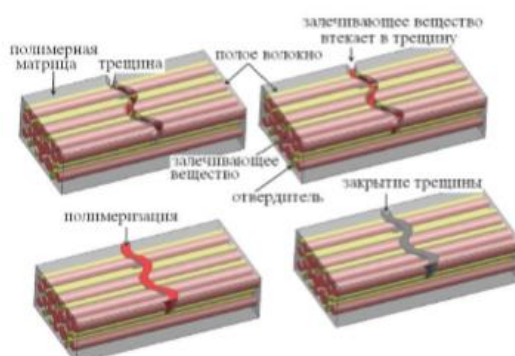


Рис. 7.4. Схематическое изображение самовосстановления капиллярного композитного материала [14]

Самовосстанавливающиеся системы с полыми волокнами также полностью не решают проблему получения многократности эффекта «самозалечивания», связанную с тем, что компоненты, обеспечивающие заживление подобного композитного материала, расходуются и не поступают многократно в необходимом количестве. Следовательно, дальнейшее развитие этой технологии связано с обеспечением подвода необходимых компонентов или их прокачкой (в случае двухкомпонентной жидкостной схемы), что напрямую отсылает к аналогии самозалечивания биологических тканей.

В качестве примера, демонстрирующего сложность самозалечивания биологических тканей, приведём рану кожи. У нашей кожи, благодаря кровеносным сосудам, есть замечательная способность заживать и восстанавливать себя. Кожа состоит из 2-ух главных частей – наружного слоя (эпидермиса) и внутреннего, более толстого (дермы), богатого кровеносными сосудами и нервными окончаниями. После ранения образуется сгусток фибрина (белка, который составляет основу тромба при свертывании крови и остановке кровотечения), затем идут основные стадии залечивания, частично перекрывающиеся во времени, – воспаление, формирование временной

гранулематозной ткани, реконструкция ткани; наконец, восстанавливается эпидермис (рис. 7.5).

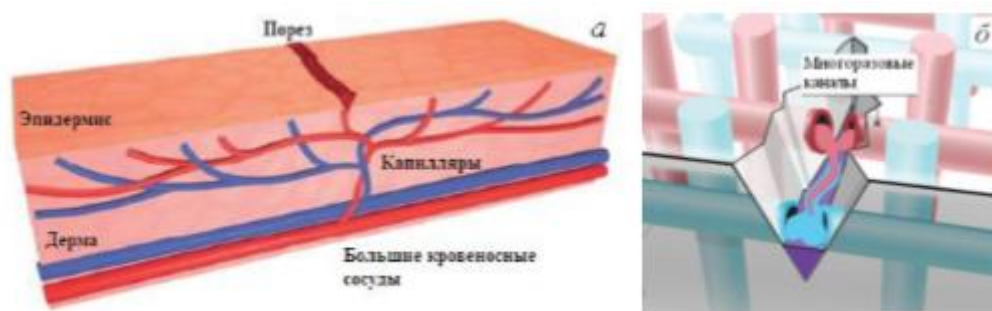


Рис. 7.5. Схема заживления кожи (а) и схематическое изображение «залечивания» композитного материала двухкапиллярной сетевой сосудистой системы (б) [15]

В настоящее время искусственным системам далеко до кожи и биологических аналогов, однако, подобная схема заживления уже начинает использоваться. По аналогии с сосудами живого организма она получила название «сосудистой системы». Главная её отличительная черта от вышерассмотренной схемы с волокнами состоит в том, что такая система требует наличия насосов для прокачки «залечивающих» компонентов по сети «сосудов». Также могут быть применены 2D и 3D сосудистые системы и различные плетения «сосудов». Самовосстановление происходит при одновременном разрушении волокон («сосудов») с различными реагентами, которые при смешении затвердевают подобно двухкомпонентным эпоксидным смолам (рис. 7.5, б). Подобные схемы сложны в изготовлении и использовании, однако они продемонстрировали многократное заживление.

Многочисленные эксперименты показали, что ни сферическая капсула, ни полые структуры не являются идеальными для достижения высокой эффективности восстановления. Гораздо большая эффективность восстановления может быть достигнута при использовании удлиненных капсул с соотношением сторон 1:10. Дальнейшие исследования подобных

самовосстанавливающихся систем на основе капсул и полых волокон, главным образом, сосредоточились на улучшении качества капсул и заключенных в капсулы реагентов.

