

Лекція 6.

Тема. Затвердження, пластифікація і модифікація аміносмола

План.

1. Затверджувачі аміносмола
2. Пластифікація аміносмола
3. Модифікація аміносмола

1. Затверджувачі аміносмола

Реакцію поліконденсації амінних мономерів з формальдегідом проводять до отримання лінійних молекул смоли з подальшим їх розгалуженням і зшиванням. Ці процеси каталізуються іонами H_3O^+ або OH^- .

При затвердженні смол прагнуть забезпечити високу швидкість процесу, однак важливо також зберегти потрібну життєздатність. Тому застосовують спеціально підібрані сполуки з каталітичними властивостями, які здатні змінювати рН в певних межах. В більшості випадків затвердження смоли відбувається в кислому середовищі, тому використовують *кислотні затверджувачі* (каталізатор затвердження). Швидкість затвердження зростає у міру зниження рН і збільшення кислотності смоли.

Швидкість затвердження є вирішальним фактором при визначенні економічності і доцільності застосування смоли. Максимальна кількість затверджувача, яку можна додати до смоли, зумовлена тим, яка потрібна життєздатність в умовах зберігання або переробки при звичайній або підвищеній температурі. Не можна, прагнучи скоротити тривалість затвердження смоли в кислому середовищі, збільшити кількість затверджувача, оскільки життєздатність смоли в новоствореному середовищі може бути недостатньою. І навпаки, необхідний мінімум затверджувача є вирішальним в питанні про рентабельність, а іноді і про можливість застосування. Важливо знайти оптимальне співвідношення для конкретних умов використання смоли.

Окрім *кислотності* затверджувача певне значення має (особливо для пресування при підвищеній температурі) *леткість* компонентів затверджувача. Затверджувачі і продукти їх розкладу повинні бути по можливості нелеткими при температурі пресування. Це не є істотною перешкодою до застосування кислот, особливо при кімнатній температурі, оскільки атоми Нітрогену в амінопластах – слабоосновні, і легко зв'язують молекули кислот, утворюючи малолеткі солі.

Залежно від призначення амінопластів вимоги, що ставляться до затверджувача, різні. Для *пресматеріалів*, перш за все карбамідних, необхідні нейтральні затверджувачі, що дозволяють достатньо довго зберігати сухий пресматеріал без втрати його пластичності.

Життєздатність смоли, яку використовують для отримання шаруватих пластиків, може бути меншою – декілька діб, які проходять між просоченням і висушуванням паперу для шаруватих пластиків і його пресуванням. Проте в цьому випадку необхідна достатня стабільність смоли, що містить затверджувач, під час сушки при підвищеній температурі (100–120 °С).

Життєздатність рідких сумішей смол з затверджувачем, призначених для отримання карбамідних клеїв, коливається від декількох хвилин до декількох годин, залежно від способу їх затвердження.

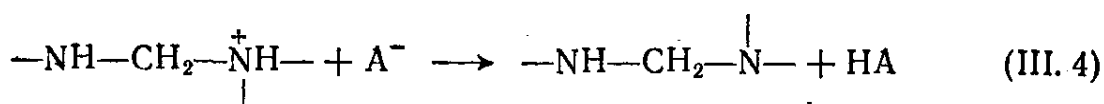
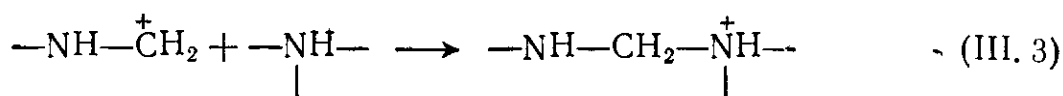
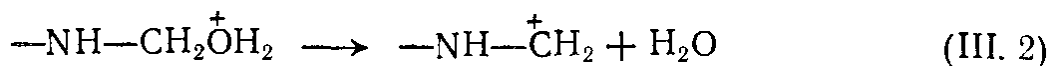
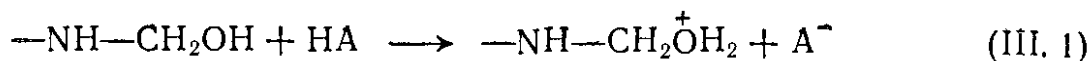
Для одержання карбамідоформальдегідної *вспіненої маси*, властивості якої залежать від швидкості желатинізації і затвердження при кімнатній температурі, застосовують сильні кислоти.

