

Russian Coatings Journal

Входит в перечень ВАК

ISSN 0130-9013

# ЛКМ



## ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Lakokrasochnye Materialy i Ikh Primenenie

№ 3/2017 ♦ [WWW.PAINT-MEDIA.COM](http://WWW.PAINT-MEDIA.COM), [WWW.ЛАКИКРАСКИ.РФ](http://WWW.ЛАКИКРАСКИ.РФ) ♦ ИЗДАЕТСЯ С 1960 ГОДА

### TOPIC:

## Water-borne coatings



Issued since 1960, monthly, double-blind peer-reviewed

www.paint-media.com ♠ journal@paint-media.com ♠ +7 499 272 45 70 ♠ 8 985 193 97 79

Editor-in-chief: Andrutskaya O.M. om@paint-media.com

#### Editorial Board:

**Antipov E. M.**, Professor, Head of Department "Chemical technology of polymeric film-forming systems", D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, antipov@ips.ac.ru

**Babkin O. E.**, Dr. tech. sci., Professor, head of Department "Technology of polymers and composites", St.Petersburg State University of Film and Television, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russian Federation, obabkin@rambler.ru

**Indeikin E. A.**, Professor of the Department "Chemical technology of organic coatings" Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russian Federation, indeikinea@ystu.ru

**Kaverinsky V.S.**, Ph.D. tech. sci., Consultant, Yaroslavl, Russian Federation, dvk1@rambler.ru

**Kvasnikov M. Yu.**, Dr. tech.sci., Professor, Chemical technology of composite coatings, D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, kvasnikovm@mail.ru

**Kudryavtsev, B. B.**, Ph.D. chem.sci., Consultant, Moscow, Russian Federation, bkudryavtsev@mail.ru

**Kuleshova, I. D.**, PhD. chem.sci., Deputy General Director, LLC "Prime Top Industry", Moscow, Russian Federation, IrinaD\_Kuleshova@mail.ru

**Manerov, Vladimir B.**, PhD. chem.sci., RCSA (Russian Coating Scientific Association), Yaroslavl, Russian Federation, vmanerov@yarli.ru

**Mashlyakovsky, Leonid N.**, PhD. chem.sci., Professor, Head of Department "Chemical technology of organic coatings" St. Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russian Federation, orgpokr@lti-gti.ru

**Menshikov V. V.**, D. tech.sci., Deputy Head of the Department "Innovative materials and corrosion protection" D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, a member of the coordinating Council of the Ministry of industry and science of the Russian Federation on priority areas "Chemistry and new technologies", "Fuel and energy". Honorary chemist of the Russian Federation, Moscow, Russian Federation

**Semina R.A.**, PhD. chem.sci., Deputy General Director for science of LCC "Raduga Sintez", Moscow, Russian Federation, semina@raduga-sintez.ru

**Stepin S. N.**, D. chem. sci., Head of Department Kazan National Research Technological University, Department of Chemical Technology of Varnishes and Paint Coatings, Kazan, Russian Federation, stepin@kstu.ru

#### СОДЕРЖАНИЕ

##### 4, 83 НОВОСТИ

##### ЭКОНОМИКА И СТАТИСТИКА

6 Российский рынок лакокрасочных материалов в 2016 г. - О. М. Андруцкая

##### ОТРАСЛЕВОЙ МАРКЕТИНГ

10. Прогноз развития российского рынка водно-дисперсионных лакокрасочных материалов по сегментам в перспективе до 2020 г. - к.э.н. Юлия Кислова

##### ТОЧКА ЗРЕНИЯ

18 Химическая дистрибуция в России: неплохие результаты в 2016-м и оптимистичный прогноз на 2017-й - Юрий Иванов

##### КОЛЕРОВОЧНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ.КОЛОРИМЕТРИЯ

32 Устойчивость CROMSHADE CB 711 LW на основе сажи carbon black

##### ПРОДУКТЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ

34 Противокоррозионные свойства покрытий, пигментированных соединениями марганца, полученными керамическим способом - к.х.н., доцент М. Р. Зиганшина, д.х.н., профессор С. Н. Степин

56 Покрытия с низкой поверхностной энергией из порошковых лакокрасочных материалов УФ-отверждения - д.х.н., профессор Л. Н. Машляковский, к.х.н. П. Б. Пирожинов, к.х.н. И. В. Королев, к.х.н. Н. Г. Кузина, к.т.н. Е. В. Хомко

68 Водно-дисперсионная антикоррозионная грунтовка на основе эпоксидной эмульсии, наночастиц и сшивающего агента EPILINK 701 - к.т.н. Е. В. Шинкарева

##### СЫРЬЕ. ПОЛУПРОДУКТЫ И МАТЕРИАЛЫ

22 Окраска композиционных материалов - д.т.н. А. С. Дринберг

42 Водно-дисперсионные лакокрасочные материалы - Н. Г. Куликова

46 Производство ЛКМ для рулонного проката в России - к.х.н. И.Д. Кулешова

##### ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ

52 Безотходная управляемая технология синтеза ZnO с получением продукта различной дисперсности - И. А. Эстрин, И. В. Корецкий

##### 80 ВАШ НАВИГАТОР

#### CONTENT

##### 4, 83 NEWS

##### ECONOMICS AND STATISTICS

6 The Russian paints and varnishes market in 2016 – Andrutskaya O.M.

##### BRANCH MARKETING

10 Forecast of development of Russian market of water-dispersion paints and varnishes until 2020 with breakdown into segments the segments - Ph.D. Kislova J.Ye.

##### POINT OF VIEW

18 Chemical distribution in Russia: not bad 2016 and optimistic 2017— Ilvanov Yu.

##### RAW MATERIALS, INTERMEDIATES AND PRODUCTS

22 Painting of composite materials – Ph.D. Drinberg A.S.

42 Water-based coatings - Kulikova N.

46 Paint production for pre-painting in Russia - Dr. Kuleshova I.D.

##### TINTING TECHNOLOGY. COLORIMETRICS

32 Stability of the CROMSHADE CB 711 LW, a colour paste based on carbon black

##### PRODUCTS AND RESEARCH

34 Anti-corrosion properties of coatings with manganese compounds pigmentation, obtained by ceramic method - Phd, associate professor Ziganshina M. R., Phd, prof. Stepin S. N.

56 Low surface energy UV-curable powder coatings - Phd, prof. Mashlyakovsky L. N., Phd Pirozhnikov P. B., Phd Korolev I. V., Phd Kuzina N. G., Phd Khomko E. V.

68 Water-dispersed anticorrosion primer based on epoxy emulsion, nanoparticles and crosslinking agent EPILINK 701- Phd. Shinkareva E.V.

##### TECHNOLOGIES AND EQUIPMENT

52 Non-waste managed synthesis technology for ZnO to obtain a product with different dispersity - Estrin I. A., Koretsky I. V.

##### 80 YOUR NAVIGATOR

# ANTI-CORROSION PROPERTIES OF COATINGS PIGMENTED WITH MANGANESE COMPOUNDS OBTAINED BY CERAMIC METHOD

PhD, Associate Professor Ziganshina M.R., Prof. Stepin S.N.