Перспективным направлением создания самовосстанавливающихся систем считаются слоистые композиционные материалы («сэндвичные» панели), имеющие в своём составе слой или несколько слоёв, обладающие каким-либо механизмом «самозалечивания». В такой схеме каждый слой выполняет свою определённую функцию, а в общей системе слоистый композиционный материал способен минимизировать повреждения и восстанавливать свои исходные макрохарактеристики. Показательным примером может служить материал типа «сэндвич» с внутренним залечивающим слоем из химически активной жидкости. Созданная самовосстанавливающаяся «сэндвичная» панель представляет собой систему, в которой химически активное жидкое или вязкое вещество, расположено между двух листов из полимерных материалов [16]. До тех пор, пока активное вещество на основе трибутилборана (tributylborane) остаётся между панелями, оно не затвердевает. Однако, как только полимерную пластину повреждает что-то извне, активное вещество вытекает из образовавшегося дефекта и полимеризуется при контакте с кислородом воздуха, после чего практически мгновенно затвердевает, герметизируя образовавшееся отверстие всего за несколько секунд (рис. 7.6). Таким образом, в отверстии практически мгновенно образуется прочная пробка. «Сэндвичные» панели могут включать различные твёрдые, вязкие и жидкие наполнители, которые при возникновении дефекта материала вступают между собой в реакции, образуя твёрдую фазу. Данная схема самовосстановления не является свойством какого-либо одного материала, а является характеристикой всей системы.



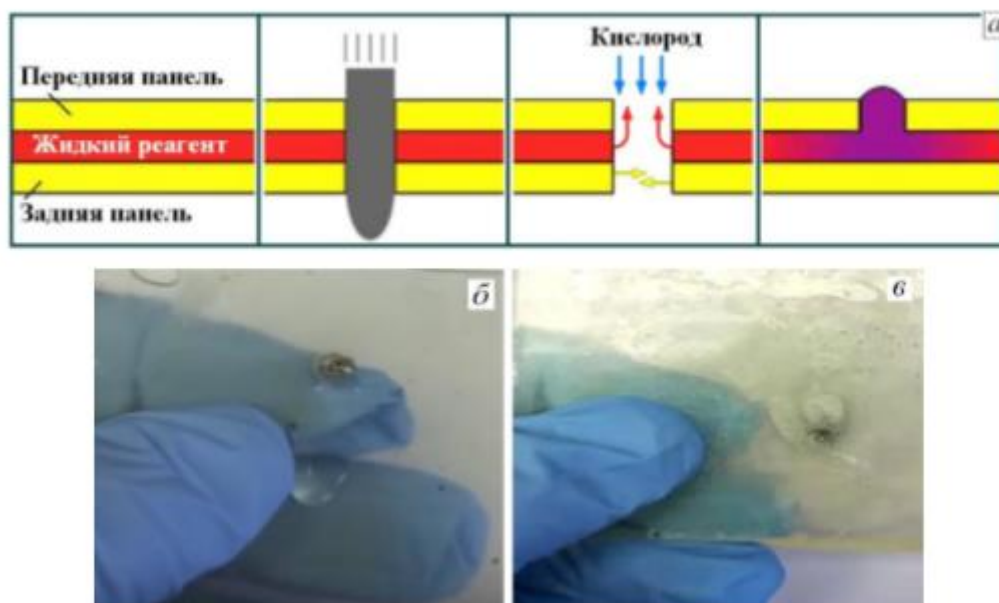


Рис. 7.6. Стадийный механизм самовосстановления сэндвич панели (а), наглядное испытание по «самозалечиванию»: (б) вытекание «залечивающей» жидкости после повреждения и (в) восстановленный материал [17]

### 7.1.3. Материалы с «эффектом памяти формы» (ЭПФ)

Неавтономное самовосстановление реализуется путём введения в матрицу материалов с особыми свойствами, которые способны оказывать дополнительное влияние при внешнем воздействии, например, расширяться и тем самым уменьшать размер разрушенной области. В качестве подобных материалов могут выступать различные спутанные волокна и материалы с «эффектом памяти формы» (ЭПФ), расширяющиеся или сжимающиеся при повышении температуры, а также различные вещества, например, гели, способные в разы увеличиваться в размерах при определенном внешнем воздействии.

В случае использования материалов с ЭПФ (полимеров или сплавов), им сначала придают «память» на требуемую исходную форму, далее их в исходном или деформированном виде вводят в полимерную матрицу. В дальнейшем, после разрушения или деформации полученного композитного материала, при последующем нагреве внедрённые материалы с ЭПФ

«вспоминают» свою исходную форму и поджимают границы разрушенной области основного материала матрицы, которые затем «залечиваются» по ранее описанным механизмам. Наиболее применяемым материалами с эффектом памяти являются сплавы на основе никелида титана (нитинола) [18]. Существуют также и полимеры с памятью формы, которые возвращаются к исходной форме после воздействия на них температуры, света, электричества или магнитного поля. В качестве примера подобного композитного материала на рис. 7.7 продемонстрировано укрепление матрицы из полиуретана микроволоконнами, изготовленными из сплава с памятью формы. Такая схема композитного материала позволяет при появлении трещин, образовавшихся вследствие механической деформации, с помощью нагрева материала активировать восстановление формы нитей с ЭПФ, которые сжимают трещины в полимерной матрице и сводят их стенки, позволяя тем самым реализовать их «залечивание».

