

УДК 620.197.6; 667.643

Г.І. Голодюк

Луцький національний технічний університет

ПРОБЛЕМА МОДИФІКАЦІЇ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ АЛКІДНИХ СИМОЛ

У статті наведено результати досліджень модифікованих покриттів з підвищенням стійкості до дії певних агресивних середовищ, зниження їх вартості.

Одним з ефективних способів модифікації є отримання товстошарових покриттів для одношарового нанесення завдяки розшируванню полімерів на поверхні, яка захищається.

Ключові слова: алкідні смоли, алкідно-уретанові покриття, алкідно-фурфурольно-формальдегідної композиції, лакофарбові покриття, фарбувальна композиція, якість, ґрунтлак.

Постановка проблеми у загальному вигляді і її зв'язок з важливими науковими та практичними завданнями. Модифікація алкідних плівкоутворювачів сприяє підвищенню стійкості покриттів до дії певних агресивних середовищ, дозволяє знизити їх вартість.

Одним з ефективних способів модифікації є отримання товстошарових покриттів для одношарового нанесення завдяки розшируванню полімерів на поверхні, яка захищається.

Зміна будови, складу та властивостей алкідних композицій досягається різноманітністю структури алкідних олігомерів та затверджувачів для них, легкістю їх хімічної модифікації завдяки високій реакційній здатності та великій кількості функціональних груп різного типу. Реакційна здатність алкідної смоли в реакціях затверднення зменшується: збільшенням молекулярної маси, але алкідні з високою молекулярною масою дозволяють отримувати більш стабільні композиції.

Алкідні лакофарбові матеріали мають високі захисні властивості, здатність захищати пофарбовану поверхню від руйнівного впливу чинників оточуючого середовища (вологи, температури, газів, сонячної радіації і т.д.) бо хімічних реагентів (бензину, масла, кислот та ін.). Лакофарбові матеріали на основі алкідних олігомерів виявляють високі фізико-механічні властивості, в тому числі відмінну адгезію, що є особливо важливим для покриттів.

Хімічна природа та будова молекул затверджувачів визначає структуру гратки полімеру та впливає на експлуатаційні характеристики покриттів. Використання затверджувачів амінного типу дозволяє отримувати високоеластичні, хімічностійкі покриття при кімнатній температурі.

Аналіз основних досліджень. Проведено аналітичний огляд результатів досліджень вчених: Хлоптунової Ю.В., Чижової М.А., Дудла І.О., Лойко Д.П., Мережко Н.В., Черняк Л.В. Проаналізовано стан сучасного асортименту і властивостей імпортованих і вітчизняних лакофарбових матеріалів, які застосовуються для оброблення виробів з деревини. Проаналізовано чинники, які впливають на формування споживчих властивостей покриттів.

На сьогоднішній день для фарбування деревини широко використовуються імпортовані фарбники на нітросоєвій або поренбейсній основі. Зростаючі вимоги до якості лакофарбових покриттів зумовлюють активізацію пошуку нових високоефективних та економічних оброблювальних матеріалів.

Результати аналізу науково-технічної літератури та патентного пошуку доводять актуальність і доцільність розроблення нових алкідних фарбувальних композицій, здатних покращувати захисно-декоративні властивості деревини.

Цілі статті полягають у вивченні змін споживчих властивостей нових видів лакофарбових покриттів

Об'єкти досліджень. Об'єктом дослідження є фарбувальна композиція і лакофарбові покриття на основі алкідних смол.

Викладення основного матеріалу дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів

В умовах підвищення хімічної агресивності навколишнього середовища внаслідок нерациональної промислової та сільськогосподарської діяльності в Україні зростає потреба в прогресивних антикорозійних лакофарбових матеріалах. Виготовлення лакофарбових матеріалів з високим вмістом нелетких речовин сприяє ефективності виробництва, покращенню екологічної ситуації.

Збільшення об'ємів виробництва лакофарбової продукції потребує покращення її якості.

Модифікація алкідних плівкоутворювачів дозволяє підвищити стійкість покриттів до дії певних агресивних середовищ, знизити їх вартість. З метою усунення недоліків алкідних композицій, підвищення захисних властивостей покриттів на їх основі постійно ведеться пошук нових модифікаторів.

Адгезійні та зносостійкі характеристики, блиск, твердість, фрикційна здатність, водостійкість, хімічна стійкість, проникність та ін. визначаються різницею складу та структури плівкоутворювача.

Алкідно - уретанові покриття, що поєднують позитивні риси алкідних та поліуретанових покриттів, отримують двома способами. Перший полягає у взаємодії на підкладці діізоціанатів з гідроксильними групами діанових алкідних олігомерів з молекулярною масою > 1000 [1], другий - в затвердненні по алкідних групах алкідноуретанових олігомерів [2].