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

E-mail: stepin@kstu.ru

Today the coatings industry faces the challenge of replacing the toxic chromium pigments in the corrosion inhibiting primers' formulation with less toxic alternatives. In this work we tested the properties of manganite-barium sulfate, calcium manganite, manganate of barium, obtained by the ceramic method as anticorrosive pigments. As a standard of comparison we used a highly effective anti-corrosive pigment - zinc tetraoxychromate. In order to compare the resistance to corrosion we measured the electrical potentials of the steel panels coated with test formulations. We tested the manganese pigments in both solvent-based and water-based coatings. The former allow the higher pigment volume concentration of anticorrosive pigment, which can be explained by the greater difference in particle size of the pigment and the latex particles in the latter. It is shown that for the samples with manganese pigment content below the critical level there is an increase of anticorrosive efficiency of the coatings. That allows us to consider the synthesized products as a low-toxic alternative to chromium-containing pigments.

**Keywords:** *ceramic pigments, manganite-barium sulfate, calcium manganite, barium manganate, corrosion protection.*

В настоящее время в связи с обострением экологических проблем при разработке рецептур лакокрасочных материалов (ЛКМ) особое внимание уделяют токсичности компонентов, входящих в их состав. Одной из наиболее острых проблем, требующих незамедлительного решения, является замена токсичных противокоррозионных пигментов, входящих в состав грунтовок ингибирующего типа.

В связи с этим весьма актуальны исследования, направленные на разработку менее токсичных соединений, обеспечивающих высокие защитные свойства грунтовочных покрытий. В последние годы появились работы, показывающие, что одним из путей снижения токсичности противокоррозионных грунтовок является замена хромсодержащих пигментов на соединения марганца [1–3]. Описанные в работах марганцевые пигменты были получены методом осаждения. Недостатком этого способа является сложность очистки получаемых пигментов от водорастворимых солей, содержащихся в маточном растворе и оказывающих отрицательное влияние на защитные свойства пигментированных покрытий. В данной работе в качестве противокоррозионных пигментов исследовали манганит-сульфат бария (МСБ), манганит кальция (МК), манганат бария (МБ), полученные керамическим способом [4]. В таблице 1 приведены пигментные свойства полученных соединений и тетраоксихромата цинка (ТОХЦ), известного как высокоэффективный противокоррозионный пигмент и используемого в данной работе в качестве эталона сравнения.

Защитные свойства покрытий противокоррозионного назначения зависят не только от характеристик пигмента-ингибитора, входящего в его состав, но и от природы пленкообразующего. В данной работе исследовали два класса пленкообразующих систем: органические и водоразбавляемые.

В случае покрытий противокоррозионного назначения определяющими факторами при выборе пленкообразующего являются химическая стойкость

материала, его сцепление с защищаемой поверхностью и изолирующая способность.

Так как к основным факторам, способствующим протеканию коррозионных процессов под покрытием, относится воздействие влаги, содержащей электролиты, особое внимание следует уделять уровню изолирующей способности лакокрасочной пленки. Кроме того, важной составляющей защитных свойств покрытия является ингибирующая способность соединений, экстрагируемых из его компонентов водой, диффундирующей через лакокрасочную пленку. Для оценки барьерных и ингибирующих свойств покрытий на основе синтезированных пигментов были использованы результаты значения электрической емкости системы «окрашенный металл–электролит» (С) и установившегося коррозионного потенциала (Е) стали под покрытием, а также визуальной оценки состояния образцов через 1000 ч воздействия на окрашенную сталь 3%-ного водного раствора хлорида натрия.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пигментные пасты получали диспергированием пигментной части лакокрасочных композиций до степени перетирания 20–30 мкм по прибору «Клин» с помощью лабораторного бисерного диспергатора «DISPERMAT VMA-GETZMANN GMBH D-51580 Reichshof». Покрытия наносили на предварительно обезжиренную поверхность стали 0,8 кп тремя слоями центрифугальным методом. Толщина покрытий через 7 сут сушки в естественных условиях составляла  $30 \pm 3$  мкм. Электрическую емкость системы «окрашенный металл–электролит» и электрохимический потенциал металла под покрытием в процессе испытаний измеряли с помощью измерителя иммитанса «FLUKE PM6306» и рН-метра рН-340 соответственно [5]. Потенциал измеряли относительно хлорсеребряного электрода и пересчитывали на шкалу нормального водородного электрода.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

1. Покрытия на основе органоразбавляемых пленкообразующих системах

При выборе типа органоразбавляемых пленкообразующих исходили из того, что в качестве основы противокоррозионных грунтовок бытового назначения широко используются алкидные олигомеры, а при получении промышленных грунтовок применяют эпоксиаминное связующее. Поэтому в качестве объектов исследования были выбраны лак ПФ-053 (ТУ 2311-023-45622449-2002, ЗАО «Завод ЛКМ «КВИЛ»») и эпоксидиановый олигомер Э-40 (ТУ 2225-154-05011907-97 ОАО «Котовский ЛКЗ»), отвердителем которого служил полиэтиленполиамин (ПЭПА ТУ 2413-357-00203447-99 ОАО «УРАЛХИМПЛАСТ»).

На рис. 1 представлены характерные хронограммы значений емкости, имеющие характерную восходящую ветвь, обусловленную диффузией водной среды в объем лакокрасочной пленки, которая переходит в пологий участок, связанный с завершением процесса набухания. Нарушение сплошности лакокрасочного покрытия, вызываемое превышением критического объемного содержания пигмента, приводит к формированию непосредственного контакта «металл–электролит» и, как следствие, к резкому росту значения емкости системы за счет вклада электрохимической емкости (кривая ОСП 40%, рис. 1).

**Таблица 1.** Свойства пигментов, используемых для наполнения  
**Table 1.** The properties of pigments used for filling

| Пигмент (Pigment) | Средняя степень окисления марганца (The average oxidation state of manganese) | Цвет (Color)       | pH водной вытяжки (pH of aqueous extract) | Маслоемкость 1-го рода, г/100г (oil absorption 1 kind, g/100 g) | Плотность, г/см <sup>3</sup> (Density, g/cm <sup>3</sup> ) | Укрывистость, г/м <sup>2</sup> (Hiding power, g/m <sup>2</sup> ) | Содержание веществ, растворимых в воде, % (The content of substances soluble in water, %) |
|-------------------|---|--------------------|---|---|--|--|---|
| МСБ (BMS)         | 4   | Коричневый (Brown) | 8   | 14  | 3,7  | 26   | 0,7   |
| МК (CM)           | 4   | Серый (Grey)       | 7   | 21  | 3,9  | 16   | 0,8   |
| МБ (BM)           | 5   | Зеленый (Green)    | 12  | 10  | 4,3  | 14   | 0,5   |
| ТОХЦ (ZTON)       | –   | Желтый (Yellow)    | 7–8                                       | 30–35   | 3,41–3,59  | 160–180  | 0,1–0,5   |

Характер хронопотенциометрических кривых, приведенных на рис. 2, свидетельствует о том, что включение марганецсодержащих пигментов в состав лакокрасочной пленки до определенного уровня наполнения, характерного для каждого пленкообразователя, значительно облагораживает потенциал стали под покрытием. Обратная картина наблюдается при наполнении выше критического, в этом случае начинается спад потенциала окрашенной стали, т. е. появление дефектов в лакокрасочной пленке вызывает разрушение пассивной пленки на стальной поверхности.