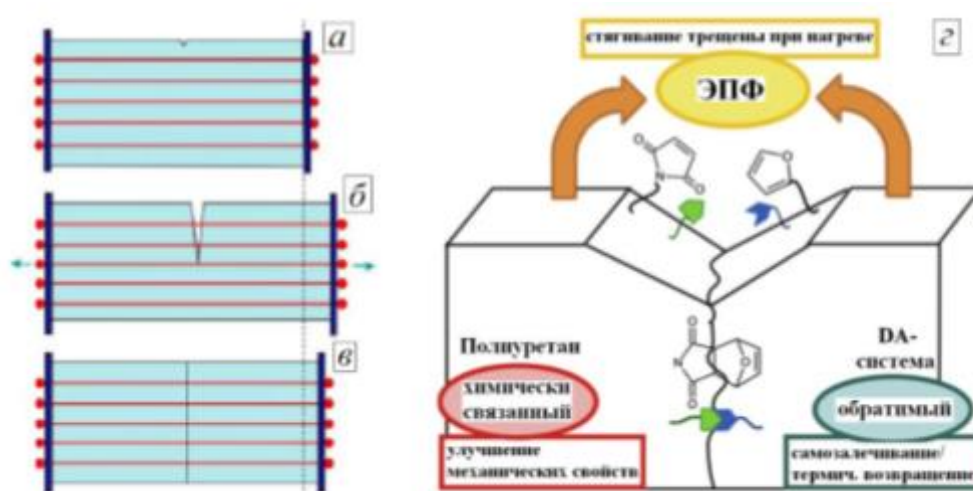


Рис. 7.7. Схема самовосстанавливающегося материала с нитями с ЭПФ: (а) зарождение трещины, (б) распространение трещины вглубь материала во время нагрузки, (в, г) «залечивание» трещины при нагреве [18]

## 7.2. Обратимое сшивание

Сшивание, которое является необратимым процессом, полимерных материалов выполняется для достижения превосходных механических свойств, таких как высокий модуль, стойкость к растворителям и высокая

прочность на разрыв. Однако это отрицательно сказывается на способности полимеров к переработке. Кроме того, материалы с высокой степенью сшивки имеют недостаток хрупкости и имеют тенденцию к растрескиванию. Одним из подходов, обеспечивающих технологичность сшитых полимеров, является введение обратимых сшивок в полимерные системы [19]. В дополнение к изготовлению и переработке, обратимое сшивание также обладает свойствами самовосстановления. Однако обратимая сшитая система сама по себе не обладает способностью к самовосстановлению. Для достижения обратимости и, следовательно, способности к самовосстановлению необходим внешний инициатор, такой как тепловая, фото- или химическая активация. Таким образом, эти системы показывают неавтономное заживляющее явление. В следующих разделах обсуждаются различные подходы, которые, как считается, обеспечивают обратимость в сшитых полимерных материалах.

### 7.2.1. Реакции Дильса-Альдера

Реакции циклоприсоединения Дильса-Альдера также могут быть использованы для реализации механизма самовосстановления в полимерных материалах (рис. 7.8). Такие реакции представляют собой согласованное присоединение 4+2, протекающее между 1,3-диеном и ненасыщенным соединением – диенофилом. Обычно диен содержит электронодонорный заместитель, а диенофил – электроноакцепторную группу. Менее распространён вариант, когда электронообогащённым соединением является диенофил. Реакция Дильса-Альдера используется в таких специально модифицированных материалах, как эпоксидные смолы, полиакрилаты и полиамиды. Образование связей между диеном и диенофилом после их физического разрыва может стимулироваться внешним излучением на материал или повышением его температуры, однако чрезмерное повышение температуры может приводить к разрушению образовавшихся связей.

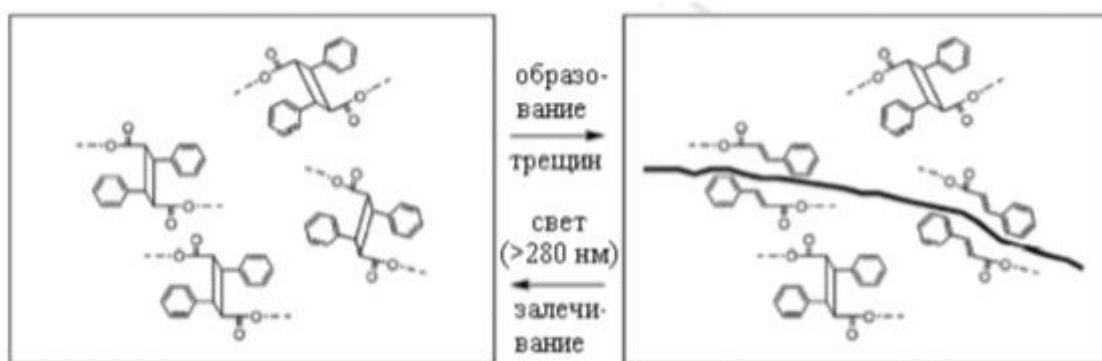


Рис. 7.8. Схематическое изображение реализации механизма самовосстановления посредством реакции циклоприсоединения при облучении материала ультрафиолетовым излучением [20]