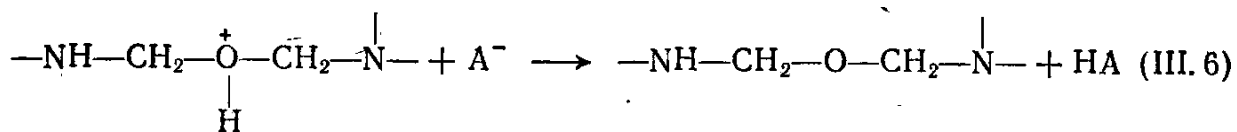
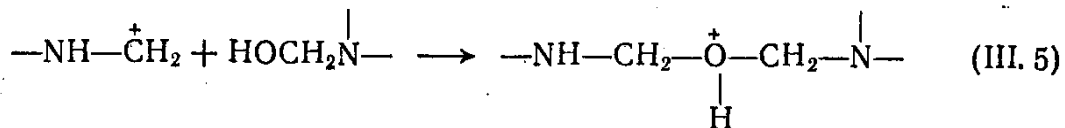
Лакові смоли стабілізують спиртами, тому як затверджувачі можна використовувати дуже сильні кислоти, що дозволяють затверджувати лаки при кімнатній температурі після випаровування спирту. У присутності слабких кислот спиртові розчини таких смол залишаються стабільними дуже довгий час.

Не існує класифікації затверджувачів для амінопластів за їх призначенням (наприклад, для пресматеріалів, клеїв, лаків і т. д.), оскільки один і той ж затверджувач може бути використаний для різних цілей. Значно легше класифікувати затверджувачі за механізмом їх дії.

Затверджувачі застосовуються головним чином для карбамідних смол і пресматеріалів, які в нейтральному або основному середовищі затверджуються дуже поволі. Швидкість затвердження меламінових смол при підвищеній температурі взагалі достатня без використання затверджувачів, а при кімнатній температурі навіть сильні затверджені незначно прискорюють їх затвердження. Тому затверджувачі переважно застосовуються для змішаних смол, наприклад меламінокарбамідних. Сильні затверджувачі необхідні також для бензогуанамінових смол, що відрізняються низькою реакційною здатністю.

Кислотний каталіз процесу затвердження смоли протікає за наступною схемою:





Ці реакції приводять до росту, розгалуження і зшивання молекул смоли.

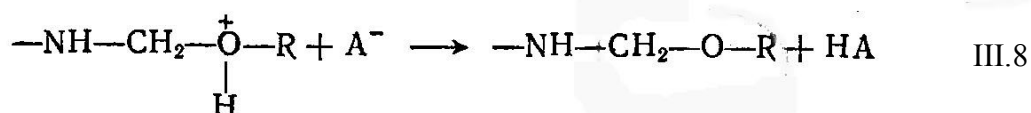
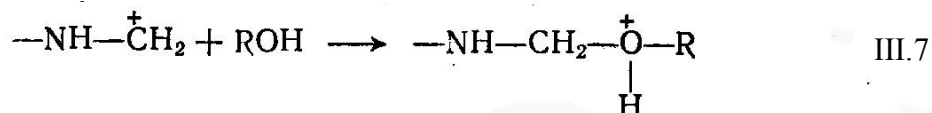
1.2. Вільні кислоти

Кислотні затверджувачі для амінопластів можна розділити на *дві основні групи*: сполуки, що не змінюють своєї кислотності, і сполуки, кислотність яких збільшується під впливом різних факторів. Сполуки другої групи в більшості випадків ефективніші.

Каталітична дія *вільних кислот* в реакції поліконденсації практично не змінюється в часі. Проте залежно від складу розчину смоли можна виділити два випадки:

1) у водних розчинах каталітична дія кислоти практично постійна і посилюється тільки в результаті збільшення концентрації смоли при випаровуванні розчинника або в результаті підвищення температури;

2) іони карбонію $-\text{N}-\text{CH}_2^+$, що виникають в спиртових або водно-спиртових розчинах, зв'язуються молекулами спирту, що і є причиною стабілізації смоли та уповільнення процесу поліконденсації:



Процес блокування метилольної групи спиртом зворотний. Каталітична дія кислоти виявляється повною мірою тільки після випаровування спирту.

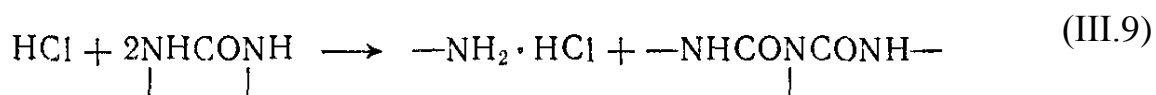
Вільні кислоти використовуються виключно для затвердження аміносмол, передусім карбамідних, які використовуються у вигляді розчинів при кімнатній температурі. *Життєздатність* суміші смоли з затверджувачем невелика – від декількох секунд (для водних розчинів) до декількох годин (для спиртових розчинів).