Наиболее наглядно это видно при представлении полученных данных в виде зависимостей установившихся значений емкости и потенциала от объемного содержания пигмента в полимере. Такие данные для смолы Э-41, пигментированной МСБ, представлены на рис. 3. Начало резкого роста емкости, отвечающее превышению критического уровня наполнения, происходит при наполнении >35% об. Снижение изолирующей способности ниже определенного предела не может быть компенсировано включением в состав покрытия даже самого эффективного пигмента-ингибитора.

Результаты комплексной оценки покрытия и металлической подложки под ним через 1000 ч воздействия на окрашенную сталь 3%-ного водного раствора хлорида натрия приведены в таблице 2.

Данные, представленные в таблице 2, позволяют определить возможные пределы наполнения при получении противокоррозионных грунтовок на основе синтезированных пигментов.

2. Покрытия на основе водоразбавляемой пленкообразующей системы

В связи с тенденцией сокращения использования органических растворителей в ЛКМ производство и применение водно-дисперсионных красок неуклонно возрастает, расширяется их ассортимент.

Преимущества водно-дисперсионных ЛКМ очевидны: они не имеют запаха, быстро высыхают, легко

наносится на поверхность. В качестве пленкообразующей системы для исследования была выбрана водная стирол-акрилатная дисперсия «Лакротэн Э-241» (ТУ 2241-031-51769913-2004 ООО «ПКФ «ОРГХИМПРОМ»»), которая, как показали предварительные исследования, пригодна в качестве пленкообразующей основы противокоррозионных покрытий.

На рис. 4 представлены характерные кривые изменения электрической емкости системы «окрашенный металл–электролит» во времени. Для образцов с наполнением ниже критического наблюдаются относительно близкие значения емкости, которые находятся

в пределах значений, характерных для покрытий с высокими барьерными характеристиками.

Значения коррозионного потенциала окрашенно-го металла лежат в области положительных значений (рис. 5), что свидетельствует о торможении коррозионных процессов.

Заметная разница значений предельного наполнения лаковых и водно-дисперсионных пленкообразующих систем (рис. 3 и 6) объясняется тем, что последние отличаются более высоким значением отношения размеров частиц пленкообразователя и пигмента. Кроме того, формирование межфазной границы пигмент-пленкообразователь в покрытии на основе пигментированных дисперсий осложняется низкой подвижностью макромолекул пленкообразователя, что может привести к снижению межфазной адгезии и повышению дефектности лакокрасочной пленки.

Сопоставление полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что непигментированное покрытие обладает более низкими защитными свойствами, так как соответствующие значения коррозионного потенциала находятся на более низком уровне и монотонно убывают. Результаты комплексной оценки представлены в таблице 3.

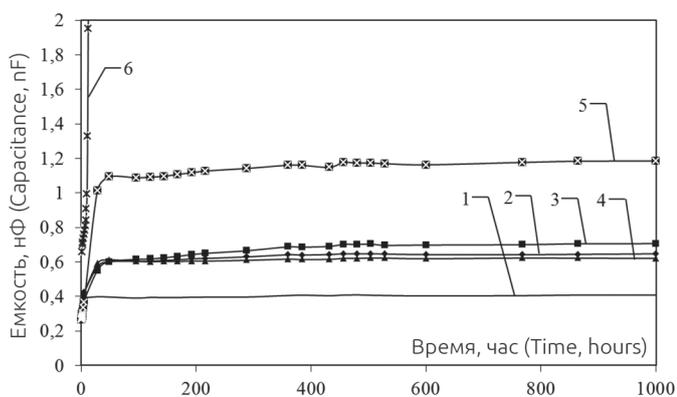


Рис. 1. Зависимость значений электрической емкости системы «окрашенный металл-электролит» от времени контакта покрытий с 0,5 М водным раствором хлорида натрия (для композиций Э-40 с различным уровнем наполнения пигментом МСБ об. %)

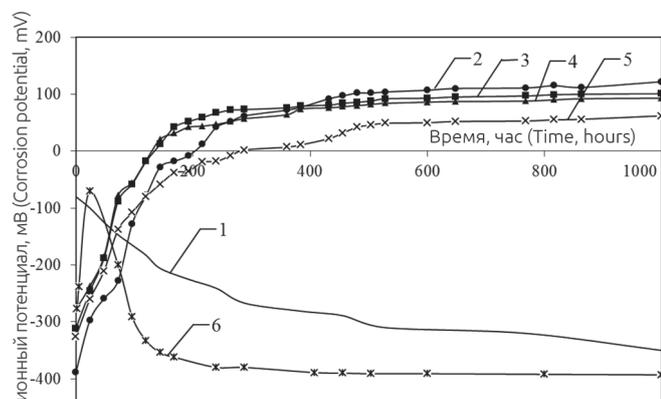


Рис. 2. Изменение значений коррозионного потенциала системы «электролит-окрашенный металл» во времени для эпоксидных композиций с различным уровнем наполнения МСБ (об. %)

Обобщая результаты сравнительной оценки защитных свойств покрытий, представленных в таблицах 2 и 3 можно сделать вывод о том, что синтезированные керамические пигменты МСБ, МК и МБ при ОСП ниже критического повышают противокоррозионную эффективность покрытий на основе выбранных пленкообразующих.

**ВЫВОДЫ**

Исследовано влияние содержания и природы марганецсодержащих противокоррозионных пигментов на защитные свойства покрытий. Показано, что при наполнении ниже критического уровня наблюдается повышение противокоррозионной эффективности покрытий, что позволяет рассматривать синтезированные продукты в качестве малотоксичной альтернативы хромсодержащим пигментам.

**REFERENCES**

1. Ziganshina M.R., Karandashov S.A., Sorokov A.V., Stepin S.N. Patent RUS 2216560 05.04.2001 Antikorrozionnye pigmenty { Patent of the Russian Federation. Anticorrosion pigments}. publ, on 20.11.2003. (in Russ.)
2. Ziganshina M.R., Peshkova M.S., Stepin S.N. Patent RUS 2256617. Antikorrozionnye pigmenty {patent of the Russian Fedration. Anticorrosive pigments}. publ, on 20.07.2005, (in Russ.)
3. Stepin S.N., Sorokov A.V., Ziganshina M.R., Karandashov S.A. Metod issledovaniya protivokorroziionnyh svojstv pigmentov i pigmentirovannyh pokrytij [Method of investigation of corrosion properties of pigments and pigmented coatings]. *Lakokrasochnie materialy i ikh primenenie*, 2001, no. 11., pp. 3-5. (in Russ.)
4. S.N. Stepin, 4. Ziganshina, M.R., Stepin, S.N., Afanasiyev O.L. et al. Ocenka protivokorroziionnyh svojstv «margancevoj goluboj» [Evaluation of anticorrosive properties of manganese blue]. *Lakokrasochnie materialy i ikh primenenie*, 2007, no 9, pp. 19-22 (in Russ.)
5. Stepin S.N., Svetlakov A.P., Smirnova S.A. Metod ocenki kriticheskogo ob"emnogo soderzhaniya pigmentov v gruntovochnyh pokrytyyah [Method of valuation of critical volumetric content of pigments in the primer coatings]. *Lakokrasochnie materialy i ikh primenenie*, 1996, no. 11, pp. 12-15 (in Russ.)