На рис. 7.9 представлены фотографии, иллюстрирующие, как разрезанный полимерный материал при нагреве или под воздействием ультрафиолетового излучения восстанавливает свою целостность за счёт протекания реакций циклоприсоединения в сополимере бутилметакрилата и оксидоалкилена, тем самым реализуя самовосстановление поверхности [21].

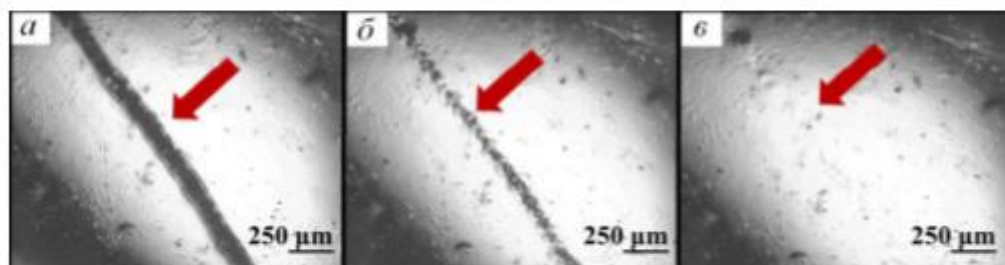


Рис. 7.9. Фотографии самовосстановления поверхности полимера при реализации реакции циклоприсоединения: (а) исходный разрез, (б) нагрев до 140 °С в течение 2 минут, (в) нагрев до 140 °С в течение 5 минут – полное «залечивание» царапины [21]

В некоторых полимерах, где механические разрушения происходят за счёт гомолитического разрыва связей, с образованием свободных радикалов возможно протекание реакций автоматического самовосстановления. Для

этого разъединённые концы цепочек с реакционными группами должны переместиться и прореагировать друг с другом прежде, чем образовавшиеся свободные радикалы вступят в другие реакции. Для эффективного самовосстановления свойств подобных материалов необходимо избегать взаимодействия свободных радикалов с кислородом. Если свободные радикалы провзаимодействуют с кислородом, они не смогут взаимодействовать с другими концами цепочек, и, таким образом, материал не сможет «самозалечиться». Например, строение полимерного комплекса тритиокарбоната позволяет осуществлять перегруппировку связей через образующийся промежуточный свободный радикал. Восстановление разорванных связей в тритиокарбонате осуществляется через мобильные группы со свободными радикалами и стимулируется ультрафиолетовым излучением.

Термопластичные полимерные материалы, в которых присутствуют ковалентные связи, способные к обратимым реакциям, также могут проявлять свойства «самозалечивания». В качестве примера можно привести полимеры с привитыми алкоксиаминовыми группами (рис. 7.10) [20]. Хотя обратимость и синхронность этих реакций наряду с гидрофобными взаимодействиями, используемыми в таких термопластах, довольно эффективно способствуют заживлению, нет никакой гарантии, что механическое повреждение не приведет к разрыву С–С связей. При таких обстоятельствах данные материалы не смогут показать стабильного самовосстановления связей.

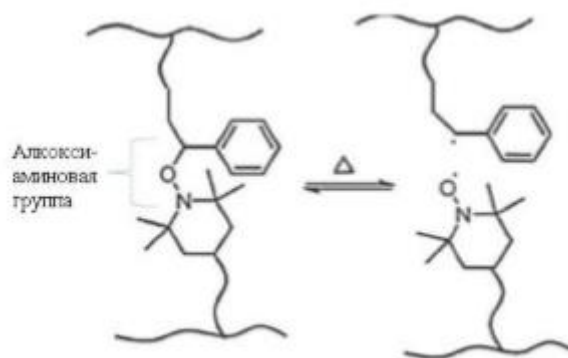


Рис. 7.10. Схематическое изображение обратимого разрыва связей в алкоксиаминовой группе

Большинство полимеров и полимерных систем, находящиеся выше температуры стеклования обладают способностью к частичному или полному самовосстановлению при соединении разъединённых поверхностей. Этот механизм самовосстановления хорошо стимулируется дополнительным нагревом. Также некоторые материалы, эксплуатируемые ниже температуры стеклования, могут быть залечены при помощи нагрева места повреждения.

