

# VEZIVA

- Veziva so organske snovi (organski polimeri), ki formirajo neprekinjen film in se vežejo na substrat, medsebojno povežejo ostale komponente premaza in zagotavljajo ustrezno trdoto zunanje površine
- Polimere lahko sintetiziramo pred samo pripravo in nanosom premaza ali pa dokončna polimerizacija in nastanek končnih polimernih verig nastopi po samem nanosu
- Polimere uporabljene v premazih običajno imenujemo smole (akrilne, alkidne, aminske smole, epoksidne, poliestrske, uretanske....)

# Akrilne smole

- Akrilne smole so v premazni industriji eden glavnih veziv.
- Njihove prednosti so predvsem njihova fotostabilnost in odpornost na hidrolizo.

## Termoplastične akrilne smole

- Imajo odlične lastnosti (odpornost na zunanje dejavnike), vendar je njihova proizvodnja zaradi VOC regulative upadla.
- Uporabljale so se predvsem v avtomobilski industriji po 50 letih ter vse do 70 let.
- Zaradi visoke vsebnosti organskih topil so omogočale bleščeče kovinske barve zaradi pravilnega orientiranja dodanih pigmentov (aluminijevih lusk) v premazu.
- Še vedno se uporabljajo v zmanjšani meri za posebne specialne premaze.

- Raztopine termoplastičnih akrilnih smol pripravljamo z verižno polimerizacijo.
- Običajno so to kopolimeri (meta)akrilnih monomerov in stirena (najpogosteje metil metakrilat (MMA), *n*-butil akrilata (*n*-BA) in stirena (S)).
- Za avtomobilske premaze mora biti  $T_g$  nad 70 °C.
- Najpomembnejša je ustrezna trdnost filma, ki narašča z molekulsko maso, vendar je njen vpliv na trdnost nad molekulsko maso 90 000 majhen in v primeru nad 100 000 že negativno vpliva na pravilno nanašanje.
- Kritična je torej regulacija molekulske mase in njeno porazdelitev (PDI do 2,3)
- Delež nehlapnih komponent v takšnih premazih je le 11-13 %.

## **Termoset (duromerne) akrilne smole**

- Z njimi lahko povečamo delež veziva v premazih.
- Pred samim nanosom imajo polimerne molekule nizko molekulsko maso, vendar jih v procesu zamreževanja medsebojno povežemo pri čemer nastane ustrezna polimerna mreža, ki zagotavlja ustrezne lastnosti filma.
- Nastala polimerna mreža tudi ni topna v nobenem topilu.
- Izraz termoset se sicer nanaša na lastnost smol, ki se lahko same zamrežijo pod vplivom toplote zamrežijo, vendar večina termoset akrilnih smol vsebuje ustrezne funkcionalne skupine, ki reagirajo z različnimi polimeri ali zamreževali z ustreznimi funkcionalnimi skupinami lahko že pri sobni temperaturi.

## Akrilne smole s hidroksi skupinami

- So kopolimeri nefunkcionalnih monomerov (MMA, S, BA) in hidroksi funkcionalnih monomerov (2-hidoksietil (meta) akrilat HEMA ali HEA), ki jih lahko zamrežujemo z melaminsko-formaldehidnimi smolami (MF) ali poliizocianati.
- So smole z molekulskimi masami med 10 000 in 20 000 ter PDI do 3,3.
- Sintetizirane so z radikalsko verižno polimerizacijo (azo iniciatorji) pod pogoji pomanjkanja monomera.
- Problem uporabe akrilatnih monomerov s hidroksi skupinami je v prisotnosti določenega deleža diestra (etilenglikol dimetakrilata, ki povzroča med samo sintezo delno premreževanje verig.
- Primernejša je uporaba 2-hidroksipripil metakrilata (HMPA), ki ne vsebuje večjih količin diestra.

## Akrilne smole s hidroksi skupinami

- Smole z HMPA pa zahtevajo uporabo višjih temperatur pri zamreževanju, daljši čas ter večje koncentracije zamreževala, vendar so obstojnejše na fotooksidacijo.
- Drug način vpeljave hidroksi skupine v polimerno verigo je z uporabo kislinskih monomerov (metakrilne MAA ali akrilne kisline AA), ki jih z uporabo propilen oksida pod kontroliranimi pogoji pretvorimo v monomere s hidroksi skupino.
- Hidroksi skupino lahko pridobimo tudi z reakcijo MAA ali AA z glicidilnim estrom (nizek  $T_g$ ).
- Z ustreznim uravnavanjem razmerja med nefunkcionalnimi monomeri (pomembno kateri monomeri – glede na želeni  $T_g$ ) in hidroksi funkcionalnimi monomeri, lahko variiramo stopnjo zamreženosti za različne namene uporabe.

## Akrilne smole s hidroksi skupinami

- Glede na izbiro zamreževalca je potrebno tudi regulirati sestavo in lastnosti akrilatnega veziva (običajno nižji  $T_g$  veziva v primeru uporabe poliizocianatnih zamreževal, kakor v primeru MF smol zaradi formiranja medmolekulskih vodikovih vezi).
- Kljub težnji po povečanju deleža nehlapnih komponent (nižanje molekulske mase veziva, nižanje  $T_g$ ), željene lastnosti končnega veziva določajo sestavo in strukturo premaza.
- Molekulska masa veziva zmanjšamo z uporabo prenašalcev aktivne verige (chain-transfer agents), ki imajo lahko različne vplive na obstojnost veziva na zunanje dejavnike (uporaba 2-merkaptoetanola vpliva na funkcionalnost polimernih verig, vendar ima značilen neprijeten vonj)
- Uporaba pravilnega iniciatorja je prav tako ključna (benzoiil peroksidi – večja polidisperznost kakor v primeru azo iniciatorjev npr. azobisizobutironitrila).

## **Akrilne smole s drugimi možnimi funkcionalnimi skupinami**

- Zamreževanje akrilatnih verig lahko poteka tudi preko drugih funkcionalnih skupin, ki jih akrilatni monomeri vsebujejo (karbamatne, aminske, epoksi, trialkoksisililne skupine, karboksilne kisline, izocianati)



## Vodorazredljive akrilatne smole

- Uporaba z namenom znižanja VOC.
- Smole niso topne v vodi, ampak tvorijo stabilne disperzije v vodi.
- Ta lastnost je posledica uporabe vodotopnih monomerov (akrilatnih monomerov s polarnimi funkcionalnimi skupinami).
- Za zagotavljanje ustrezne hidrofilitnosti se uporabljajo predvsem HEMA, HEA in AA (rakikalska polimerizacija z AIBN).
- Molekulske mase teh polimernih verig so večje ( $M_w=35000$ ,  $M_n=15000$ ) in imajo kislinsko število okrog 40-60.
- Določen delež AA se pred samo polimerizacijo nevtralizira z ustreznim aminom.
- Za zamreževanje se največkrat uporabljajo MF smole z reakcijo preko hidroksi skupin in karboksilnih kislin.

# Lateksi

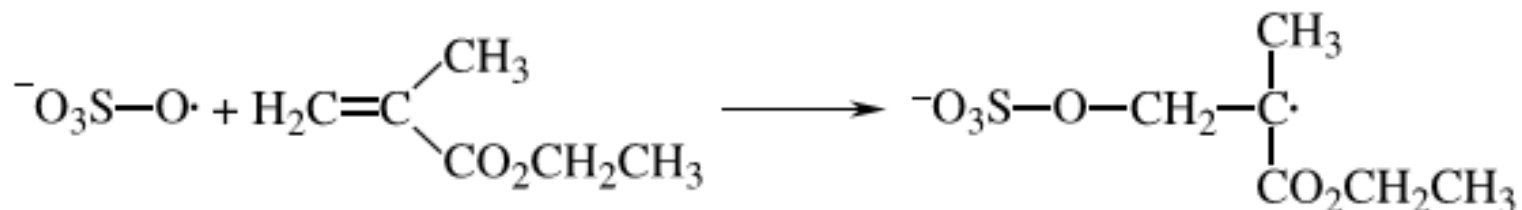
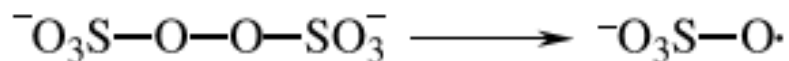
- Lateksi so disperzije polimernih delcev v vodi.
- Večina jih je sintetiziranih z radikalsko verižno polimerizacijo v emulziji (emulzijska polimerizacija).
- MW verig je velika ( $M_w$  je 1 000 000 in več), ki pa ne vpliva na viskoznost premaza.
- Viskoznost je določena z volumskim deležem delcev dispergiranih v kontinuirnem mediju (vodi), velikostjo delcev in porazdelitvijo le-teh.
- Slabost lateksov je nezmožnost zagotavljanja visokega sijaja, vendar pa ti zagotavljajo nadpovprečno obstojnost v primerjavi z filmi zračno sušičih olj in alkidnih smol.