# LOW SURFACE ENERGY POWDER COATINGS FROM UV-CURABLE OLIGOESTERS AND PARTIALLY ACRYLATED DERIVATIVES OF BOLTORN™ H20 HYPERBRANCHED POLYESTERPOLYOL CONTAINING FLUORINATED RADICALS OF DIFFERENT CHEMICAL STRUCTURE

Mashlyakovskiy L.N., Pirozhnikov P.B., Korolev I.V., Kuzina N.G., Khomko E.V.

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia

E.mail:orgpokr@lti-gti.ru

It was discovered recently that hyperbranched polymers (HBPs) have unique properties distinguishing them both from common linear polymers and from network macromolecular structures. These unique properties are due to the unusual core-shell topological structure of HBPs with very high local concentration of chain termini in the shell and of branching sites in the core. All these factors ensure high performance of HBPs as modifiers for various polymeric, in particular, paint-and-varnish, materials [1].

It was shown in a number of papers that introduction of HBPs into paint-and-varnish materials enhances the adhesion strength, hardness, and resistance of coatings to organic solvents and decreases the internal stress of the films [1]. Recent papers report on the use of fluorinated HBPs in concentrations of 0.01–0.5 wt % for preparing polymeric coatings with low surface energy. As shown in [2, 3], the efficiency of these very low modifier concentrations is due to self-segregation of the fluorinated modifier and film-forming agent in the course of film formation, resulting in considerable enrichment of the phase boundary surface in fluorinated fragments. However, the majority of studies in this field deal with liquid materials of various curing modes. Data on the use of such modifiers in powder paint-and-varnish materials (PVMs), whose production was actively growing during the past decades, are practically lacking. Of particular interest are powder composite materials capable of curing at low temperatures at high rates under UV irradiation. It was shown previously [4, 5] that the use of perfluorooligoetherurethaneethoxystyrenes in amount of 2.7–6.0 wt% allows preparation of hydrophobic coatings (contact angle with water 90°–96°) from powder UV-curable formulations.

The goal of this study was to prepare new fluorinated acrylated derivatives of Boltorn™ H20 hyperbranched polymer and to examine the possibility of using them for modification of the surface properties of coatings formed from UV-curable powder PVMs.

**Keywords:** hyperbranched polymers (HBP), reactive fluorine-containing hyperbranched polymers, UV-curable powder compositions, coatings with low surface energy.

В последние годы открыты уникальные свойства гиперразветвленных полимеров (ГРП), отличающие их как от обычных линейных полимеров, так и от сетчатых макромолекулярных структур. Источником этих уникальных свойств является их необычная топологическая структура «core-shell» с очень высокой локальной концентрацией концов цепей в периферическом слое (shell) макромолекул и с очень высокой локальной концентрацией узлов разветвления в сердцевине (core). Все это обеспечивает максимальную эффективность ГРП при использовании их в качестве модификаторов различных полимерных материалов, в частности лакокрасочных [1].

В ряде работ показано, что введение ГРП в лакокрасочные материалы (ЛКМ) позволяет повысить адгезионную прочность, твердость покрытий, увеличить стойкость к органическим растворителям, уменьшить внутренние напряжения пленок и др. [1]. В последние годы появляются публикации об использовании фторсодержащих ГРП для создания полимерных покрытий с низкой поверхностной энергией при их концентрации всего лишь 0,01–0,5 мас. %. Столь низкие концентрации модификаторов, как показано в [2–3], обусловлены процессом саморасслаивания фторсодержащего модификатора и пленкообразователя в процессе формирования покрытий, в результате чего происходит значительное обогащение межфазной поверхности фторсодержащими

фрагментами. Однако большинство исследований в этой области относится к жидким материалам различного способа отверждения, и практически отсутствует информация об использовании таких модификаторов в порошковых ЛКМ, производство которых в последние десятилетия интенсивно развивается. Особый интерес представляют порошковые композиционные материалы, способные отверждаться при низких температурах и больших скоростях под воздействием УФ-излучения. Ранее нами было показано [4–5], что использование перфторолигоэфируретанэтоксистирилов в количестве 2,7–6,0 мас. % позволяет получать гидрофобные покрытия (краевой угол смачивания водой — 90–96°) из порошковых УФ-отверждаемых композиций.

В продолжение этих исследований в настоящей работе приводятся результаты по синтезу новых фторсодержащих акрилованных производных ГРП Boltorn™ H20 и их применению для модификации поверхностных свойств покрытий из порошковых ЛКМ УФ-отверждения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза фторсодержащих метакрилованных производных ГРП использовали следующие продукты: перфторированный спирт с этиленовой спейсерной группой 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордодекан-1-ол (ПФС) фирмы «Alfa Aesar»

( $M=564$  г/моль), оксифторированный спирт 1Н,1Н-перфторокси-3,6,9-тридекан-1-ол (ОФС) фирмы «SynQuest Labs» ( $M=548$  г/моль) и спирт-теломер 1Н,1Н,10Н-перфтордекан-1-ол (СПТ) фирмы ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк» ( $M=432$  г/моль), а также 2,4-толуиленидиизоцианат (ТДИ) фирмы «Perstorp Sweeden», 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) фирмы «Merck» и гиперразветвленный гидроксилсодержащий полиэфирполиол 2-го поколения Boltorn™ H20 (ГРП) ( $M=1749$  г/моль,  $T_c=39$  °С, имеющий в идеальной структуре 16 терминальных ОН-групп, п-бензохинон (БХ) фирмы (Aldrich), дибутилдилаурат олова (ДБДЛО) фирмы (Aldrich).

Подготовку прекурсоров проводили следующим образом: исходный ГРП сушили в вакууме при остаточном давлении 1–3 мм рт.ст. над фосфорным ангидридом; растворитель N,N-диметилацетамид (ДМАА) предварительно перегоняли и сушили над цеолитами, ПФС и ОФС сушили в вакууме при остаточном давлении 1–3 мм рт.ст., СПТ перегоняли в вакууме при остаточном давлении 1–2 мм рт.ст. Остальные прекурсоры использовали без дополнительной очистки.

Синтез проводили в 2 стадии согласно схеме (см. на след. стр.).

Синтез фторсодержащих ГРП проводили в N,N-диметилацетамиде при концентрации реагентов 20–25 мас. %. С целью более полного замещения гидроксильных групп полиола Boltorn™ H20 последний брали в 1%-ном мольном недостатке (в пересчете на гидроксильные группы) по отношению к полученным на *стадии 1* моноизоцианатам. Выход целевого продукта в зависимости от используемого фторсодержащего спирта составлял 77–81% от теоретически возможного. Спектральными методами (ЯМР <sup>1</sup>Н, ИК), а также химическим и элементным анализами установлены состав и строение синтезированных соединений.

Полученные продукты использовали для приготовления композиционных покрытий на основе твердого УФ-отверждаемого олигоэфирдиметакрилата фирмы «Cytec Industries» (Италия) с  $\overline{M}_n=4400$  г/моль,  $T_c=52$  °С и  $T_{разм}=86$  °С.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н снимали в растворе дейтерированного диметилсульфоксида (ДМСО-d<sub>6</sub>) и дейтерированного ацетона (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>) концентрацией 7–10% на приборе «Bruker SW400» (400 МГц). В качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан. ИК-спектры исследуемых веществ получали на спектрометре «Shimadzu FTIR-8400S» в КВг. Бромные и гидроксильные числа определяли химическим анализом в соответствии с методами, описанными в [6]. Химический состав подтверждали элементным анализом, проведенным на установке «LECO», совмещенной с ИК-анализатором. Температуру размягчения полученных продуктов определяли методом кольца и шара [7].