Для водних розчинів смол звичайно застосовують *мурашину, оксалатну або фосфатну* кислоту. Сильніші кислоти не забезпечують достатньої життєздатності суміші смоли з затверджувачем, а каталітична дія слабкіших кислот при кімнатній температурі недостатня для повного затвердження смоли.

Кислоти *середньої сили* застосовуються, наприклад, при виробництві пористих матеріалів або іонообмінників, а також клеїв, призначених для нанесення на обидві склеювані поверхні.

Для затвердження при підвищеній температурі використовуються *малолеткі органічні і неорганічні* кислоти, наприклад *фосфатна, бензойна, оксалатна* та інші в кількостях, менших, ніж при холодному затвердженні, що збільшує життєздатність смоли з затверджувачем.

Галогеноводневі кислоти (HCl, HBr) діють надзвичайно сильно, і життєздатність підкислених ними водних розчинів смол дуже мала. Зменшення кількості такого каталізатора для досягнення необхідної життєздатності смоли дуже уповільнює затвердження. Співвідношення життєздатності водного розчину смоли, що містить галогеноводневу кислоту, до тривалості її переходу в твердий стан в цьому випадку значно менш сприятливе, порівняно з використанням слабких кислот, наприклад фосфатної. Причиною цього, найімовірніше, є поступове зв'язування і так вже незначних кількостей вільного галогеноводню в результаті реакції з аміногрупами залишків карбаміду, що знаходяться в смолі:



Ця реакція має набагато менше значення тоді, коли можна застосовувати вільну галогеноводневу кислоту в досить великих кількостях (лаки) або у вигляді амонієвих солей (клеї). Галогеноводень, поволі руйнуючи зв'язки *—NH—CO—* карбаміду, частково залишається в лаковому покритті у вигляді солі [реакція (III. 14)].

Сильні і середні кислоти, найчастіше *хлоридна, сульфатна і фосфатна*, використовуються для затвердження смол у вигляді спиртових або водно-спиртових розчинів. Кількість кислоти і спирту підбирається так, щоб одержати і необхідну швидкість затвердження, і необхідну життєздатність суміші. Ці каталізатори знаходять застосування головним чином для лаків, які затверджуються при температурах близьких до кімнатної.

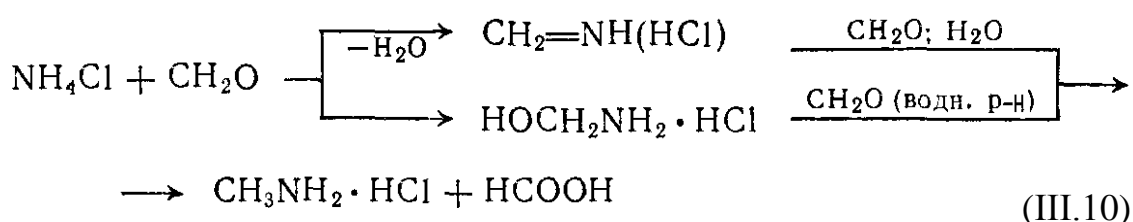
Всі кислоти, що відносяться до першої групи, можна застосовувати і у вигляді солей.

1.2. Затверджувачі, що активізуються в умовах переробки

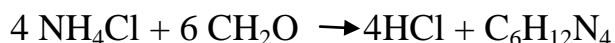
Інколи в якості затверджувачів використовують сполуки, які розкладаються тільки у відповідних умовах переробки з виділенням кислот, — так звані *латентні кислотні каталізатори*. Ці каталізатори при підвищеній температурі або у присутності деяких сполук (наприклад, води, формальдегіду,

кисню) розкладаються із виділенням вільних кислот, які і каталізують реакції затвердження. Розклад латентних каталізаторів може протікати різним чином і в різних умовах, залежно від їх будови. Ці каталізатори діляться на *три групи*.

До *першої групи* відносяться каталізатори, що реагують з вільним формальдегідом з виділенням вільної кислоти. Це перш за все *амонієві солі сильних і середніх кислот*. Оскільки вільний формальдегід присутній майже у всіх аміносмолах, а реакція із CH_2O протікає вже при кімнатній температурі, ці сполуки з моменту їх введення поступово збільшують кислотність смоли. Перевагою їх є поступове, а не моментальне досягнення кислотності, при якій відбувається затвердження, що подовжує життєздатність суміші. Частіше за інших використовується *хлорид*, рідше – *фосфат амонію*.