# Emulzijska polimerizacija

- Emulzijska polimerizacija se izvaja v vodi z uporabo monomerov in emulgatorjev ter vodotopnega iniciatorja.
- Struktura monomera, njegova topnost, koncentracija, struktura emulgatorja in koncentracija, koncentracija iniciatorja in hitrost razpada le-tega, temperatura in hitrost mešanja so le ključni parametri, ki vplivajo na polimerizacijo in s tem na lastnosti lateksa.
- Emulzijsko polimerizacijo lahko izvajamo šaržno ali polšaržno, vendar pa je industrijsko možen le uporaba polšaržnega procesa pod pogoji pomanjkanja monomera, zaradi nezmožnosti kontroliranja temperature v šaržnem procesu.
- Pogoj za uporabo določenega monomera v emulzijski polimerizaciji je njegova nereaktivnost v vodi (zaželena je tudi čim manjša topnost le-tega)

# Emulzijska polimerizacija

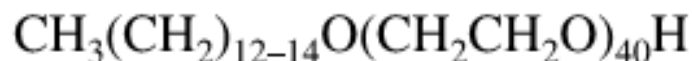
- Za polimerizacijo se uporablja vodotopni iniciatorji (persulfatne soli)



- V zaključku polimerizacije je pogost dodatek dodatnega iniciatorja (*t*-butil hidroperoksid), ki olajša polimerizacijo preostalega monomera in s tem dosega visokih konverzij (nad 99 %).
- Topnost tega dodatnega iniciatorja je večja v polimernem delcu, kjer se nahaja preostali nezreagirani monomer.

# Emulzijska polimerizacija

- Surfaktanti ali emulgatorji so pomembna komponenta v emulzijski polimerizaciji.
- Običajno se uporabljajo kombinacije anionskega in neionskega surfaktanta.
- Med anionskimi je najbolj znan natrijev lauril sulfat (natrijev dodecilsulfat), med neionskimi pa različni etoksilati.



- Surfaktanti imajo omejeno topnost v vodi, zato se nad to limitno topnostjo imenovano kritična micelna koncentracija (CMC), nepolarni konci združijo skupaj v tako imenovano micelo, medtem ko so polarni deli orientirani navzven proti vodi.
- Surfaktanti imajo nalogo stabilizirati disperzijo polimernih delcev in preprečiti koagulacijo lateksa ob mirovanju.

# Emulzijska polimerizacija

Prisotna sta dva mehanizma stabilizacije disperzije:

- prvi je na podlagi odboja nabojev, kjer je površina delcev negativno nabita in se ti delci zato medsebojno odbijajo,
- Drugi način je sterični/entropijski/ozmotski način, kjer je nepolarni del emulgatorja obrnjen navznoter in polarni navzven, kateri del je napojen z vodo. V primeru zadostne debeline te nabrekle plasti emulgatorja, delci ne morejo priti dovolj blizu drug drugemu za sprožitev flokulacije.
- Surfaktanti kontrolirajo velikost delcev in porazdelitev velikosti delcev lateksa (anionski učinkoviteje znižujejo velikost delcev).
- Določajo pa tudi reološke lastnosti (anionski – togi delci, neionski – bolj fleksibilni, višje viskoznosti pri določeni suhi snovi v primerjavi z anionskim).
- V premazih se uporabljajo kombinacije obeh.

- Prisotnost surfaktanta določa tudi občutljivost premaza na vodo.
- Prisotna je težnja po zmanjšanju te občutljivosti z uporabo hidrofilnih komonomerov ali z uporabo polimerizirajočih surfaktantov (surfaktantov, ki se v procesu polimerizacije vežejo s polimerno verigo)

## **Parametri emulzijske polimerizacije**

- Inicijacija in začetna propagacija se lahko zgodi na treh mestih: micelah nabreklih z monomerom, v vodni fazi ali v emulgiranih monomernih kapljicah.
- Kje ti procesi potekajo, je odvisno od topnosti monomera v vodi, sestava surfaktantov, velikost monomernih kapljic, itd.
- Inicijacija je najverjetnejša v vodi (v micelah če je monomer zelo slabo topen), z rastjo pa se zmanjšuje topnost nastajajočega oligomera in preide v micide, kjer se rast nadaljuje.

- Koncentracija monomera v micelah se zmanjšuje, vendar doteka svež iz vodne fazi oziroma iz monomernih kapljic in neaktivnih micel.
- Polimerni delci rastejo, površina delcev se poveča, zaradi česar je za ustrezno stabilizacijo potreben dodaten surfaktant.
- Rast se nadaljuje vse dokler poteka v delcu polimerizacija in doteka sveži monomer iz okolice.
- Število delcev na enoto volumna je odvisno od koncentracije (števila) micel na začetku procesa.
- Odločilno vlogo pri številu delcev in njihovi velikosti ima surfaktant (koncentracija in CMC).
- Na velikost vpliva tudi hitrost iniciacije (večja hitrost – manjši delci; pogojeno s tipom iniciatorja, njegove koncentracije in temperature).



- Latekse običajno pripravljamo z uporabo tako imenovanih kali (seeds), katerim nato počasi dodamo monomer in iniciator. Polimerizacija se odvija v tek kalem.
- Mw sintetiziranih polimerov je v šaržnem kot tudi v polšaržnem procesu visoka (nad 1 000 000) in z široko polidisperznostjo.

- V primeru priprave lateksov v polšaržnem procesu pod pogoji pomanjkanja monomera, se lahko hitrost dodajanja monomera med procesom spreminja.
- V odvisnosti od števila spremenljivk imajo lahko delci različno morfologijo (jedro-lupina – pogosto ima dva različna Tg po koalescenci; inverzna jedro-lupina morfologija, homogena; gradientna).
- V primeru dodajanja hidrofilnega monomera se bo le-ta rajši zadržal v bližini vodne faze.
- Morfologija jedro-lupina je verjetnejša v primeru pogojev pomanjkanja monomera, kakor pa v primeru presežka monomera (delovanje monomera kot mehčalo).
- Pri sintezi lateksa je potrebno izbrati ustrezne monomere, katerih polimerne verige imajo ustrezen Tg, ki zagotavlja koalescenco, vendar še vedno ima zadostno trdnost in trdoto.

- Večina lateksov je termoplastičnih
- Za pripravo lateksov lahko uporabljamo različne tipe monomerov (akrilni lateksi, vinil esterski, termoset lateksi)

# Poliestrške smole

- V osnovi so poliestri polimeri z visoko molekulsko maso, so delno kristalinični, linearni, termoplastični poliestri kratkega diola in dikarboksilne kisline.
- V primeru poliestrskih smol, ki se uporabljajo v premazih, so to polimeri nizkih molekulskih mas, amorfni in razvejani ter jih moramo premrežiti za nastanek stabilnega premaznega filma.
- To so poliestrske smole brez dodatka olj (to niso alkidne smole).
- Poliestri se sintetizirajo s stopenjsko polimerizacijo zmesi diolov, triolov in dikarboksilnih kislin (prebitek alkohola; hidroksi-terminirani poliestri, prebitek kislin –redkeje; karboksilno kislino – terminirani poliestri).
- Pogosto se zamrežujejo z melaminsko-formaldehidnimi smolami ali poliizocianati (hidroksi zaključeni estri) in epoksi smolami (kislinsko terminirani).

## Alkohol terminirane poliestrske smole

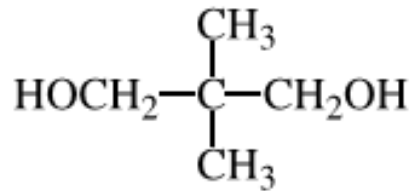
- Hidroksi terminirani poliestri so sintetizirani iz 4 tipov monomerov (diol in triol; alifatska in aromatska karboksilna kislina ali njen anhidrid).
- Molsko razmerje med dikarboksilno kislino in poliolum mora iti pod 1, da zagotovimo s hidroksi-terminirano polimerno verigo ter preprečimo želiranje.
- Molekulska masa je uravnavana s tem molskim razmerjem (nižje razmerje nižja je molekulska masa).
- Z razmerjem diol/triol kontroliramo porazdelitev molekulskih mas,  $M_n$  in funkcionalnost (možnost zamreževanja).
- Razmerje aromatskih/alifatskih karboksilne kisline je glavni faktor v določanju  $T_g$  smole na katerega ima vpliv tudi izbrani poliolum.

## Alkohol terminirane poliestrske smole

- Polimerizacija v industrijskem procesu poteka med 220 in 240 °C ob istočasnem odstranjevanju vode (reverzibilna reakcija).
- Močne kisline katalizirajo esterifikacijo, vendar pri povišanih temperaturah katalizirajo tudi stranske reakcije in povzročijo obarvanje.
- Reakcija je vodena do visokih konverzij (kislinsko število poliestrske smole namenjene za zamreževanje z MF smolo je 5-10 mg KOH/g smole, v primeru zamreževanja s poliizocianati je K.Š. pod 2 mg KOH/g smole).
- Molekulske mase poliestrskih smol so v območju od 2000 do 6000 in imajo PDI 2,5-4 ter funkcionalnost 4-10 hidroksi skupin na molekulo.

Izbira poliolorov za sintezo poliestrov zavisi od:

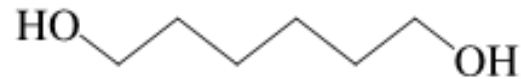
- njihove cene,
- hitrosti esterifikacije,
- stabilnosti pri visokih temperaturah,
- preprostosti ločevanja le-tega od vode
- viskoznosti poliestrov enake molekulske mase in funkcionalnosti,
- vpliva na  $T_g$ ,
- hitrost zamreževanja z MF smolo ali drugimi zamreževali in
- hidrolitske stabilnosti njihovih estrov.