Ниже приведено описание синтезов фторсодержащих метакрилованных ГРП.

### СИНТЕЗ ПРОДУКТА НА ОСНОВЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ BOLTORN™ H20 И ПФС (III)

Синтез осуществляли в четырехгорлых колбах, снабженных механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой в две стадии. На первой стадии параллельно в двух колбах проводили синтез моноизоцианата (I) с перфторалкильным радикалом (*стадия 1а*), а в другой — синтез моноизоцианата (II) с метакриловой группой

(*стадия 1б*).

#### Стадия 1а — синтез перфторалкилуретанмоноизоцианата (I)

В колбу при комнатной температуре и непрерывном токе азота загружали раствор 2,776 г ( $1,589 \times 10^{-2}$  моль) ТДИ и 0,20 г ( $3,17 \times 10^{-4}$  моль) ДБДЛО в 16 г ДМАА. Затем при работающей мешалке в колбу медленно по каплям (~1,5 ч) добавляли раствор 9,584 г ( $1,618 \times 10^{-2}$  моль) ПФС в 38 г ДМАА. ПФС брали в 2%-ном избытке по сравнению с исходным количеством ТДИ.

После окончания прикапывания температуру реакционной массы поднимали до 50–55 °С и выдерживали при ней до окончания реакции. Контроль реакции осуществляли методом ИК-спектроскопии по изменению интенсивности полосы поглощения в области 2272 см<sup>-1</sup>, соответствующей колебаниям NCO-групп. Реакция считалась законченной, если содержание NCO-групп в реакционной массе оставалось постоянным.

#### Стадия 1б — синтез моноизоцианатуретанметакрилата (II)

В колбу при комнатной температуре и непрерывном токе азота, загружали раствор 2,776 г ( $1,589 \times 10^{-2}$  моль) ТДИ и 0,20 г ( $3,17 \times 10^{-4}$  моль) ДБДЛО в 12 г ДМАА. Затем при работающей мешалке в колбу медленно по каплям (~1,5 ч) добавляли раствор 2,126 г ( $1,618 \times 10^{-2}$  моль) ГЭМА в 12 г ДМАА и 0,05 г ( $4,63 \times 10^{-4}$  моль) п-бензохинона. ГЭМА брали в 2%-ном избытке по отношению к исходному количеству ТДИ. Затем температуру реакционной массы поднимали до 50–55 °С и выдерживали при ней до окончания реакции уретанообразования. Контроль реакции осуществляли аналогично *стадии 1а*.

#### Стадия 2

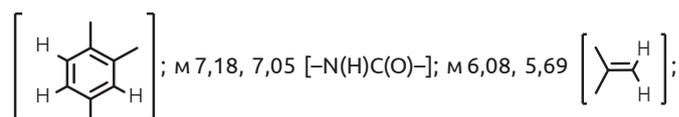
К смеси монозамещенных изоцианатов, полученных на *стадиях 1а* и *1б*, медленно прикапывали (~1,5 ч) раствор 3,542 г ( $2,025 \times 10^{-3}$  моль) Boltorn™ H20 в 32 г ДМАА. Затем температуру реакционной массы поднимали до 50–55 °С. Контроль реакции вели методом ИК-спектроскопии до исчезновения NCO-групп.

Для выделения продукта реакции предварительно охлажденную до 20 °С реакционную массу медленно добавляли в 10-кратный объем дистиллированной воды. Выпавший осадок отделяли фильтрацией на воронке Бюхнера и сушили в вакууме при остаточном давлении 1–2 мм рт.ст. до постоянной массы над фосфорным ангидридом.

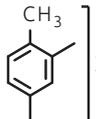
Полученный продукт (III) — слабоокрашенное твердое вещество, растворимое в дихлорметане, ДМАА, N,N-диметилформамиде, нерастворимое в воде, этаноле, 1,4-диоксане, пентане, толуоле. Выход целевого продукта составил 78% от теоретически возможного.

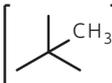
ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3331, 2983, 1732, 1621, 1603, 1537, 1531, 1460, 1454, 1403, 1279, 1230, 1214, 1211, 1151, 1128, 1086, 1060, 1001, 885, 813.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: м 9,60, 8,71, 7,47



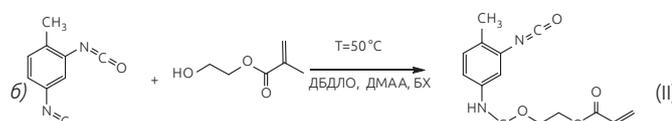
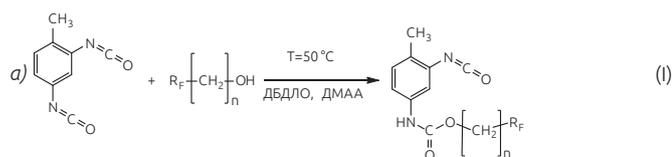
м 4,93  $[-CH_2CF_2R_f]$ ; м 4,34  $[-OCH_2CH_2O-]$ ; м 4,16  $[-CH_2OC(O)-]$ ; м

3,52  $[-CH_2ONH-]$ ; м 3,30  $[-CH_2CH_2CF_2-]$ ; м 2,13 ; м 1,91

$[-C(CH_3)=CH_2]$ ; м 1,22, 1,13, 1,10 

**СИНТЕЗ ПРОДУКТА НА ОСНОВЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИМЕРА VOLTORN™ H20 И ОФС (IV)**

Синтез осуществляли по вышеописанной методике, но на *стадии 1* в одну из колб загружали раствор 2,839 г ( $1,622 \times 10^{-2}$  моль) ТДИ и 0,20 г ( $3,17 \times 10^{-4}$  моль) ДБДЛО в 15 г ДМАА. При активном перемешивании по каплям добавляли раствор 9,048 г ( $1,654 \times 10^{-2}$  моль) ОФС в 9 г ДМАА. В другую колбу при тех же условиях загружали раствор 2,839 г ( $1,622 \times 10^{-2}$  моль) ТДИ и 0,20 г ( $3,17 \times 10^{-4}$  моль) ДБДЛО и 0,05 г ( $4,63 \times 10^{-4}$  моль) п-бензохинона в 15 г ДМАА. Затем при активном перемешивании в колбу по каплям добавляли раствор 2,175 г ( $1,654 \times 10^{-2}$  моль) ГЭМА в 12 г ДМАА. В

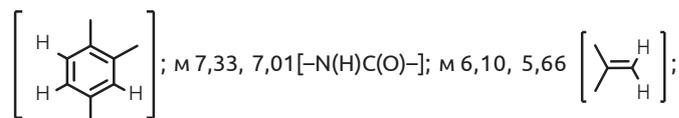


обеих колбах температуру реакционных масс поднимали до 50–55 °С и выдерживали при ней до окончания реакции уретанообразования. Контроль реакции вели аналогично описанному выше синтезу. На *стадии 2* к смеси монозамещенных изоцианатов, полученных на *стадии 1*, вносили 0,20 г ( $3,17 \times 10^{-4}$  моль) ДБДЛО и 0,05 г ( $4,63 \times 10^{-4}$  моль) п-бензохинона. При перемешивании и непрерывном токе азота в реакционную массу по каплям добавляли раствор в 33 г ДМАА 3,622 г ( $2,029 \times 10^{-3}$  моль) гидроксилсодержащего ГРП Voltorn™ H20. После добавления всего Voltorn™ H20 раствор нагревали до 50–55 °С и выдерживали при этой температуре до окончания реакции. Контроль реакции и выделение продукта вели аналогично описанному выше синтезу.