Аналогічним способом може протікати реакція з утворенням ди- і триметиламіну.



Співвідношення амонієвої солі і вільного формальдегіду повинне бути *еквімолярним*. Тому ці каталізатори використовуються перш за все в смолах з достатнім вмістом вільного формальдегіду. Їх взагалі не можна застосовувати в безводних розчинах, оскільки вони слаборозчинні в органічних розчинниках. Окрім амонієвих солей застосовують також солі амінів, аміноспиртів, гуанідину з сильними кислотами. Ці солі взаємодіють з формальдегідом, утворюючи сполуки з меншою основністю. Застосовують їх тільки в особливих випадках, коли до затверджувача пред'являються спеціальні вимоги: наприклад, цілковита нейтральність, мала леткість його компонентів і т.д.

Ці каталізатори можна застосовувати для затвердження як при кімнатній, так і при підвищеній температурі. Їх використовують головним чином для затвердження клеїв і водних розчинів карбамідних смол. Для збільшення життєздатності суміші клею з затверджувачем часто застосовують *буферні речовини*, що зв'язують виділену кислоту, зокрема *фосфат кальцію*, або речовини, які, зв'язуючи вільний формальдегід, сповільнюють розкладання амонієвої солі, наприклад, *аміак* або *карбамід*.

До *другої групи* латентних каталізаторів відносяться *солі сильних і слабких кислот*, що практично не реагують з формальдегідом, органічних основ, наприклад *форміат уротропіну* і *фосфат триетаноламіну*, *хлористоводневі*

У органічних сполуках відщеплення галогеноводню, ймовірно, супроводжує тимчасова циклізація молекули.

При використанні цих каталізаторів для затвердження, наприклад пресматеріалів, реакція затвердження протікає певною мірою автокаталітично. Конденсаційна вода, що виділяється при підвищеній температурі разом з гігроскопічною вологою, що міститься в матеріалі (або в смолі), гідролізує каталізатор, що, у свою чергу, прискорює поліконденсацію, яка протікає з виділенням нових кількостей води. Застосування таких сполук тим ефективніше, чим більша швидкість їх розкладання при температурі переробки, і чим менша при температурі зберігання.

Ефективність латентного каталізатора тим більша, чим більше співвідношення життєздатності смоли (або пресматеріалу) з каталізатором при температурі зберігання до тривалості затвердження при підвищеній температурі переробки.

2. Пластифікація аміносмол

Матеріали на основі аміноформальдегідних смол переважно **крихкі і нееластичні**, що пояснюється, по-перше, невеликою гнучкістю молекул, а по-друге, наявністю значної кількості водневих зв'язків. Смола тим еластичніша, чим довші лінійні поперечні зв'язки.

У затвердженій смолі залишаються непрореаговані метилольні групи, які зумовлюють певний ступінь гігроскопічності. У атмосфері із змінною вологістю смола абсорбує і десорбує вологу з повітря, що разом із змінами коефіцієнта термічного лінійного розширення викликає зміни об'єму смоли, виникнення залишкових напружень і врешті-решт розтріскування крихкої смоли. До виникнення напружень і розтріскування додаються також зростання ступеня зшивання і поступове ущільнення смоли в результаті подальшої повільної конденсації залишкових метилольних груп.

Для зменшення або усунення **крихкості** аміносмоли **пластифікують**. Цей захід переслідує *дві мети*:

- пластифікацію затвердженої смоли (еластифікація)
- поліпшення текучості смоли чи пресматеріалу в процесі переробки.

Залежно від виду смоли і її призначення застосовуються різні **пластифікатори**.

2.1. Еластифікацію аміноформальдегідних смол можна проводити **декількома** способами.

Перший спосіб: додавання в смолу нейтральних пластифікаторів, що гомогенно змішуються з нею. Такий пластифікатор не містить

реакційноздатних груп, і тому хімічно не взаємодіє із смолою. Він утворює стабільний розчин в затвердженій смолі, сприяючи зменшенню густини внутрішньомолекулярних водневих зв'язків. Найбільш поширеним пластифікатором цього типу є вода. Крихка плівка затвердженої неластифікованої смоли після змочування водою стає еластичнішою і гнучкішою. Можливість використання води як пластифікатора незначна перш за все із-за її леткості, проте невеликі кількості води, що знаходиться в рівновазі з вологою повітря, присутні майже у всіх амінопластах і підвищують їх еластичність.