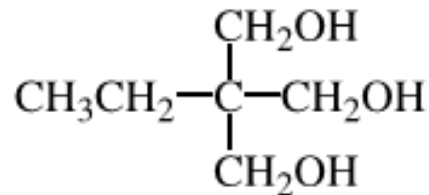
Neopentyl glycol (NPG)



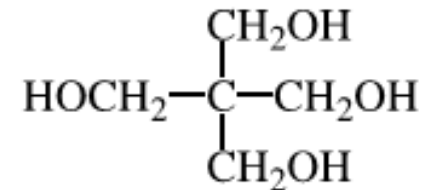
Cyclohexanedimethanol (CHDM)



Hexane diol



Trimethylolpropane (TMP)



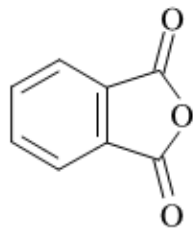
Pentaerythritol (PE)

- Najpogosteje uporabljen poliol je neopentil glikol in trimetilolpropan.
- Hidrolitska obstojnost je večja v primeru večje sterične oviranosti (počasnejša esterifikacija).

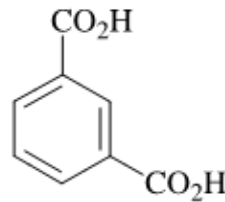


- Večina diolov pri povišanih temperaturah in v prisotnosti močne kisline začno razpadati, zato je prisotnost močnih kislin (katalizatorji) nezaželena.
- Najpogosteje uporabljen poliol je neopentil glikol in trimetilolpropan.
- Hidrolitska obstojnost je večja v primeru večje sterične oviranosti (počasnejša esterifikacija).
- Večina diolov pri povišanih temperaturah in v prisotnosti močne kisline začno razpadati, zato je prisotnost močnih kislin (katalizatorji) nezaželena.

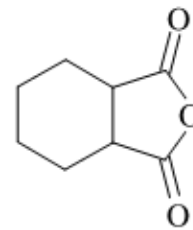
- Poleg poliolorov je ključna tudi izbira ustreznih karboksilnih kislin.
- Pri pripravi poliestrov se največkrat uporabljajo zmesi alifatskih in aromatskih karboksilnih kislin.
- Razmerje aromatske/alifatske kisline je glavni faktor, ki določa  $T_g$  smole.



Phthalic anhydride  
(PA)



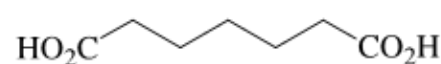
Isophthalic acid  
(IPA)



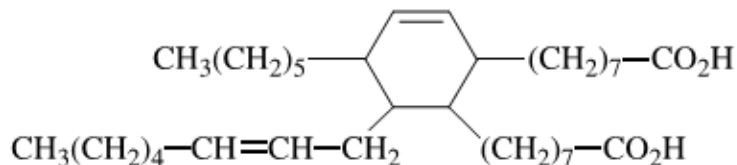
Hexahydrophthalic anhydride  
(HHPA)



Adipic acid



Azelaic acid

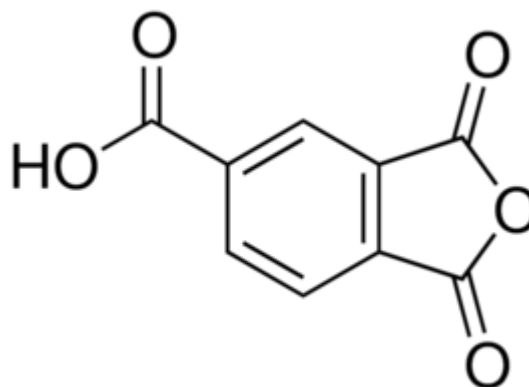


Dimer fatty acid  
(one of isomer mixture)

- Aromatski estri hidrolizirajo hitreje kakor alifatski, razen v primeru stabilizacijskega efekta (izoftalna kislina stabilnejša od ftalne kisline).
- Prednost ftalne kisline je nižja cena in možnost uporabe ftalanhidrida, ki ima nižje tališče (131 °C) in hitro reagira v monoestre že pri 160 °C.
- Heksahidroftalanhidrid je primerljiv z izoftalno kislino (podrobna hidrolitska stabilnost).
- 1,4-cikloheksandikarboksilna kislina nudi ugodno ravnovesje med trdoto, fleksibilnostjo, odpornostjo na madeže ter hidrolitsko stabilnostjo.

## Kislinsko terminirane poliestrske smole

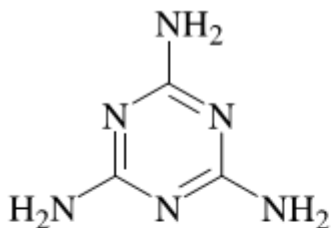
- So kopolimeri diola in presežne količine dikarboksilne kisline.
- V majhnih količinah se za zagotovitev ustrezne funkcionalnosti in premreženosti uporablja tudi benzene-1,2,4-trikarboksil anhidrid



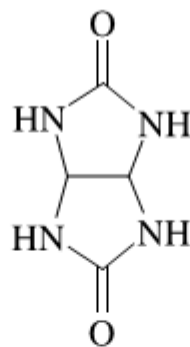
- Običajno se zamrežujejo z dodatkom epoksi smol.
- Običajno je najprimernejši dvostopenjski proces. V prvem koraku pripravijo hidroksi-terminiran poliester, ki nato reagira s kislino ali njenim anhidridom (nižje tališče od kislin uporabljenih v prvi stopnji).

# AMINSKE SMOLE

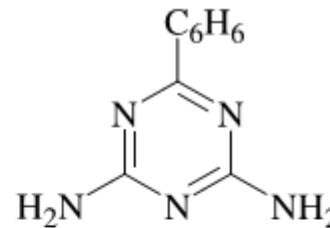
- Pogosto jih imenujemo tudi aminoplasti in so najpogostejša zamreževalna sredstva za visoko-temperaturno zamrežljive premaze.
- Pripravljajo se z reakcijo melamina ali njemu sorodnih spojin s formaldehidom in tudi alkoholi za pridobitev aktiviranih etrov.



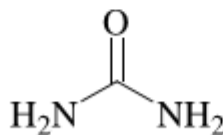
Melamine



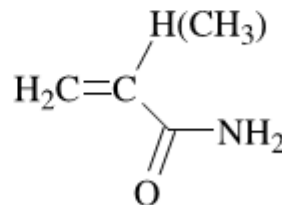
Glycouril



Benzoguanamine

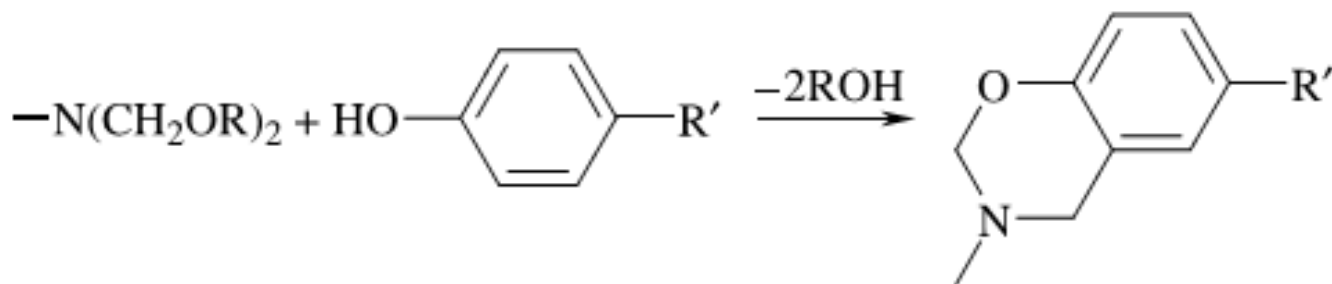
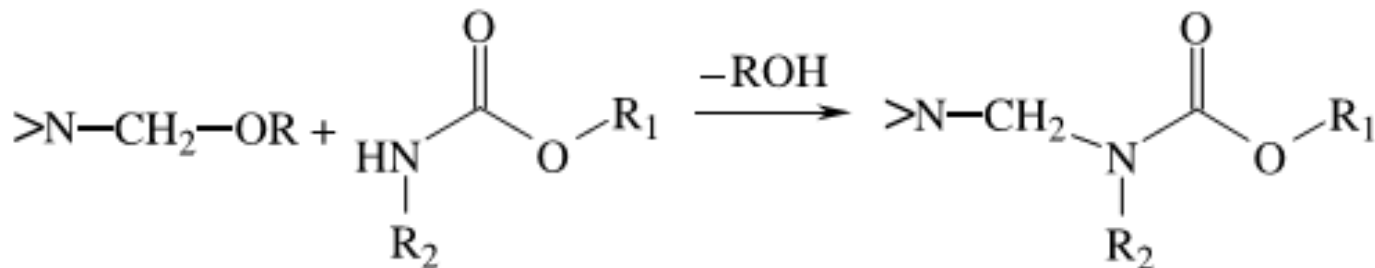