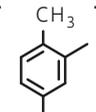
Полученный продукт (IV) — слабоокрашенное твердое вещество, растворимое в ацетоне, дихлорметане, ДМАА, N,N-диметилформамиде, нерастворимое в воде, этаноле, 1,4-диоксане, пентане, толуоле. Выход целевого продукта составил 68% от теоретически возможного.

ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3494, 3350, 2968, 2885, 1725, 1624, 1536, 1436, 1414, 1306, 1280, 1256, 1193, 1189, 1144, 1121, 1101, 1058, 998, 953, 896, 873, 814, 747,707.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: м 9,26, 8,83, 8,08, 7,78



м 4,77  $[-CH_2CF_2R_f]$ ; м 4,40  $[-OCH_2CH_2O-]$ ; м 3,70–3,60  $[-CH_2O-$

]; м 2,24 ; м 1,93  $[-C(CH_3)=CH_2]$ ; м 1,32, 1,20, 1,17



**СИНТЕЗ ПРОДУКТА НА ОСНОВЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИМЕРА VOLTORN™ H20 И СПТ (V)**

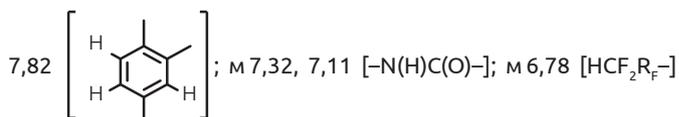
Синтез осуществляли по описанной выше методике, но на *стадии 1* в одну из колб при комнатной температуре и непрерывном токе азота загружали раствор 3,10 г ( $1,77 \times 10^{-2}$  моль) ТДИ и 0,20 г ( $3,17 \times 10^{-4}$  моль) ДБДЛО в 18 г ДМАА. Затем при перемешивании в колбу по каплям добавляли раствор 7,97 г ( $1,81 \times 10^{-2}$  моль) СПТ в 13 г ДМАА. В другую колбу при тех же условиях загружали раствор 3,10 г ( $1,77 \times 10^{-2}$  моль) ТДИ и 0,20 г ( $3,17 \times 10^{-4}$  моль) ДБДЛО и 0,05 г ( $4,63 \times 10^{-4}$  моль) п-бензохинона в 14 г ДМАА. Затем при перемешивании в колбу по каплям добавляли раствор 2,38 г ( $1,81 \times 10^{-2}$  моль) ГЭМА в 12 г ДМАА. В обеих колбах температуру реакционных масс поднимали до 50–55 °С и выдерживали при ней до окончания реакции уретанообразования. Контроль реакции вели аналогично описанному выше.

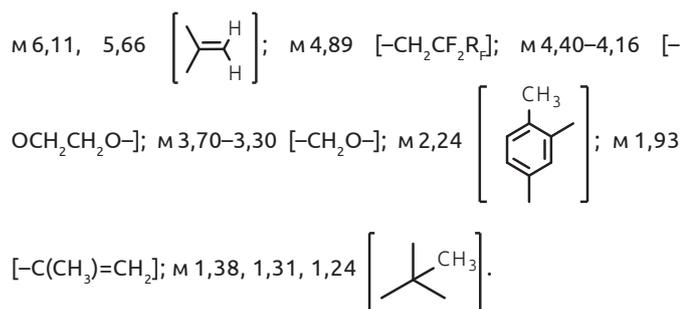
На *стадии 2* к смеси монозамещенных изоцианатов, полученных на *стадии 1*, вносили 0,20 г ( $3,17 \times 10^{-4}$  моль) ДБДЛО и 0,05 г ( $4,63 \times 10^{-4}$  моль) п-бензохинона. При непрерывном перемешивании и токе азота в реакционную массу медленно добавляли раствор 4,139 г ( $2,32 \times 10^{-3}$  моль) Voltorn™ H20 в 36 г ДМАА. По окончании прикапывания температуру реакционной массы поднимали до 50–55 °С и выдерживали при ней до окончания реакции. Контроль реакции и выделение продукта проводили аналогично синтезу продукта (III).

Полученный продукт (V) — слабоокрашенное твердое вещество, растворимое в ацетоне, дихлорметане, ДМАА, N,N-диметилформамиде, нерастворимое в воде, этаноле, 1,4-диоксане, пентане, толуоле. Выход целевого продукта составил 81% от теоретически возможного.

ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3395, 3150, 1730, 1681, 1612, 1573, 1455, 1410, 1281, 1249, 1237, 1203, 1161, 1146, 1125, 1093, 1058, 997, 887, 815, 761, 745.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: м 9,21, 8,79, 8,17, 8,03,





Элементный состав и химический анализ синтезированных соединений приведены в *таблице 1*.

Наблюдаемое в *таблице 1* отличие расчетных и экспериментально определенных гидроксильных чисел, по-видимому, указывает на неполное замещение гидроксильных групп Boltron™ H20. Это согласуется с данными работ [8–9], где также установлено наличие приблизительно 2-х незамещенных гидроксильных групп в продуктах реакции Boltron™ H20 с хлорангидридом метакриловой кислоты. Это обусловлено полидисперсностью и неидеально симметричной структурой исходного ГРП.

Синтезированные продукты исследовали как модификаторы поверхностных свойств покрытий на основе твердого УФ-отверждаемого олигоэфирдиметакрилата. Содержание модификатора в порошковых композициях варьировало от 0 до 2,0 мас. %. Композиции готовили методом сухого смешения с последующей гомогенизацией в расплаве при температуре  $150 \pm 5^\circ\text{C}$ . Покрытия получали электростатическим нанесением на металлические субстраты порошковых композиций на основе олигоэфирдиметакрилата, содержащих 1 мас. % фотоинициатора 2,2'-диметокси-2-фенилацетофенона. После нанесения композиций их расплавляли ИК-излучением при  $150 \pm 5^\circ\text{C}$  в течении 4–5 мин и отверждали УФ-излучением на установке «FUSION UV SYSTEM» (лампа «FUSION F300 H-BULB» мощностью 120 Вт/см) при дозе излучения  $\sim 2500\text{--}2800$  мДж/см<sup>2</sup>, что соответствует времени отверждения  $\sim 5\text{--}7$  с.