Кращий результат дає використання нелетких *нейтральних* пластифікаторів, наприклад, *дибутилфталату* або *трикрезилфосфату* $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$. Їх застосовують для пластифікації гідрофобних лаків на основі аміносмола. Дію пластифікаторів можна уявити собі схематично таким чином: молекули пластифікатора, проникаючи між макромолекулами полімеру, “розсувають” останні, сольватують їх, розділюючи групи, що взаємодіють, і екрануючи полярні групи, порушують регулярність і впорядкованість макромолекул полімеру і, тим самим, сильно послаблюють міжмолекулярні і внутрішньомолекулярні сили, підвищуючи рухливість молекул і сегментів ланцюгів полімеру.

Загалом, низькомолекулярні пластифікатори застосовувати не рекомендується, оскільки вони можуть випаровуватися, мігрувати, погіршуючи тим самим властивості матеріалів. Іноді їх використовують в поєднанні з високомолекулярними пластифікаторами.

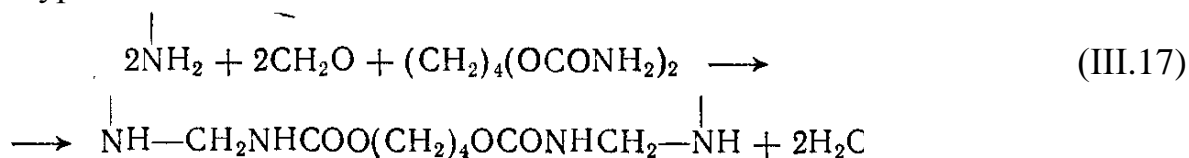
До високомолекулярних пластифікаторів можна віднести високомолекулярні сполуки, що легко змішуються із смолою і не містять активних атомів водню, здатних до реакцій з формальдегідом або метилольними групами, наприклад, полівінілові етери і естери $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR})-]_n$, $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOR})-]_n$ (етери і естери полівінілового спирту). Пластифікатори цієї групи одночасно покращують текучість смоли в процесі переробки.

Другий спосіб: введення між ланками карбаміду чи меламіну в макромолекулі смоли молекул з **довгими гнучкими ланцюжками** в значній мірі збільшує еластичність матеріалу. Це **найбільш ефективний** спосіб пластифікації. Навіть синтез смоли у такий спосіб, при якому метиленові зв'язки замінюються диметиленетерними, збільшує її еластичність. Пластифікуюча речовина повинна містити не менше двох реакційноздатних груп, розділених пластифікуючим ланцюжком. Такими групами можуть бути *-ОН* і *-NH-*. Еластифікуюча здатність сполук тим більша, чим довший і гнучкіший їх ланцюг. Пластифікатори повинні бути гідрофобними, але не

настільки, щоб це погіршувало їх сумісність із смолою. Гідрофільність пластифікатора погіршує водостійкість смоли після затвердіння.

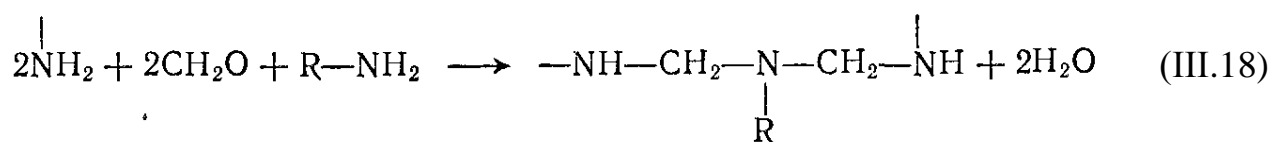
Серед низькомолекулярних поліфункціональних пластифікаторів *цього типу* слід назвати *гліколи, діаміни, діуретани, гліцерин, цукри* і інші.

Існує *два способи модифікації* смол пластифікуючими поліфункціональними сполуками. Перший – це модифікація смоли в процесі її отримання. Типовим прикладом використання для цієї мети пластифікатора є *бутилендіуретан*:

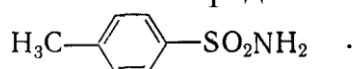


При використанні другого способу пластифікуюча сполука механічно змішується із смолою, а реакція відбувається під час затвердження смоли або пластмаси. Цей спосіб менш ефективний при використанні низькомолекулярних пластифікаторів, оскільки значна частина їх може виявитися не зв'язаною і сприяти погіршенню властивостей затвердженої смоли, діючи як нейтральний пластифікатор.