Urea

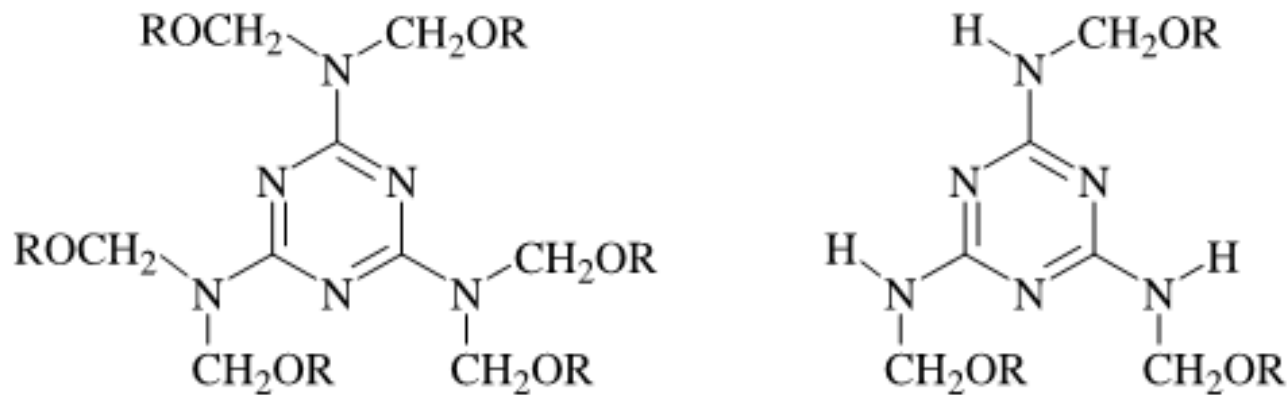


(Meth)acrylamide

- Etri aminskih smol so aktivirani za nukleofilno substitucijo, ki je katalizirana s kislinami.



- Sinteza melaminsko-formaldehidne (MF) smole
- Prvi sintezni korak MF smole je hidrosimetilacije (reakcija melamina s formaldehidom pod bazičnimi pogoji). Struktura MF smole je odvisna od razmerja melamin/formaldehid ( $R=H$ ).



- Drugi korak je kislinsko-kaalzirana eterifikacija metilolmelaminov z alkoholom.
- Poleg monomernih molekul nastajajo tudi oligomerne spojine, ki so povezane z metilenskimi in dimetilen etrskimi mostički.

## Reakcije metilolacije



## Reakcije eterifikacije

- Baza je nevtralizirana s presežkom kisline in dodan je ustrezen alkohol.



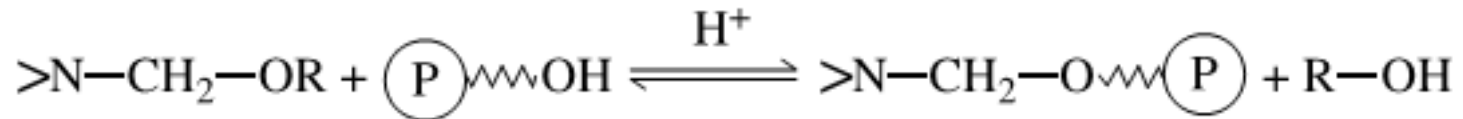


## Reakcije samokondenzacije

- Samokondenzacija se nanaša na reakcije nastajanja mostičkov (dimetilen etrskih ali pa metilenskih mostičkov) med triazinskimi (melaminskimi) obroči, ki vodijo do nastanka dimetov, trimerov, oligomerov in v končni fazi do zamrežene strukture.
- Potek reakcije zavisi od pH vrednosti, razmerja med reaktanti, temperature, hitrosti odstranjevanja vode in ostalih procesnih dejavnikov.
- Poznamo več skupin MF smole, ki se medsebojno razlikujejo po razmerju funkcionalnih (reaktivnih) skupin, alkohola uporabljenega za eterifikacijo, stopnji polimerizacije itd.

## Reakcije MF smole s polioli

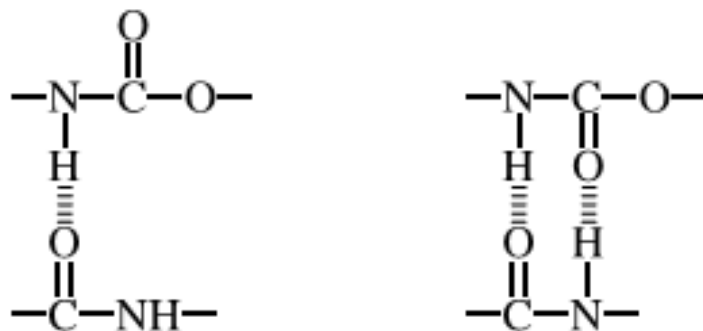
- MF smole se uporabljajo kot zamreževalo v kompatibilnih smolah, ki vsebujejo reaktivne karboksilne kisline, hidroksilne, uretanske ali amidne skupine (akrilne, poliestrske, alkidne, epoksi in poliuretanske smole).
- Hidroksi skupine poliolov reagirajo po principu transesterifikacije z aktiviranimi alkoksimetil skupinami ali pa po principu eterifikacije metilol skupin.



- Med kislinsko kataliziranim zamreževanjem poteka tudi samokondenzacija MF smole. Zamreževanje poteka 10 -30 min pri 110-130 °C (0,5 - 1 % močne kisline kot katalizatorja).

# Poliuretanske smole

- Poliuretani so polimeri z uretansko funkcionalno skupino v glavni verigi (>NH-COO-).
- Sintetiziramo jih z reakcijo alkoholov z izocianati.
- Uretanske skupine tvorijo medmolekulsko vodikovo vez, zaradi katere poliuretani absorbirajo vodo.

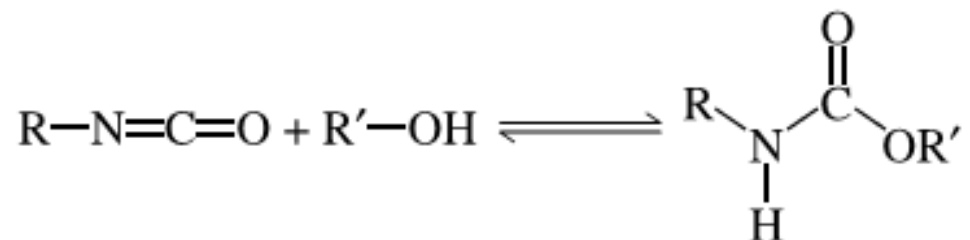


- Strukturo uretanov lahko načrtujemo, da le-ti vsebujejo različno dolge "mehke" ali "trde" segmente (nizek Tg ali visok Tg).

- Izocianatne skupine so zelo reaktivne, kar omogoča pripravo premazov, ki zamrežujejo že pri sobni temperaturi ali pri rahlo povišani temperaturi.
- Slabosti izocianatov je njihova cena in toksičnost.

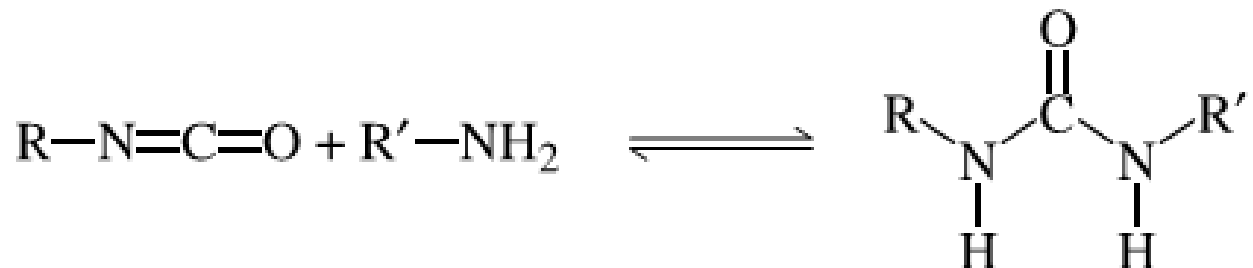
## Reakcije izocianatov

- Izocianati reagirajo s katerokoli skupino z aktivnim vodikom.

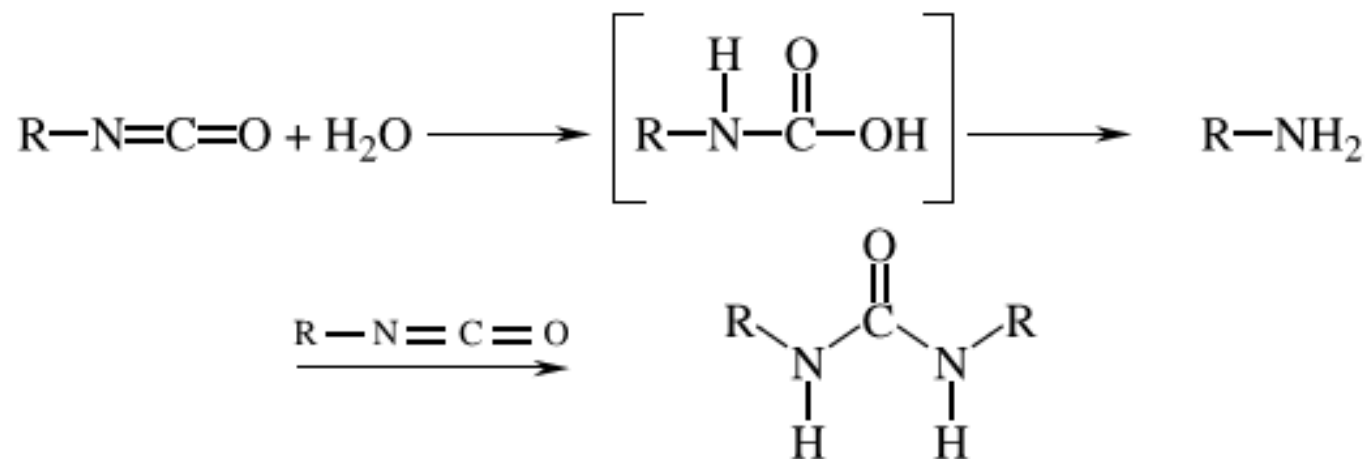


- Reakcija z alkoholi je reverzibilna pri visokih temperaturah, reaktivnost alkoholov pa narašča v smeri primarni>sekundarni>terciarni, reverzibilnost reakcije pa narašča z razvejanostjo alkohola.