### 7.2.2. Иономеры

Иономеры представляют собой особый класс полимерных материалов, которые содержат основные углеводородные и боковые кислотные группы, которые нейтрализуются частично или полностью с образованием соли [22]. Содержание ионов в иономерных полимерах или иономерах варьируется в широких пределах (до 15 мол. %). Методы синтеза иономеров можно разделить на два основных класса: прямой синтез (сополимеризация функционализованного мономера с олефиновым ненасыщенным мономером) и постфункционализация насыщенного предварительно образованного полимера. Ионные взаимодействия, присутствующие в иономерах обычно включают электростатические взаимодействия между анионами, такие как карбоксилаты и сульфонаты, и катионами металлов. Наличие ионных групп и их взаимодействия образует физические поперечные связи, которые имеют обратимый характер (рис. 7.11).

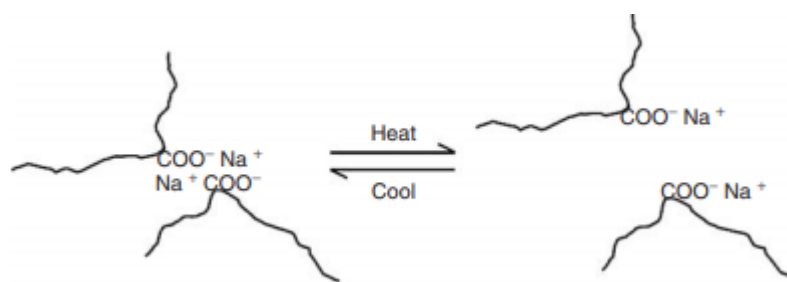


Рис. 7.11. Обратимые ионные взаимодействия

Введение небольшого количества ионной группы вызывает значительное улучшение в свойствах полимера, таких как прочность на разрыв, сопротивление разрыву, ударная вязкость, и сопротивление истиранию. Поскольку иономеры не являются термореактивными материалами, они могут обрабатываться как термопласты. Это уникальное сочетание физических свойств и легкости обработки привело к тому, что этот класс полимеров используется для упаковки пищевых продуктов, кровельных материалов, автомобильных деталей, покрытий и так далее. Помимо вышеупомянутых применений, обратимый характер ионных связей делает их пригодными для создания самовосстанавливающихся полимерных систем.

### 7.2.3. Супрамолекулярные полимеры

Полимерные свойства в традиционных полимерах достигаются за счет длины цепочек мономеров, которые скреплены ковалентными связями. В последнее время существует мнение, что мономеры с низкой молярной массой соединяются вместе с помощью обратимых нековалентных взаимодействий [23]. Такие соединения называются супрамолекулярными полимерами, они имеют дополнительные характеристики по сравнению с обычными полимерами. Эти функции включают в себя зависящие от среды свойства, улучшенную обработку и самовосстановление. Несколько примеров обоих классов супрамолекулярных полимеров показаны на рис. 7.12.

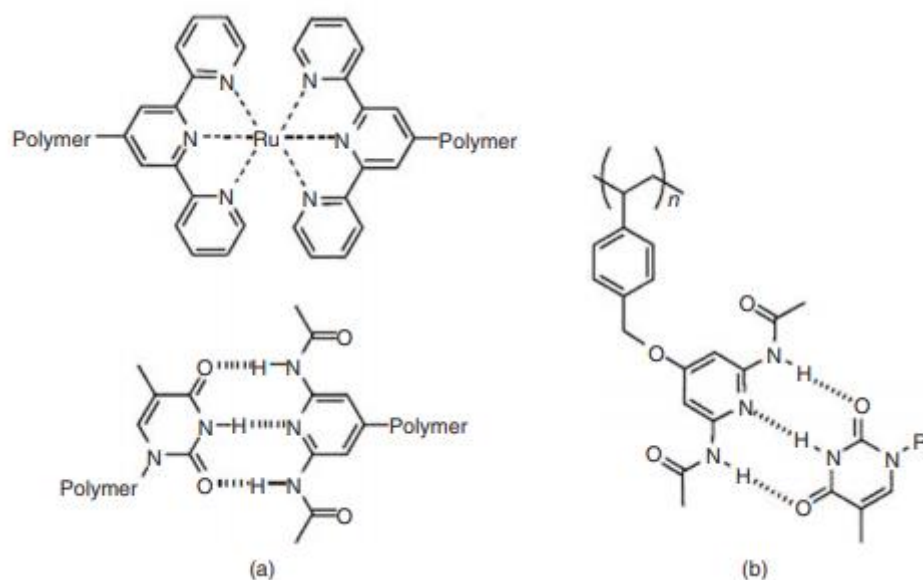


Рис. 7.12. Примеры супрмолекулярных полимеров: (а) с главной цепью и (б) с боковой цепью

Супермолекулярные (надмолекулярные) взаимодействия в большинстве случаев позволяют осуществить более быстрое восстановление связей, чем ковалентные связи. Однако такие материалы обычно не обладают хорошими механическими свойствами, являясь достаточно мягкими и подвижными, что ограничивает области их применения.