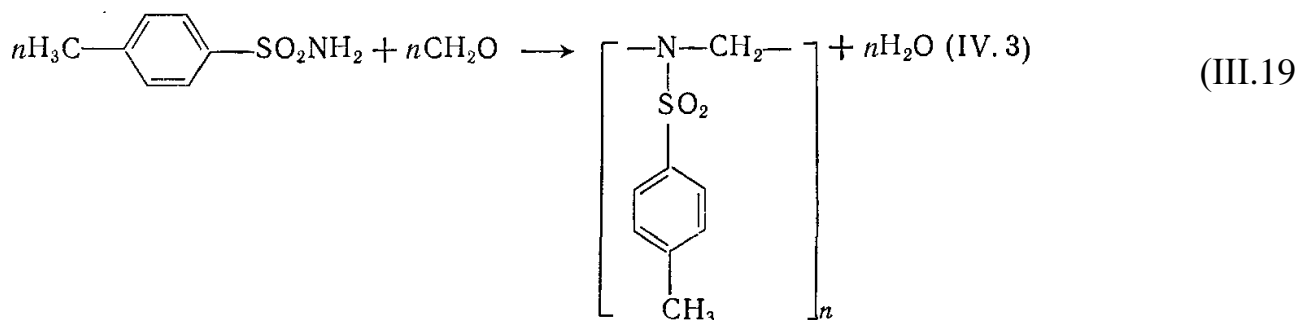
Третій спосіб: пластифікатори, що не мають пластифікуючого ланцюжка, а містять одну групу $-\text{NH}_2$ (два реакційноздатних атоми водню), наприклад *амідну, уретанову, сульфамідну*, можуть входити до складу молекул смоли, подовжуючи їх і тим самим збільшуючи їх еластичність, блокувати реакційноздатні метилольні групи, сповільнюючи таким чином затвердження і зменшуючи щільність зшивання:



Типовим представником сполук цього типу є *n-толуенсульфамід*

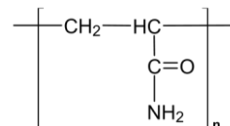


Як пластифікатор можна застосовувати також лінійну *сульфамідоформальдегідну* смолу:



Ця смола містить на кінцях молекул групи $-NH-$ або $-CH_2OH$, і може вводитися в затверджену аміносмолу, зменшуючи одночасно щільність зшивання.

Четвертий спосіб: особливо доцільно використовувати полімери, що містять функціональні групи, здатні до взаємодії із смолою. При цьому досягається збільшення еластичності аміноформальдегідних смол завдяки наявності довгих молекул полімеру, що з'єднують декілька молекул смоли. До



таких полімерів відносяться *поліакриламід* і його *похідні*, *полівініловий спирт* або *частково гідролізований полівінілацетат*, *полівінілацеталі*, *акрилові смівополімери*, *поліаміди*, лінійні і розгалужені *складні поліетери*. Особливо цінні полімери, що містять одночасно карбоксильні групи, які прискорюють затвердження смоли, і гідроксильні, які її стабілізують. До них відносяться *складні поліестери*, отримані з *багатоатомних спиртів* і *багатоосновних кислот*, і *смівополімери акрилової кислоти з естером гліколя і акрилової кислоти*. Еластифікуючу дію надають навіть полімери, що гомогенно не змішуються з незатвердженою смолою, наприклад *целюлоза* при пластифікації пресматеріалів на основі аміносмол.

Граничним випадком є використання пластифікатора в такій кількості, що він стає головним компонентом матеріалу, а аміносмола – ніби зшиваючим агентом.

П'ятий спосіб: еластичність смоли можна збільшити, вводячи в неї сполуки, що містять довгий бічний ланцюг, найчастіше похідні жирних кислот. Цей спосіб широко використовується для пластифікації гідрофобних лакових аміносмол завдяки доступності масел, які є початковими продуктами для синтезу пластифікаторів. До пластифікаторів цього типу відносяться *алкідні смоли*, модифіковані висихаючими і невисихаючими маслами. Довгі вуглеводневі ланцюжки діють не тільки пластифікуюче, але і додають матеріалу підвищену гідрофобність і водостійкість. Окрім бічних ланцюжків жирних кислот пластифікуючою дією в алкідних смолах володіє і основний *гліцерофталевий ланцюг*. Пластифікатори цього типу змішуються із смолою і взаємодіють з нею в процесі затвердження.