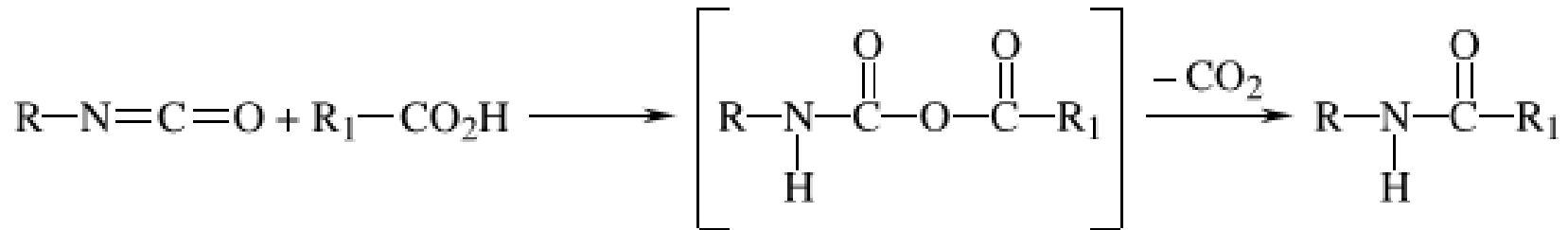
- Reakcija izocianatov z amini vodi do nastanka sečnin.



- Z vodo tvorijo izocianati nestabilno karbamsko kislino, ki razpade na ogljikov dioksid in amin, ki pa v nadaljevanju reagira z izocianatom (reakcija z aminom hitrejša od reakcije z vodo).



- Reakcija izocianatov s kislinami vodi do nastanka amidov in  $\text{CO}_2$ .

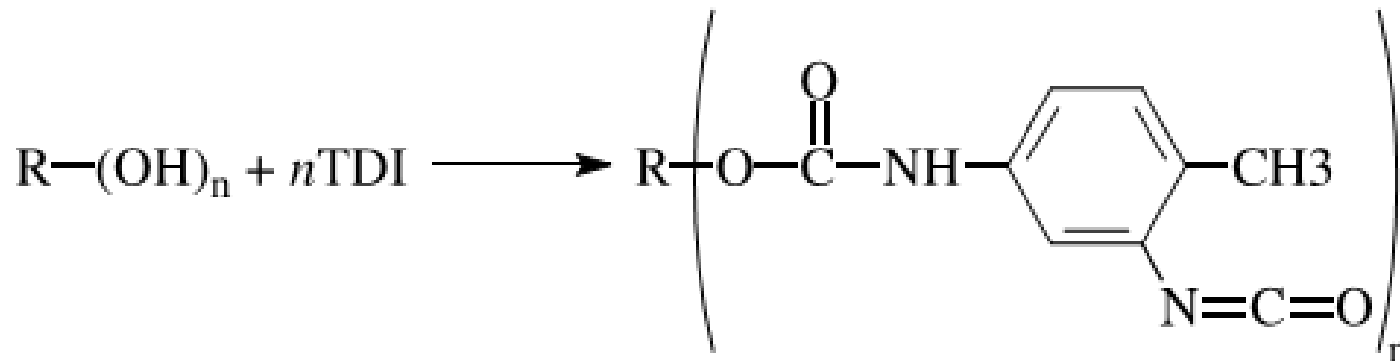
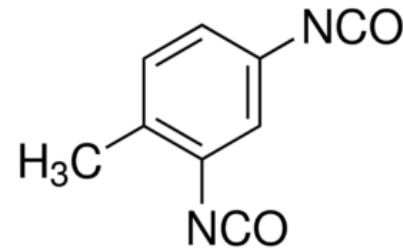
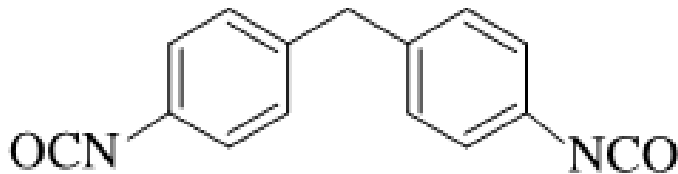


- Reakcije poliizocianatov z alkoholi katalizirajo različne baze (terciarni amini, alkoksidi, karboksilati), organokovinske spojine, kisline in uretani.

Vrste izocianatov uporabljenih za poliuretanske premaze

### Aromatski izocianati:

- Večina je osnovanih na MDI (metilen difenil diizocianatu) in toluen diizocianatu (TDI)

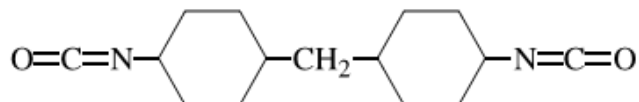


## Alifatski izocianati:

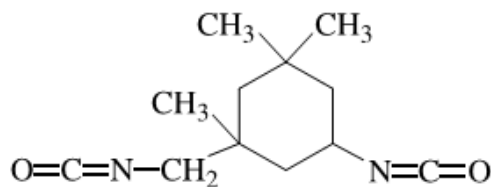
- Glavni alifatski izocianati so 1,6-heksametilen diizocianat (HDI), izoforon diizocianat (IPDI), bis(4-izocianatocikloheksil)metan ( $H_{12}$ MDI) itd.



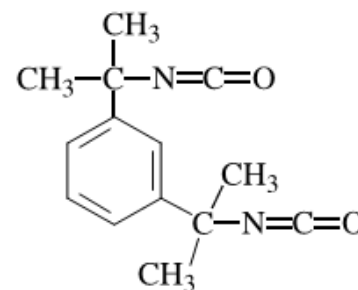
HDI



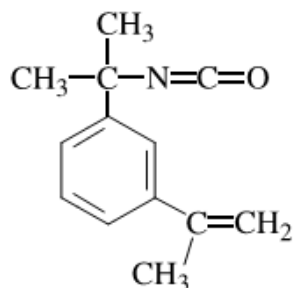
$H_{12}$ MDI



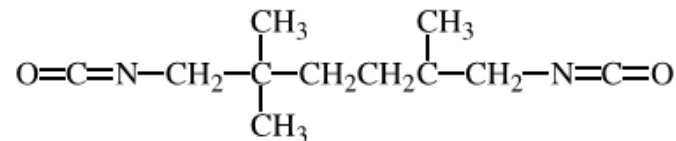
IPDI



TMXDI



TMI



TMHDI

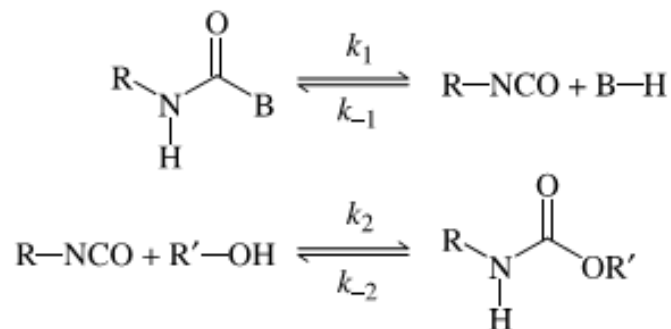


## Dvokomponentni uretanski premazi

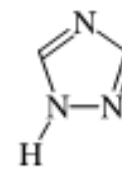
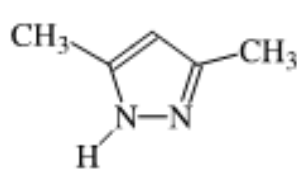
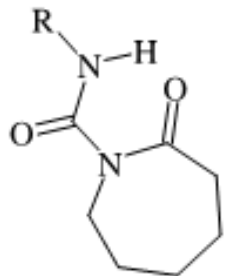
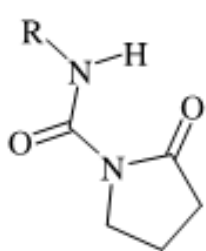
- So najbolj razširjeni uretanski premazi.
- Ena komponenta vsebuje poliol ali drug reaktant, pigment, topilo, katalizator in ostale aditive, druga komponenta pa vsebuje poliizocianat in brezvodno topilo.
- Pomemben parameter pri teh premazih je NCO/OH razmerje (običajno 1,1:1 pri zračno sušičih premazih).
- Z zamreževanjem narašča Tg filma (se upočasni reakcija – potrebna kontrola Tg filma z monomeri: fleksibilen HDI:nefleksibilen IPDI)

## Blokirani izocianati

- Uporabljajo se v pečno-sušičih premazih kot zamreževala.
- Priprava: izocianat reagira z blokirajočo (zaščitno) komponento, ki preprečuje zamreževanje pri temperaturah skladiščenja, vendar se le-ta odščiti in nastane prosta izocianatna skupina pri temperaturi sušenja, ki reagira in premaz zamreži.