Физико-механические свойства покрытий определяли в соответствии с действующими на территории РФ ГОСТами. Поверхностные свойства покрытий определяли аналогично [4].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияния химического строения и концентрации синтезированных фторсодержащих модификаторов на гидрофобные свойства УФ-отверждаемых покрытий представлены на *рис. 1*. Как следует из данных рисунка, все синтезированные модификаторы позволяют придавать гидрофобность полимерным покрытиям. Однако природа фторсодержащих радикалов, вводимых в структуру Boltron™ H20, которая определяется химическим строением используемого при синтезе фторсодержащего спирта, оказывает существенное влияние на гидрофобизирующую способность модификатора. Так, во всей области исследуемых концентраций наибольшей эффективностью обладает модификатор (III), полученный с использованием перфторированного спирта (ПФС) и содержащий в своем составе перфторалкильные радикалы с концевыми –CF<sub>3</sub> группами: при его концентрации 0,25 мас. % краевой угол смачивания водой составляет 94°. При тех же концентрациях

в композициях фторсодержащих ГРП на основе оксифторированного спирта (ОФС) (модификатор IV) или спирта-теломера (СПТ) (модификатор V) краевые углы смачивания  $\theta$  равны только 85 и 75° соответственно, т.е. не достигают значения 90°, характерного для гидрофобных покрытий.

Наименьшая эффективность модификатора (V) обусловлена, по нашему мнению, присутствием в замещающих перфторалкильных радикалах R<sub>F</sub> концевых –CF<sub>2</sub>H групп, которые, являясь более полярными по сравнению с концевыми –CF<sub>3</sub> группами [10], приводят к значительному снижению гидрофобности покрытий. Аналогичные результаты были получены в работе [11] при исследовании поверхностных свойств полимерных покрытий из блоксополимеров на основе стирола и изопрена, содержащих боковые радикалы R<sub>F</sub> с концевыми –CF<sub>3</sub> и –CF<sub>2</sub>H группами: угол натекания в случае концевой –CF<sub>2</sub>H групп на 20° меньше, чем в случае концевой –CF<sub>3</sub> групп. Более того, как отмечают авторы, степень упорядоченности перфторированных цепей с концевыми –CF<sub>2</sub>H группами значительно меньше по сравнению с полностью фторированными аналогами.

Хотя фторсодержащий акрилованный Boltorn™ H20 (IV) и содержит концевые –CF<sub>3</sub> группы в радикалах R<sub>F</sub>, однако по эффективности модификации поверхностных свойств покрытий занимает промежуточное положение по сравнению с (III) и (V), что объясняется наличием в радикалах R<sub>F</sub> более полярных перфтороксиэтиленовых звеньев [12], способствующих межмолекулярному взаимодействию с полярными смачивающими жидкостями и, соответственно, снижению гидрофобности покрытий. Известно, что поверхностная энергия политетрафторэтилена равна 18,5 мДж/м<sup>2</sup> [14], а олигомера Fomblin Z-DOL 2000 с перфтороксиэтиленовыми (метиленовыми) звеньями в основной цепи молекулы — 22,8 мДж/м<sup>2</sup> [15], что значительно больше.

Более универсальной характеристикой поверхности, в том числе полимерной, является значение ее поверхностной энергии (ПЭ). Поскольку ПЭ твердых тел не может быть измерена непосредственно, то ее значения рассчитывали исходя из компонентной теории смачивания величин краевых углов  $\theta$  по расширенной компонентой теории Фоука (Fowke) (уравнения 1, 2) [13]. В качестве полярной жидкости использовалась бидистиллированная вода, а в качестве неполярной — n-гексадекан.

$$\gamma_{ж} \cdot (1 + \cos \theta) = 2 \cdot \sqrt{\gamma_m^d \cdot \gamma_{ж}^d} - 2 \cdot \sqrt{\gamma_m^n \cdot \gamma_{ж}^n} \quad (1)$$

$$\gamma_m = \gamma_m^d + \gamma_m^n \quad (2)$$

где  $\gamma_{ж}^d, \gamma_{ж}^n, \gamma_{ж}$  — дисперсионная, полярная и полная поверхностные энергии смачивающей жидкости соответственно, мДж/м<sup>2</sup>;

$\gamma_m^d, \gamma_m^n, \gamma_m$  — дисперсионная, полярная и полная поверхностные энергии полимерной поверхности соответственно мДж/м<sup>2</sup>.

Из сравнения поверхностных энергий покрытий, содержащих модификаторы (III) и (V) (*рис. 2 а, б*) с практически одинаковыми перфторированными радикалами R<sub>F</sub>, но с различными концевыми группами: –CF<sub>3</sub> у (III) и –CF<sub>2</sub>H у (V), следует, что основной вклад в снижение общей поверхностной энергии покрытий  $\gamma_m$  вносит дисперсионная составляющая  $\gamma_m^d$

. Значения  $\gamma_m^d$  во всем интервале исследуемых концентраций модификатора (V) значительно выше, чем для (III), при введении которого в количестве 2,0 мас. % наблюдается значительное уменьшение  $\gamma_m^d$  — приблизительно в 2.3 раза по сравнению с немодифицированным покрытием.

Наблюдаемое различие подтверждает высказанное ранее утверждение о существенном влиянии строения концевой группы фторсодержащего радикала модификатора на смачиваемость поверхности. Интересно отметить, что применение фторсодержащего акрированного Boltorn™ H20 (III) позволяет достичь значения ПЭ покрытий 13,9 мДж/м², что существенно ниже, чем даже у политетрафторэтилена (фторопласт-4), ПЭ которого составляет 18,5 мДж/м² [14]. Полученные данные свидетельствуют о значительном обогащении межфазной поверхности полимер–воздух –CF<sub>2</sub>– и –CF<sub>3</sub>– группами.

Как известно, существенным недостатком фторсодержащих полимеров и покрытий является их низкая адгезия к различным субстратам (сталь, стекло). Однако возможность формирования градиентных по составу покрытий в процессе пленкообразования позволяет сбалансировать их поверхностные и объемные свойства [16]. Для подтверждения этого были исследованы физико-механические свойства покрытий, содержащих модификатор (III), при его различной концентрации.

Данные *таблицы 2* свидетельствуют о том, что при содержании в покрытиях модификатора (III) не более 1,0 мас. % адгезия покрытий и другие физико-механические свойства остаются на уровне немодифицированных покрытий при существенном изменении поверхностных характеристик. Только при дальнейшем увеличении концентрации добавки до 2,0 мас. % наблюдается некоторое снижение адгезии до 3 баллов, что обусловлено неполной миграцией модификатора к межфазной поверхности полимер–воздух из-за высокой вязкости расплава и большой скорости полимеризации.

порошковых композициях на основе олигоэфирдиметакрилатов для получения УФ-отверждаемых покрытий с улучшенными поверхностными свойствами (гидрофобность, низкая поверхностная энергия) и высоким уровнем физико-механических свойств.

**ВЫВОДЫ**

1. Разработан и осуществлен двухстадийный метод синтеза новых фторсодержащих реакционноспособных производных ГРП II поколения Boltorn™ H20 путем его взаимодействия с 2,4-толуиленидиизоцианатом, 2-гидроксиэтилметакрилатом и фторсодержащими спиртами. Методами ЯМР <sup>1</sup>H, ИК-спектроскопии, химического и элементного анализов установлены их состав и строение.
2. Показано, что синтезированные продукты могут быть использованы в качестве эффективных модификаторов порошковых композиций на основе ненасыщенных олигоэфирдиметакрилатов для получения УФ-отверждаемых гидрофобных покрытий со значительным увеличением краевых углов смачивания с 60 до 90–102° в зависимости от концентрации модификаторов и строения фторсодержащих радикалов. Показано, что модификатор (III), содержащий перфторированные радикалы с концевыми –CF<sub>3</sub>– группами, является наиболее эффективным гидрофобизатором покрытий — при его содержании в композициях 2,0 мас. % поверхностная энергия покрытий снижается с 44 до 13,9 мДж/м².