Ефективність пластифікації за допомогою бокових ланцюжків значно менша, ніж при введенні їх в головний ланцюг молекули. Наприклад, вплив бічних бутоксильних груп, введених в карбамідну смола, на її еластичність незначний, і для досягнення достатньої еластичності покриття слід додавати не менше 100 % алкідної смоли. Проте бутиленовий ланцюжок, введений в макромолекулу карбамідної смоли при сумісній поліконденсації з 1,4-бутилендіуретаном, забезпечує одержання полімеру, який не потребує додаткової пластифікації.

2.2. Пластифікація, що збільшує текучість смоли

В процесі переробки аміносмол, що містять наповнювач та інші добавки, важливо, щоб їх текучість була якомога більшою, що дозволяє проводити пресування при низькому тиску. **Текучість** залежить від багатьох факторів, найбільш істотний з яких – *в'язкість* смоли – залежить від ступеня поліконденсації, щільності водневих зв'язків і наявності пластифікаторів. Зменшити в'язкість, а отже, збільшити текучість смоли, можна підбором відповідного пластифікатора, здатного блокувати водневі зв'язки функціональних груп, перш за все метилольних, та підбором відповідного каталізатора затвердження. Важливо при цьому зберегти інші характеристики, які визначають технологічність переробки матеріалу.

Очевидно, що тривалість текучості смоли збільшується із зниженням її реакційної здатності і залежить також від наявності каталізатора.

2.2.1. Введення змащуючих речовин

Пластифікатори, що зменшують тертя між молекулами текучої смоли або пресматеріалу, збільшуючи тим самим її текучість, відіграють роль *мастила*. Ці речовини повинні бути текучими при температурах, нижчих за температуру пресування, і малолеткими при цій температурі. Бажано використовувати пластифікатори, що містять групи, здатні до взаємодії із аміносмолою. Такі пластифікатори краще змішуються із смолою і не мігрують потім із затвердженого виробу. У цій групі пластифікаторів можна виділити сполуки, що змішуються із смолою гомогенно, і сполуки, що не змішуються із смолою.

До *першої підгрупи* відноситься, перш за все, *вода*. Абсолютно сухий неластифікований пресматеріал втрачає текучість. Проте надлишок вологи в пресматеріалі негативно впливає на його технологічні (збільшення тривалості пресування, розтріскування) і фізико-механічні властивості (збільшення усадки і погіршення діелектричних властивостей), а також на зовнішній вигляд. Повне видалення води із смоли можливе за умови заміщення її відповідним нелетким пластифікатором. Тоді зменшується усадка сформованих виробів і поліпшуються їх діелектричні властивості. *Гомогенними пластифікаторами* є, наприклад, *етери гліцерину* і інші рідини, що змішуються із смолою при температурі вище 120 °С, особливо цінні *о-крезольні етери гліцерину* і аналогічні їм сполуки, які абсолютно не погіршують властивостей пресматеріалів, містять реакційноздатні групи і малорозчинні у воді. Такі сполуки одночасно з текучістю покращують і еластичність смол. Гідрофільні сполуки – гліцерин і гліколь – обмежено застосовуються через те, що погіршують водостійкість затвердженого матеріалу.

До так званих *негомогенних пластифікаторів* відносять гідрофобні і антиадгезійні сполуки, що звичайно вводяться в пресматеріали під час подрібнення. При подрібненні вони рівномірно розподіляються в смолі. До них можна віднести *стеарин і стеарати, парафін, віск* і ін. Ці сполуки набагато менш ефективні від пластифікаторів першої підгрупи. Введення гідрофобних сполук обмежене не тільки через їх погану сумісність із пресматеріалом, але через випотівання під час пресування.

2.2.2. Блокування метилольних груп

Блокування метилольних груп смоли, наприклад шляхом етерифікації, зменшує її в'язкість і реакційну здатність, а також збільшує швидкість і подовжує тривалість текучості. Крім того, наявність блокуючих радикалів впливає на властивості смоли. Зменшення швидкості затвердження смоли знижує ефективність її переробки. Блокування метилольних груп з метою збільшення текучості смоли використовується рідко. Її можна здійснити або безпосередньо в процесі отримання смоли, або введенням реакційноздатної сполуки в готовий пресматеріал. Такими сполуками є *спирти*, рідше *уретани* або *аміди*. При блокуванні метилольних груп в більшості випадків потрібно одночасно використовувати кислотні каталізатори затвердження.