Как уже говорилось ранее, самовосстанавливающиеся материалы в зависимости от применяемого механизма инициирования и природы процессов самовосстановления разделяют на два различных класса: автономные и неавтономные. Автономные процессы самовосстановления в полимерных материалах в чистом виде наблюдаются в высокомолекулярных системах, а также при введении в полимерную матрицу капсул или иных структурных элементов с различными «залечивающими» реагентами, например, эпоксидными смолами. Для запуска неавтономных процессов самовосстановления в полимерах требуются какие-либо внешние воздействия, например, повышенная температура или оптическое излучение. Среди неавтономных механизмов самовосстановления можно выделить пять основных путей их реализации. Первый из механизмов самозалечивания



основан на обратимых реакциях. Наиболее широко используемый процесс базируется на реакциях Дильса-Альдера. Второй механизм неавтономного самовосстановления основывается на включении плавких термопластичных добавок в матрицу терморезистивного материала. Нагревание позволяет перераспределить термопластичные добавки в микротрещины, предотвращая их разрастание. Третий и четвертый механизмы неавтономного самовосстановления реализуются за счёт динамических надмолекулярных связей и иономеров. Пятый механизм для достижения преимущественного внутреннего самозаживления основан на молекулярном распространении материала за счёт диффузии [23].

## **8. Самовосстанавливающиеся полимерные композиты**

Благодаря таким преимуществам, как легкий вес, хорошая технологичность и химическая стойкость, полимеры широко используются во многих современных областях техники. Стоит отметить, однако, что долговечность и надежность полимерных материалов, применяемых в различных отраслях, озадачили ученых и инженеров. Воздействие агрессивной среды может легко привести к деградации компонентов полимерных материалах. Для сравнения, микротрещина является одним из фатальных ухудшений, возникающих в процессе эксплуатации, которые могут привести к катастрофическим сбоям в работе конструкций и, следовательно, к значительному сокращению времени жизни конструкций.

Так как повреждения внутри материалов трудно находить и ремонтировать, поэтому такие материалы должны обладать способностью к самовосстановлению. Фактически, многие природные материалы у животных и растений сами по себе являются самовосстанавливающимися материалами. Соответственно, были предприняты усилия, направленные на то, чтобы стимулировать естественное излечение в живых организмах и интегрировать способность самовосстановления, основанную на биотехнологии, в полимеры и полимерные композиты.

Прогресс в этом аспекте открыл эру новых интеллектуальных материалов. Полимеры могут быть разделены на две группы в зависимости от их поведения при нагревании это термопласты и термореактопласты. Однако для термопластичных полимеров самовосстановление микротрещине не достижимо.

Подходы, применимые к термореактивным полимерам, которые будут рассмотрены ниже, не подходят для термопластов из-за ограничения характера материала. Тем не менее, некоторые экспериментальные исследования были проведены в этом направлении. Например, с помощью искусственных мер (таких как использование растворителя и нагревание) трещины могут быть залечены (или сварены). Джуд и Кауш [24] протестировали свойства заживления трещин в серии образцов полиметилметакрилата (ПММА) с различными молекулярными массами и степенями сополимеризации. Они показали заживление трещин, нагревая образцы выше температуры стеклования при небольшом давлении.

Позже Вул и О'Коннор [25] предложили широко принятую теорию заживления трещин, которая объясняет заживление в виде пяти этапов: перестройка поверхности, поверхностный подход, смачивание, диффузия и рандомизация (химическая реакция обмена структурных элементов). Стоит отметить, что, хотя заживление трещин происходит при температуре выше и ниже температуры стеклования. Чтобы снизить эффективную температуру стеклования ПММА, Лин и др. [26] обработали ПММА метанолом и этанолом соответственно. Они снизили температуру стеклования до 40–60 °С и обнаружили, что существует два отличительных этапа заживления трещин: первый соответствует прогрессивному заживлению из-за смачивания, а второй связан с повышением качества диффузии. Фактически, трещины и снижение прочности могут быть вызваны структурными изменениями атомов или молекул, такими как разрыв цепи. Следовательно, обратная реакция, то есть рекомбинация нарушенных молекул, должна быть одной из

стратегий восстановления. Такой метод не фокусируется на устранении трещин, а на «наноскопической» деградации.