**Таблица 1.** Элементный состав и химический анализ синтезированных фторсодержащих гиперразветвленных полимеров  
**Table 1.** Elemental composition and chemical analysis of the synthesized fluorinated HBPs

| Продукт (Product)              | Выход, % (yield, %) | Элементный состав, мас. % (Content, %) |              |                    |              |                    |              |                    |              |                    |              | Химический анализ (Chemical analysis)                    |              |   |              | T <sub>разм.</sub> °C (T <sub>s</sub> , °C) |
|--------------------------------|---------------------|--|--------------|--------------------|--------------|--------------------|--------------|--------------------|--------------|--------------------|--------------|--|--------------|---|--------------|---|
|                                |                     | C                                      |              | H                  |              | O                  |              | N                  |              | F                  |              | гидроксильное число, мг KOH/г (hydroxyl value, mg KOH/g) |              | бромное число, г Br <sub>2</sub> /100г (bromine value, g Br <sub>2</sub> /100g) |              |   |
|                                |                     | расч. (calculated)                     | эсп. (found) | расч. (calculated) | эсп. (found) | расч. (calculated) | эсп. (found) | расч. (calculated) | эсп. (found) | расч. (calculated) | эсп. (found) | расч. (calculated)                                       | эсп. (found) | расч. (calculated)  | эсп. (found) |   |
| Модификатор III (Modifier III) | 68                  | 41,80                                  | 41,04        | 3,41               | 3,41         | 21,63              | 21,70        | 4,50               | 4,60         | 28,66              | 29,25        | 0  | 36           | 12,85   | 12,15        | 60 ± 10                                     |
| Модификатор IV (Modifier IV)   | 81                  | 46,01                                  | 45,95        | 3,80               | 3,92         | 20,20              | 20,31        | 5,19               | 5,28         | 24,80              | 24,54        | 0  | 20           | 14,32   | 15,04        | 95 ± 5                                      |
| Модификатор V (Modifier V)     | 78                  | 43,18                                  | 42,00        | 3,41               | 4,06         | 17,29              | 17,63        | 4,44               | 4,88         | 31,64              | 31,43        | 0  | 15           | 12,69   | 11,89        | 130 ± 10                                    |
| Boltorn™ H20 (Boltorn™ H20)    | –                   | 51,53                                  | 52,45        | 7,31               | 7,29         | 41,26              | 42,31        | –                  | –            | –                  | –            | 512  | 509          | 0,00  | 0,00         | 50 ± 4                                      |

Таким образом, показано, что полученные фторсодержащие метакрированные ГРП на основе Boltorn™ H20 могут быть использованы в качестве эффективных добавок в

## REFERENCES

1. Korolev, M.L. and Bubnova, G.V., *Giperrazvetvlennye polimery – novyi moshchnyi stimuly dal'neishego razvitiya oblasti trekhmernoi polimerizatsii i revolyutsiya v polimernom materialovedenii* [Hyperbranched Polymers: a New Powerful Stimulus of Further Development of Three-Dimensional Polymerization and a Revolution in Polymeric Materials Science], *Chernogolovka Inst. Problem Khimicheskoi Fiziki Ross. Akad. Nauk* [Institute for problems of chemical physics of RAS in Chernogolovka] 2006. (in Russ.)
2. Dzunuzovic, E., Tasic, S., Bozic, B., and Babic, D. UV-curable hyperbranched urethane acrylate oligomers containing soybean fatty acids. *Prog. Org. Coat.*, 2005, vol. 52, pp. 136–143.
3. Qiongzi, G., Hongqiang, L., and Xingrong, Z. Preparation and characterization of UV-curable hyperbranched polyurethane acrylate. *J. Coat. Technol.*, 2011, vol. 8, pp. 61–66.
4. Korolev I.V., Kuzina N.G., Mashlyakovskii L.N. Vliyanie molekulyarnogo stroeniya perftoroligoehfiruretanehtoksistirolov na poverhnostnye svoystva pokrytij iz poroshkovykh UF-otverzhdaemykh oligoehfirdimetakrilatov [Effect of the molecular structure of perfluoroligoetherurethaneethoxystyrenes on surface properties of coatings based on powdered UV-curable oligoether dimethacrylates]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, vol., 84. pp. 2093-2099 (in Russ.)
5. Egorova N.A., Korolev I.V., Kuzina N.G., Mashlyakovskij L.N. *RF Patent 2404218. Poroshkovaya uf-otverzhdaemaya kompozitsiya dlya lakovykh pokrytij* [Patent of the Russian Federation. Powdered UV-curable composition for varnishes]. St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, published on 20.11.2010
6. Kalinina, L.S., Motorina, M.A., Nikitina, N.I., and Khachapuridze, N.A., *Analiz kondensatsionnykh polimerov* [Analysis of Condensation Polymers], Moscow, Khimiya publ., 1984.
7. Losev, I.P. and Fedotova, O.Ya., *Praktikum po khimii vysokopolimernykh soedinenii* [Practical Course of Chemistry of High Polymers]. Moscow, Goskhimizdat publ., 1962.
8. Johansson, M., Malmstrom, E., Jansson, A., and Hult, A., Novel concept for low temperature curing powder coatings based on hyperbranched polyesters. *J. Coat. Technol.*, 2000, vol. 72, pp. 49–54.
9. Huanyu, W., Huiguang, K., Wenfang, S. et al. Thermal and mechanical properties of UV-cured acrylated hyperbranched polyester and its blends with linear polyurethane acrylate. *J. Coat. Technol.*, 2003, vol. 75, pp. 37–40.
10. Bongiovanni, R., Meo, A.D., Priola, A., et al., New perfluoropolyether urethane methacrylates as surface modifiers: Effect of molecular weight and end group structure. *React. Funct. Polym.*, 2008, vol. 68, pp. 189–200.
11. Hayakawa, T., Wang, J., Xiang, M., et al., Effect of chainging molecular end groups on surface properties: synthesis and characterization of poly(styrene-*b*-semifluorinated isoprene) block copolymers with –CF<sub>2</sub>H end groups. *Macromolecules*, 2000, vol. 33, pp. 8012–8019.
12. Sanguineti, A., Guarda, P.A., Marchionni, G., and Ajroldi, G. Solution properties of perfluoropolyether polymers. *Polymer*, 1995, vol. 36, pp. 3697–3703.
13. Panshin, Yu.A., Malkevich, S.G., and Dunaevskaya, Ts.S., *Ftoroplasty* [Fluoroplastics], Leningrad, Khimiya publ., 1978.
14. Tyndall G.W., Leezenberg P.B., Waltman R.J., Castenada J. Interfacial interactions of perfluoropolyether lubricants with magnetic recording media *Tribol. Lett.* 1998. vol. 4, pp. 103-108.
15. Awaja, F., Gilbert, M., Kelly, G., et al., Adhesion of polymers. *Prog. Polym. Sci.*, 2009, vol. 34, pp. 949–968.
16. Bongiovanni R., Malucelli G., Sangermano M., Priola A. Fluorinated networks through photopolymerization process: synthesis, characterization and properties. *J. Fluor. Chem.* 2004. vol.125. pp. 345-351.