2.2.3. Підбір латентних каталізаторів

Третій спосіб збільшення текучості пресматеріалу полягає в *підборі латентних каталізаторів затвердження* так, щоб їх розкладання з виділенням кислоти відбувалося швидко, але при високій температурі, близькій до температури переробки. В цьому випадку при підвищенні температури смола текуча (в'язкість її зменшується) впродовж максимального часу і затверджується незабаром після досягнення температури форми. Для підвищення ефективності пластифікації два способи можна об'єднати.

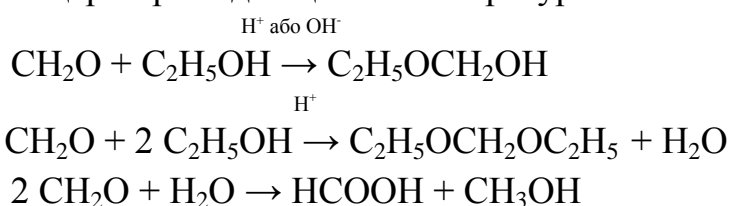
3. Модифікація аміносмол

Для більш ширшого застосування є потреба в отриманні стабільних смол, які б суміщались як з водними системами, так і з органічними компонентами. Немодифіковані смоли нерозчинні в органічних розчинниках, таких як спирти, ацетон, хлороформ і ін. В результаті модифікування карбамідоформальдегідні смоли отримують **розчинність** в органічних розчинниках, **стабільність** і **сумісність** з іншими смолами, олівами, ефірами. Простим методом *модифікації* аміносмол з метою надання їм розчинності в органічних розчинниках та покращення розчинності у воді є *алкілування* – етерифікація метилольних груп спиртами.

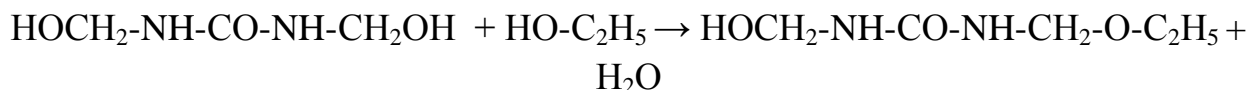
які, у свою чергу, можуть бути *етерифіковані кислотами* (одно- і багатоосновними), відкриває необмежені можливості модифікації смол.

До властивостей КФС ставляться високі вимоги щодо **стабільності** при зберіганні, яким вони не завжди відповідають. Для вирішення проблеми проводять модифікацію КФС спиртами для одержання смол з стабільними при зберіганні фізико-хімічними властивостями, які були б розчинними у воді і органічних розчинниках, та недорогими, тобто містили незначну кількість модифікаторів.

Нижчі спирти здатні взаємодіяти із **формальдегідом** з утворенням напівацеталей, що призводить до зменшення концентрації вільного формальдегіду, гальмування реакцію метилолування і зведення до мінімуму самовільне зниження рН реакційної суміші, яке відбувається за реакцією Канніцаро при підвищеній температурі:



З спиртами взаємодіють також утворені **метилольні групи** метилолпохідних карбаміду, утворюючи ефіри, що призводить до зниження концентрації метилольних груп і, відповідно, до сповільнення реакції поліконденсації, що сприяє підвищенню стабільності смоли КФС, наприклад:



Спирти є стабілізаторами смоли впродовж її зберігання. Первинні спирти справляють більш сильну стабілізуючу дію, ніж вторинні, а нижчі стабілізують краще, ніж вищі.

Алкідні смоли (насичені поліестери) – олігомерні продукти, що їх одержують конденсацією багатоатомних спиртів і багатоосновних кислот. Для виготовлення А.с. застосовують переважно гліцерин, пентаеритрит $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$, фталеву кислоту (немодифіковані А.с.) з добавками ненасичених або насичених одноосновних кислот, рослинних олій, каніфолі (модифіковані А.с.). Висихаючі А.с. що містять ненасичені к-ти, тверднуть при наявності кисню повітря від діяння сикативів. Невисихаючі (насичені) А.с. використовують разом з аміноформальдегідними олігомерами (при взаємодії з якими вони тверднуть) і для модифікації полімерів (нітроцелюлоза та ін.). Смоли, залежно від кількості олій, поділяють на пісні, середні та жирні. Вони різняться твердістю, розчинністю, світлостійкістю, блиском покриття.

Сикативи – допоміжні сполуки, які вводяться в олійні фарби для прискорення процесу висихання. Хімічно є каталізаторами оксидної полімеризації рослинних олій. Як сикативи можуть використовуватися солі карбонових кислот кобальту, марганцю, цирконію, барію, свинцю, кальцію.