Одним из примеров является поликарбонат (ПК), синтезированный методом переэтерификации (реакция обмена структурных элементов сложных эфиров и гидроксильных групп спиртов). Механизм залечивания выглядит следующим образом. Сначала карбонатная связь была разорвана гидролизом, и поэтому концентрация фенокси-конца увеличилась после разрушения. Затем концевую группу (-ОН) в цепи заменили ионом натрия. Конец -ONa может воздействовать на карбонатную связь на конце одной из других цепей, что приводит к рекомбинации этих двух цепей с удалением фенола из ПК (рис. 8.1). Предполагается, что для рекомбинации полимерных цепей необходимы два условия. Одним из них является химическая структура конца цепи, а другим является катализатор ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) для ускорения реакции.

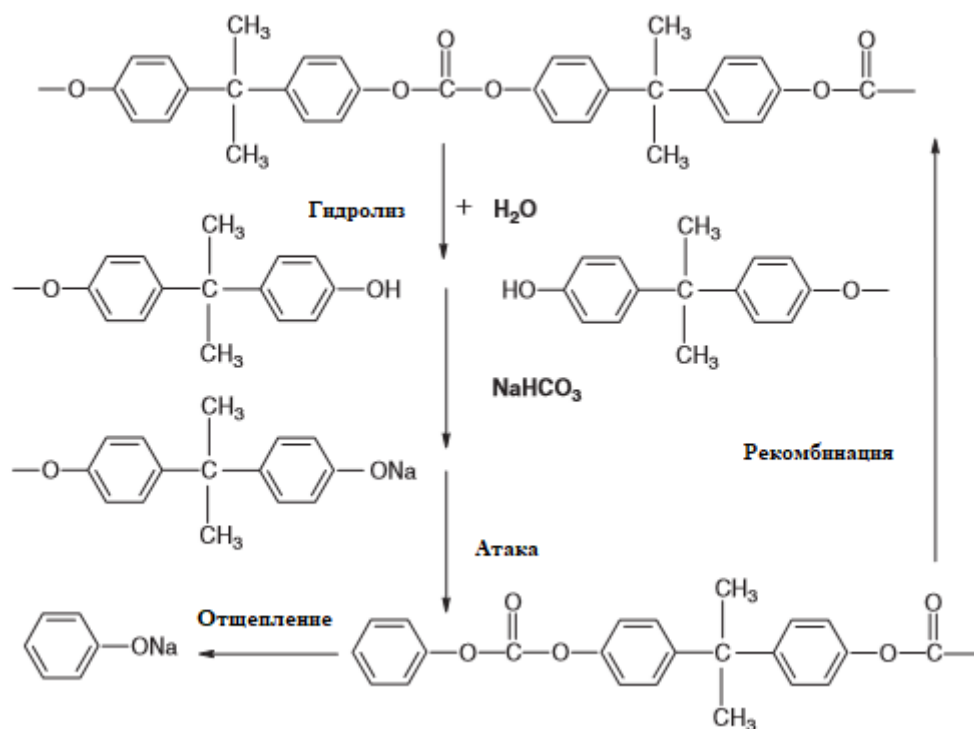


Рис. 8.1. Гидролиз и рекомбинация ПК с катализатором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Создание самовосстанавливающихся термореактивных материалов сравнительно более значимо. Самовосстановление термореактивных

полимеров и их композиций делится на две категории: самовосстановление с помощью и без помощи заживляющего агента. Самовосстанавливающийся агент, способствующий заживлению, должен быть в жидком виде с наименьшей температурой заживления. Обычно он инкапсулируется и внедряется в матрицу композитов. Как только трещины разрушают капсулы, из-за капиллярного эффекта агент попадает в плоскости трещины и залечивает их. Самовосстанавливающие агенты могут быть классифицированы как одно- и двухкомпонентные. Однокомпонентные агенты, такие как поливинилацетат, характеризуются низкой вязкостью, широкой способностью к адаптации и быстрой консолидацией даже при низких температурах. Они отверждаются под воздействием воздуха и, следовательно, не подходят для заживления глубоких повреждений композитов. Двухкомпонентная система состоит из полимеризуемой смолы и отвердителя. Когда они встречаются, активируется полимеризация, так что трещины могут быть связаны. Обычно капсулирование агентов осуществляется с использованием хрупких стенок капсул.

## Заключение

В этом обзоре кратко рассмотрены основные механизмы самовосстановления повреждений в различных материалах и представили примеры их реализации. Материалы, которые могут автономно выявлять и устранять повреждения на начальном уровне, имеют огромный потенциал и возможности применения, особенно в тех случаях, когда необходимо как можно дольше обеспечивать надежность материалов в труднодоступных местах. Создание искусственных «самовосстанавливающихся» материалов все еще находится на ранней стадии разработки, тем не менее, современные технологии уже помогли повысить долговечность и стойкость материалов, а сами материалы были разработаны и использованы в основном в различных композитных системах. В настоящее время полимерные и цементные материалы и их композитные системы являются наиболее изученной категорией материалов в контексте способности к самовосстановлению. Исходя из возникающих перспектив, большое количество академических и промышленных исследовательских организаций поддерживают разработку новых самовосстанавливающихся материалов и изучение кинетики и стабильности процессов самовосстановления. Нет сомнений в том, что с развитием и удешевлением технологий создания самовосстанавливающихся материалов они все чаще будут внедряться в производство с целью улучшения свойств и продления срока службы изделий и устройств, необходимых человеку.