- Običajni zaščitne spojine so 2-etilheksil alkohol, fenoli, kaprolaktam, oksimi (metil etil keton oksim, MEKO), pirazoli.



## Poliuretanski premazi na vodni osnovi

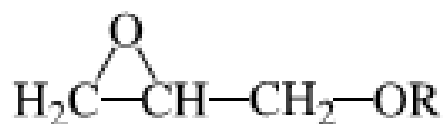
- Poliuretanske disperzije (PUD) so večinoma linearne ali rahlo razvejane poliuretanske verige z veliko molekulsko maso dispergirane v vodi.
- Zaradi vodikove vezi v vodi nabrekajo (efekt mehčala), zato lahko tvorimo filme z višjim  $T_g$ , kakor pri akrilnih disperzijah.
- Pripravljene so iz alifatskih izocianatov, poliolov in monomer, ki zagotavljajo ustrezno stabilnost v vodi.
- PUD lahko kombiniramo tudi z ostalimi vezivi.
- Akrilne-poliuretanske disperzije so najbolj uporabljene – kombinacija obeh polimerov je cenovno ugodnejša, vendar zagotavlja odlične lastnosti (akrilati so cenejši, vendar je potreben nizek  $T_g$ , potrebujemo emulgator, ki zmanjša lesk filma, nižji odpornost na abrazijo kakor poliuretan).

# EPOKSI SMOLE

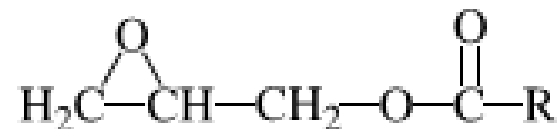
- Epoksi smole komercialno pridobivamo iz epiklorhidrina (ECH), smole pa vsebujejo običajno tako imenovani glicidil eter ali ester.



Epichlorohydrin

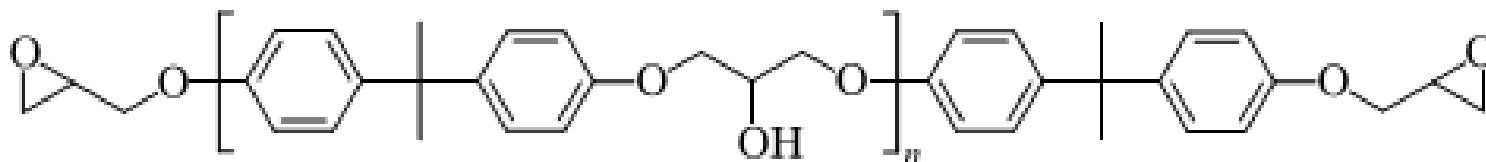


Glycidyl ether



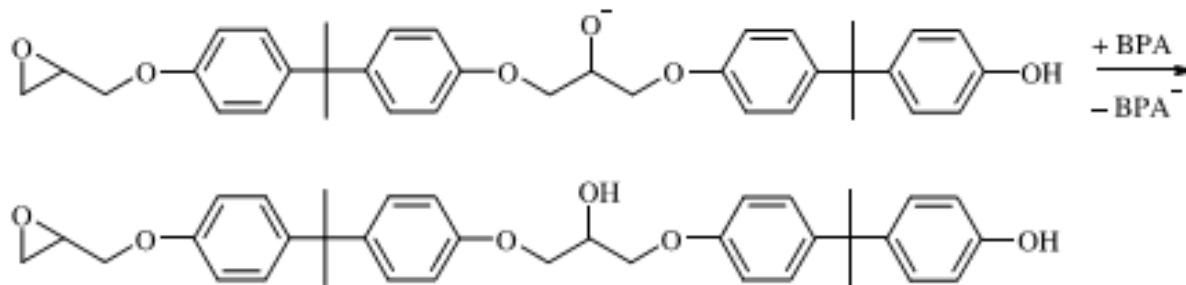
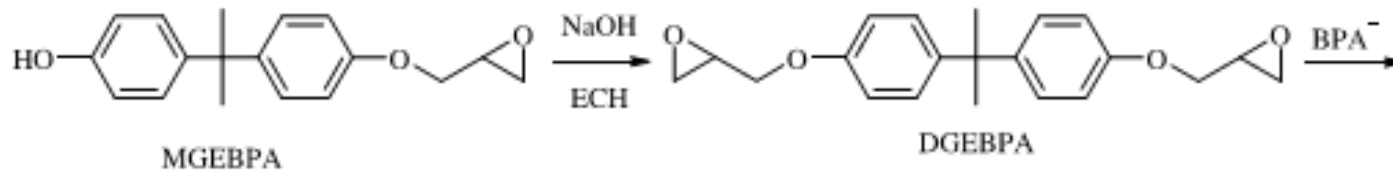
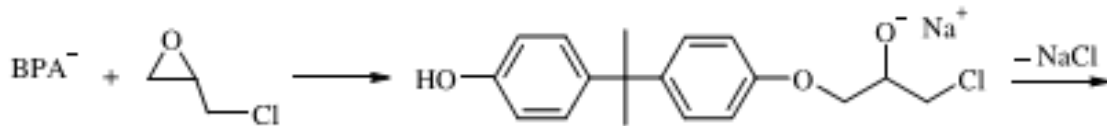
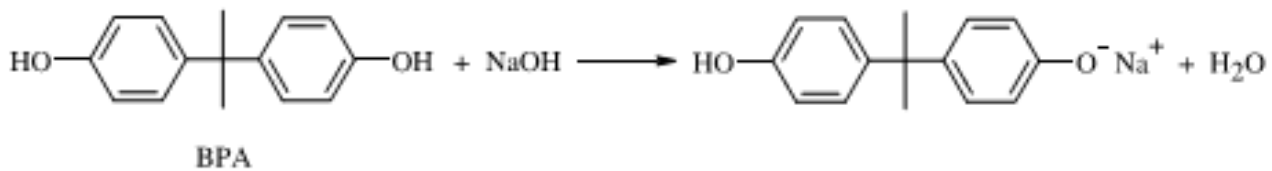
Glycidyl ester

- Prve epoksi smole, ki so še vedno največ uporabljajo, so bile



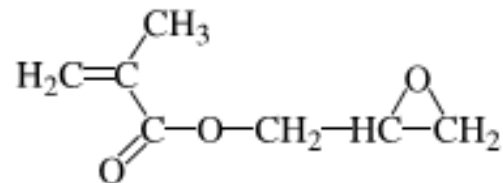
Bisphenol A epoxy resins

- Molekulsko maso kontroliramo z razmerjem ECH/BPA (velik presežek ECH  $\rightarrow$   $n=0$ , kristalinična).



- Z naraščanjem  $n > 1$ , so smole amorfne, viskoznost narašča z molekulsko maso.

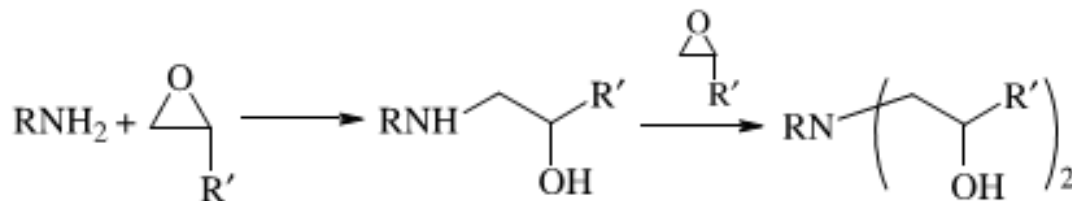
- Epoksi smole z nižjo viskoznostjo lahko pripravimo z zamenjavo bisfenola A z bisfenolom F ali drugim fleksibilnejšim diolom (propilen ali dipropilen glikol itd.) ter z vezavo n-butil alkohola na epoksi smolo ter ponovna epoksidacija z ECH.
- Dandanes je prisotno tudi veliko število različnih alifatskih epoksi smol (iz poliolov glicerola, polietilen in polipropilen glikolov), tudi iz naravnih materialov (epoksidirana rastlinska olja), ki se uporabljajo kot reaktivna razredčila za znižanje viskoznosti in izboljšanja obstojnosti filma.
- Zelo razširjen postopek (preprost postopek) za pripravo epoksi-funkcionaliziranih polimerov z radikalsko polimerizacijo je reakcija akrilnih estrov z glicidil metakrilatom (GMA) kot monomerom.



Glycidyl methacrylate (GMA)

## Epoksi-amin zmesi

- Epoksi skupine pri sobni temperaturi reagirajo s primarnimi in sekundarnimi amini (s terciarnimi pri povišanih temperaturah).



- Hitrost reakcije je močno odvisna od strukture epoksi in aminske komponente, koncentracije obeh skupin in katalizatorja (epoksi skupine na koncih verig so reaktivnejše od skupin v sami verigi).
- Reakcijo katalizirajo voda, alkoholi terciarni amini, šibke kisline (spojine, ki promovirajo odpiranje oksiranskega obroča s kompleksiranjem/protoniranjem kisika).

- Za izboljšanje stabilnosti (časa skladiščenja) in hkrati zagotovitev hitrega zamreževanja epoksi-aminske zmesi, je najprimernejši način zaščite aminov (pretvorba aminov s ketoni v ketimine).



- Ketimini hitro reagirajo z vodo, ponovno nastanejo amininske skupine (zreagirajo z epoksi skupinami) in keton (odhlapi).
- Pri izbiri aminov je potrebno upoštevati poleg njihove reaktivnosti tudi njihovo toksičnost (nižja molekulska masa-večja hlapnost-večja nevarnost), molekulsko maso (uporabljeno razmerje v dvokomponentnih premazih – problem pravilnega dodatka).



## Upoštevanje Tg pri formulaciji premaza

- Z zamreževanjem narašča Tg (približevanje Tg temperaturi sušenja, se reakcija upočasni in je odvisna od mobilnosti, če je Tg 40-50 °C nad temperaturo zamreževanja, se zamreževanje zaustavi.

# Sušea olja

- So ena prvih uporabljenih veziv za premaze.
- Sestavljena so iz tekočih rastlinskih ali ribjih olj, ki reagirajo s kisikom in pri tem tvorijo trd film.
- Z leti se je njihova uporaba zmanjševala, vendar so v določeni meri še vedno uporabljana tudi dandanes.
- Največ se sedaj uporabljajo kot dodatna komponenta za ostala veziva (alkide, epoksi estre).

## Sestava naravnih olj

- Naravna olja so trigliceridi (estri glicerola in maščobnih kislin) – so mešanica različnih trigliceridov, vendar le manjšina spada med t.i. sušeča olja.
- Reaktivnost sušečih olj s kisikom je posledica prisotnosti 1,4-dienov (-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH-) ali 1,3-konjugiranih dvojnih vezi.
- Najpogostejše maščobne kisline v trigliceridih



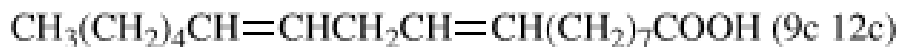
Stearic acid



Palmitic acid



Oleic acid



Linoleic acid



Linolenic acid

## Avtooksidacija in premreževanje

- Razdelitev na sušeča (I.Š.>140), semisušeča (140>I.Š.>125), in nesušeča olja (I.Š.<125), je osnovana na vrednosti jodovega števila (masa joda v gramih potrebnega za nasičenje dvojnih vezi v 100 g olja).
- Za bolj praktično razdelitev se uporablja sušilni indeks definiran kot vsota deležev linolne in linolenske kisline v olju, ki mora biti nad 70.

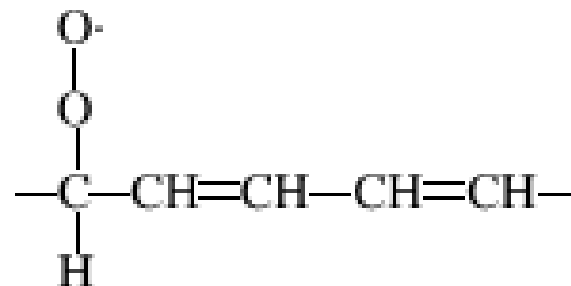
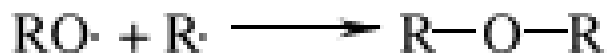
$$\text{drying index} = (\% \text{linoleic acid}) + 2(\% \text{linolenic acid})$$

- Hitrost avtooksidacije je namreč tesneje povezana s številom dialilnih skupin med dvojnimi vezmi kakor z jodovim številom.
- Potek avtooksidacije: 1. faza: poraba naravno prisotnih antioksidantov v olju/ 2.faza: hitro vezanje kisika in nastanek hidroperoksidov/ 3.faza: kompleksne reakcije hidroperoksidov z alilnimi metilenskimi skupinami in z dvojnimi vezmi ter povezovanje (premreževanje) verig.



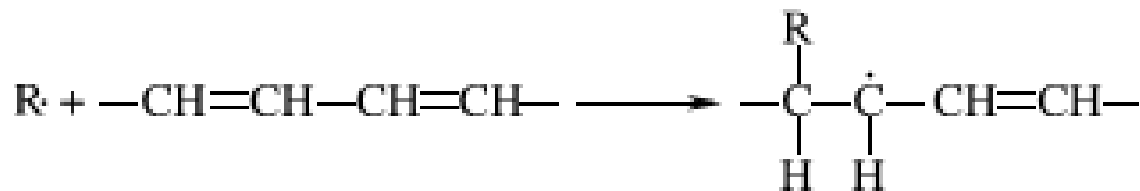
(1)

- Radikal (1) reagira večinoma reagira s kisikom v (2), ki lahko ponovno abstrahira vodik iz druge molekule.
- Vzpostavljena je verižna reakcija in reakcija zamreževanja.



Cross-linking reactions

(2)



(3)

- Hitrosti zamreževanja sušečih olj so počasne.
- Reakcijo katalizirajo soli kovin (kobalt, mangan, svinec..).



- Pogosto se uporabljajo tudi modificirana naravna sušeča olja.

# ALKIDNE SMOLE

- Alkidne smole pripravljamo iz poliolov, dikarboksilnih kislin in maščobnih kislin.
- Alkidne smole lahko razdelimo na oksidirajoče (zamrežujoče, sušeče) in neoksidirajoče (mehčala, hidroksi-funkcionalne smole).
- Oksidirajoče alkidne smole lahko obravnavamo kot sintetična sušeča olja.
- Sinteza poteka v šaržnem reaktorju pri temperaturah nad 200 °C, pri čemer mora biti molsko razmerje med poliolum in dikarboksilno kislino v korist poliola, da preprečimo geliranje (nad 1).

## Izbira monofunkcionalne kisline

- Najpogosteje se uporablja sojino olje (40-60 % linolne kisline in večji delež v preostanku linolenske kisline-povzroča rumenenje belega premaza) in sončnično olje (večinoma linolna kislina).
- Za zmanjšanje cene se draga naravna olja delno nadomestijo z benzojsko kislino za zagotovitev ustrezne stopnje esterifikacije (hkrati zviša Tg premaza).

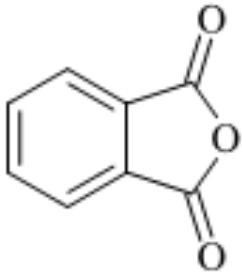
## Izbira poliola

- Najpogosteje se uporablja glicerol, ki je že prisoten v naravnih oljih, in pentaeritrol.
- Za znižanje stroškov se del pentaeritrola zamenja z etilen glikolom in propilen glikolom.

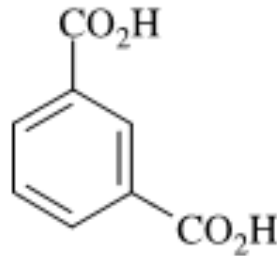


## Izbira difunkcionalne kisline

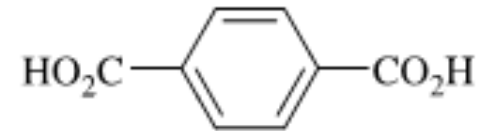
- Uporabljajo se aromatske kisline (največ ftalanhidrid, zaradi hitre prve stopnje esterifikacije – odpiranje anhidridnega obroča, manjše količine nastale vode in posledično krajšega reakcijskega časa).



Phthalic anhydride  
(PA)



Isophthalic acid  
(IPA)



Terephthalic acid  
(TPA)