## Библиографический список

1. Индейкин Е. А. Пигментирование лакокрасочных материалов / Е.А. Индейкин, Л.Н. Лейбзон, И.А. Толмачёв. - Л.: Химия, 1986. - 160 с.
2. Корсунский Л. Ф. Неорганические пигменты – справочник / Л.Ф. Корсунский, Т.В. Калининская, С.Н. Степин. - СПб.: Химия, 1992. - 336 с.
3. Молотова В. А. Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий / В.А. Молотова. - М.: Химия, 1978. - 112 с.
4. Гольдберг М. М. Материалы для лакокрасочных покрытий / М.М. Гольдберг. - М.: Химия, 1972. - 342 с.
5. Карякина М.И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Карякина. - М.: Химия, 1977. – 238 с.
6. Скороходова О. Н. Неорганические пигменты и их применение в лакокрасочных материалах / О.Н. Скороходова, Е.Е. Казакова. - М: Пэйнт Медиа, 2005. - 168 с.
7. Фрейтаг В. Краски, покрытия и растворители / В. Фрейтаг, Д. Стойе. – СПб.: Профессия, 2007. – 528 с.
8. Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Карякина. – М.: Химия, 1988. – 272 с.
9. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий / А.Д. Яковлев. - Л.: Химия, 1989. - 384 с.
10. Стойе, Д. Краски, покрытия и растворители/ пер. с англ. под ред. Э.Ф. Ицко. / Д. Стойе. - СПб.: Профессия, 2007. - 528 с.
11. Jones, A.S., Rule, J.D., Moore, J.S., White, S.R. and Sottos, N.R. Chemistry of Materials, 2006, 18, 1312–17.
12. Bekas, D.G., Tsirka, K., Baltzis, D. et al. Self-healing materials: A review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques. Composites Part B, 2016, № 87, pp. 92-119.

13. Yang, Y., Wei, Z.J., Wang, C.Y., Tong, Z. Versatile fabrication of nanocomposite microcapsules with controlled shell thickness and low permeability. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013, no. 5, pp. 2495-2502.
14. Ghosh, S.K. Self-Healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications Edited by Swapan Kumar Ghosh. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2009, p. 306.
15. Акарачкин С.А. Самовосстанавливающиеся материалы: материалы XVIII Международной научной конференции «Решетневские чтения 2014». В 3 ч./ под общ. ред. Ю. Ю. Логинова. Красноярск: Сиб. гос. аэрокосмич. ун-т, 2014. Ч. 1. С. 329-330.
16. Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А., Машенко В.И., Ризаханов Р.Н. Оценка перспектив применения самовосстанавливающихся материалов и технологий на их основе // Перспективные материалы, 2018. №2. С. 5-16.
17. Zavada, S.R., McHardy, N.R. et al. Rapid, Puncture-Initiated Healing via Oxygen-Mediated Polymerization. ACS Macro Lett., 2015, № 4, pp. 819-824.
18. Burton, D.S., Gao, X., Brinson, L.C. Finite element simulation of a self-healing shape memory alloy composite. Mechanics of Materials, 2006, № 38, pp. 525-537.
19. Adhikari, B., De, D. and Maiti, S. (2000) Progress in Polymer Science, 2000, 25 (7), 909-48.
20. Смит В.А. Основы современного органического синтеза: учеб. пособие. 2-е изд. / В.А. Смит, А.Д. Дильман. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. - 752 с.

21. Mayo, J.D., Adronov, A. J. Effect of spacer chemistry on the formation and properties of linear reversible polymers. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2013, no. 51(23), pp. 5056-5066.
22. Chung, C.-M., Roh, Y.-S., Cho, S.-Y. and Kim, J.-G. *Chemistry of Materials*, 2004, 16, 3982–84.
23. Thakur, V.K., Kessler, M.R. Self-healing polymer nanocomposite materials: A review. *Polymer*, 2015, 69, pp. 369-383.
24. Jud, K. and Kaush, H.H. *Polymer Bulletin*, 1979, 1, 697–707.
25. Wool, R.P. and O'Connor, K.M. *Journal of Applied Physics*, 1981, 54, 5953–63.
26. Lin, C.B., Lee, S. and Liu, K.S. *Polymer Engineering and Science*, 1990, 30, 1399–406.