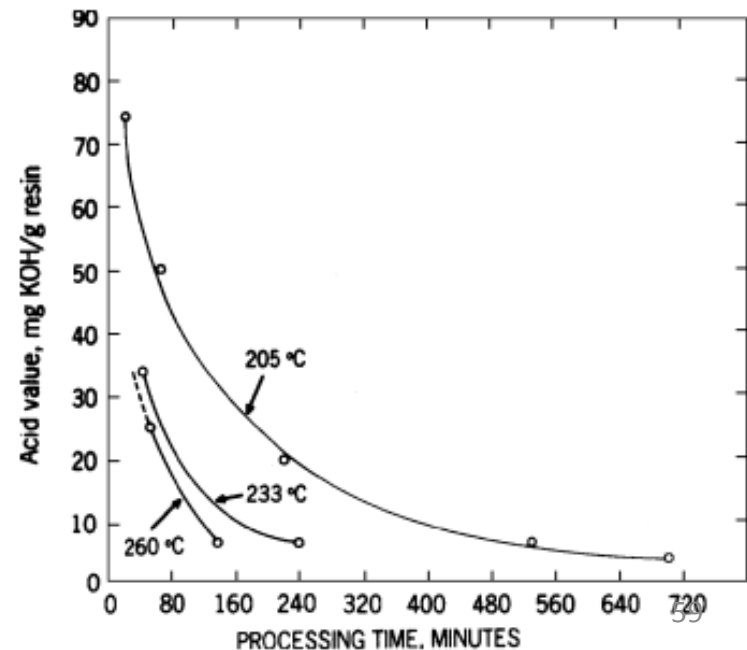
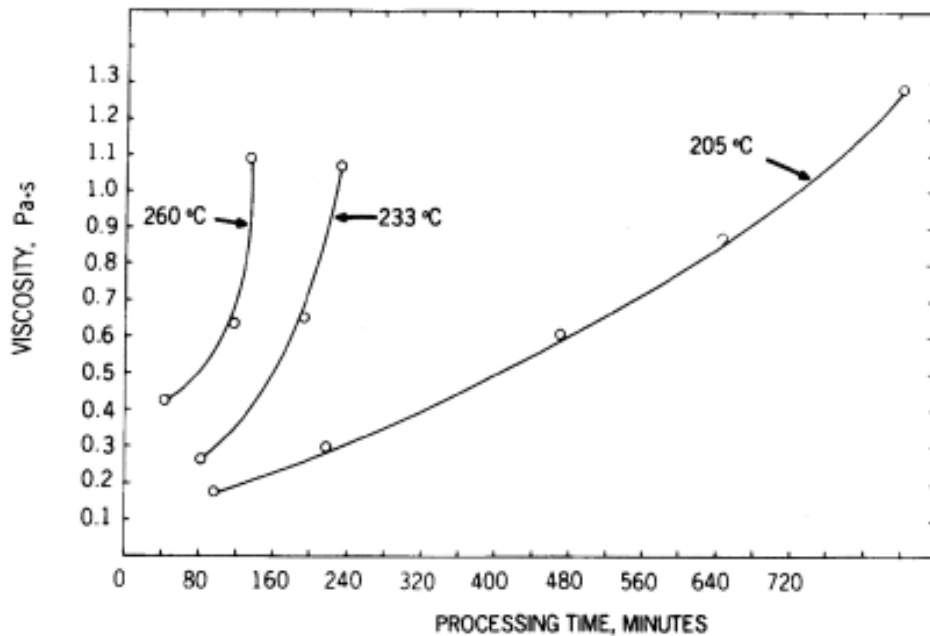
## Sintezni postopki

### 1. Sinteza iz olj ali maščobnih kislin

- Monogliceridni postopek (za alkide z glicerolom): Olje najprej reagira z ustrezno količino glicerola (transesterifikacija), sledi pa dodatek ftalanhidrida. Transesterifikacija običajno poteka med 230 in 250 °C ob prisotnosti katalizatorja. Stopnja transesterifikacije je odvisna od razmerja glicerol/olje, katalizatorja, temperature in časa vodenja reakcije.
- Proces z maščobnimi kislinami (alkidi bazirani na drugih polioli): V primeru uporabe od glicerola različnega poliola moramo uporabiti v sinteznem postopku maščobne kisline in ne olj. Olja je potrebno predhodno umiliti za pridobitev maščobnih kislin. Za sintezo alkida zmes poliola, maščobnih kislin in difunkcionalnih kislin reagiramo v reaktorjih pod inertnimi pogoji pri temperaturah med 220 in 255 °C (azeotropni postopek).

## Sintezni postopki

- Pri sintezi je pomembno spremljati zmanjševanje kislinskega števila in viskoznosti (molekulske mase) reakcijske zmesi.
- Po dosegu ustrezne konverzije in viskoznosti, se zmes pretoči iz reaktorja v ustrezno topilo.

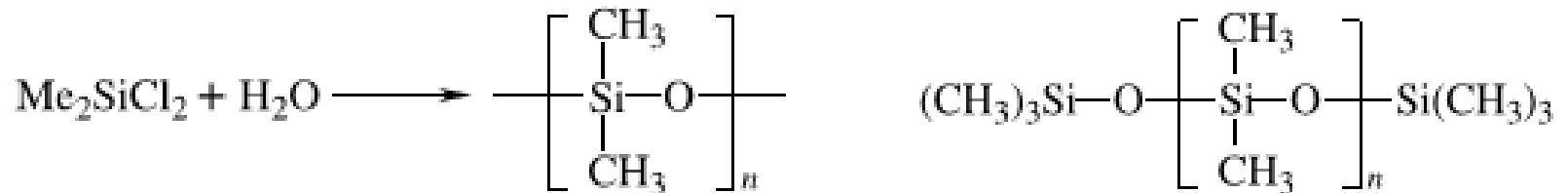


# SILIKONSKI DERIVATI

- V premazih lahko uporabimo silikone, reaktivne silane in ortosilikate.

## SILIKONI

- Silikoni ali pravilno imenovani polisiloksani so polimeri z osnovno verigo sestavljeno iz  $-\text{Si}(\text{R})_2\text{-O}-$  monomernih enot.
- Pripravljajo se iz klorosilanov, ki reagirajo z vodo in tvorijo silanole in ti naprej kondenzirajo v polisiloksane.



- Oligomere sintetiziramo z uporabo monoklorosilanov kot skupin za terminiranje rasti polimerne verige. Razmerje monoklorosilana/diklorosilana določa molekulsko maso polimera.

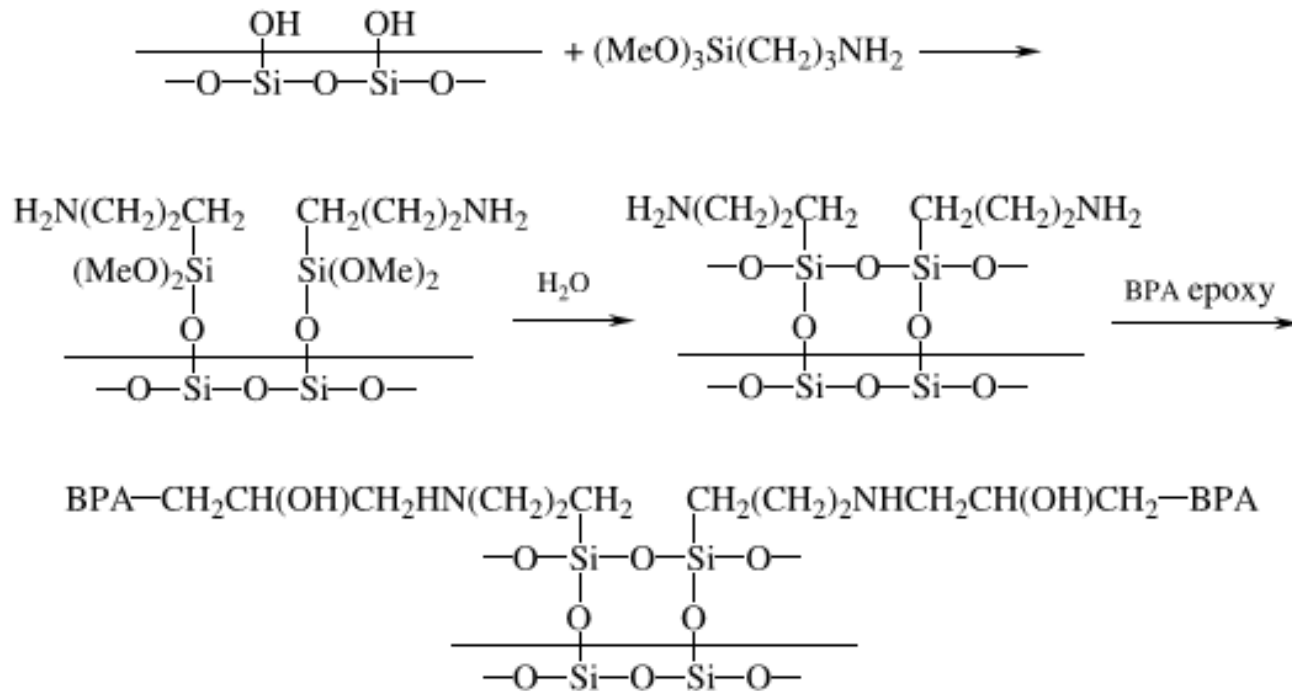
- Oligomerne silikonske produkte imenujemo tudi silikonske tekočine ali silikonska olja, ki se uporabljajo v premazih kot aditivi (zmanjšajo površinsko napetost)

## Silikonske gume in smole

- Silikonske gume so premreženi polisiloksani, medtem ko so silikonske smole razvejani polisiloksani.
- V obeh primerih se uporablja triklorosilan za zagotovitev razvejanosti in v zadnji fazi premreženja.
- Silikonske gume so drage, vendar imajo odlično odpornost na oksidacijsko degradacijo. Imajo tudi nizek Tg.
- Zamreževanje silikonske smole (MW med 700 in 5000) poteka tipično 1 h pri 225 °C, ki pa jo z uporabo katalizatorjev lahko znižamo.

## Reaktivni silani

- Reaktivni silani so spojine, ki imajo trialkoksisililno skupino in alkilno skupino z reaktivno substituentom (3-aminopropiltrioksisilan, 3-glicidiloksipropiltrimetoksisilan itd.)
- Trialkoksisililne skupine lahko reagirajo direktno ali indirektno ob prisotnosti vode z hidroksilnimi skupinami.



## Ortosilikati

- Tetraetilortosilikati (TEOS) se uporabljajo za pripravo veziv bogatih s cinkom in se uporabljajo za zaščito železnih substratov.
- Za izdelavo veziv TEOS-e delno polimerizirajo s kontroliranim dodatkom vode s čimer dosežejo ustrezno viskoznost (reakcija je reverzibilna in zato je premaz stabilen).



- Po nanosu alkohol odhlapi in polimerizacija se nadaljuje.