Для покращення захисних властивостей покриттів, підвищення їх водо-та термостійкості запропонована алкідно-поліуретанова композиція, яка містить поліуретановий термоеластопласт, що отримується з простого поліефіру та ізоціанату, алкідну діанову смолу, розчинник, поліетилсилоксанову рідину, амінний затверджувач.

Підвищити термостійкість АО можна термостабілізацією - введенням відповідних домішок [3]: первинних та вторинних ароматичних амінів та діамінів, фенольних сполук, що містять ортозаміщені феноли, а також їх сумішей, галогенмістких сполук - діалілового ефіру 1,4,5,6,7,7 - гексагалогенбіцикло - (2,2,1) - 5 - гептен - 2,3 - дікарбонової кислоти, діалілтетрахлор (бром) фталату, гексахлор(бром)циклопентадієну, 5,5- дібром(фтор)-тетрахлорциклопентадієну, перекисних сполук (діалкілперекису, діциклоалкілперекису та ін.), хінонів, гідрохінонів нітрилів органічних та неорганічних кислот, оксидів лужноземельних металів, поліефірів, деяких багатоосновних карбонових та ангідридів кислот. Зокрема, в якості термостабілізаторів для діанових та алкідно-фенольних олігомерів використовують полі-2,2,4 - триметилдігідрохінолін та діфеніл-п-фенілендіамін, які підвищують температуру експлуатації матеріалів до 158°C .

Чинником, що визначає термостійкість дігліциділових ефірів бісфенолів, є кількість фенольних та феніленових груп, що містяться в ланцюзі макромолекули [4].

АО з підвищеною термостійкістю отримують взаємодією при нагріванні в присутності лугів епіхлоргідрину (ЕХГ) з двоатомними фенолами, що містять між фенільними ядрами біля центрального атома вуглецю норборнанове, інданове або нафтенове групування [3].

В якості модифікаторів алкідних олігомерів широко використовують кам'яновугільні смоли, що підвищують хімічну стійкість захисних покриттів та знижують вартість. Найкращі результати отримані при співвідношенні АО та кам'яновугільної смоли 43:56. Покриття на основі емалі ЕП - 917, що містить такий плівкоутворювач, показали задовільні результати в середовищі сухих добрив (сульфату амонію, суперфосфату, хлористого калію). Аналогічний рівень стійкості мають алкідно-тіоколові композиції.

Для підвищення хімічної стійкості до складу алкідних композицій вводять також фуранові смоли. Покриття на основі алкідно-фурфурольно-формальдегідної композиції використовують для захисту обладнання від дії фосфорної кислоти. Для збільшення еластичності в склад цих композицій додатково вводять 20-50% бутилкаучуку. Такі покриття стійкі до дії концентрованої сірчаної кислоти, яка сприяє їх додатковому затвердненню в процесі експлуатації з розкриттям фуранового кільця, що покращує захисні властивості.

На основі алкідних та фенолформальдегідних олігомерів новолачного типу створені алкідно-новолачні блоксополімери для хімічностійких покриттів. Передбачається, що їх висока хімічна стійкість обумовлена наявністю в затвердженому полімері простого ефірного зв'язку. В залежності від призначення ці композиції модифікують фторопластами, каучуками та поліамідами.

Фторлоналкідні покриття на основі складу марки СП-ФЕ-8 стійкі до дії мінеральних кислот. Термін придатності їх в соляній, сірчаній, азотній кислотах складає приблизно 4 роки.

Модифікація алкідних смол бормісткими сполуками дає можливість підвищити термостійкість, азотмісткими сполуками - сприяє високій світлостійкості, тепло- та хімічній стійкості, покращує механічні показники.

Чинником покращення технічних властивостей лакофарбових покриттів ефект розшаровування полімерів на підкладках в процесі сушіння, який використаний для розробки рефлексної емалі одношарового нанесення [5], товстошарової алідвінілової емалі одноразового нанесення для протикорозійних покриттів [6].

Таким чином, висока реакційна здатність алкідних полімерів та велика кількість функціональних груп різного типу дозволяють здійснювати їх хімічну та фізичну модифікацію.

Завдяки структурному розмаїттю алкідних олігомерів та затверджувачів для них можлива зміна будови, складу та властивостей алкідних композицій.

Модифікація алкідних плівкоутворювачів сприяє підвищенню стійкості покриттів до дії певних агресивних середовищ, дозволяє знизити їх вартість.

Одним з ефективних способів модифікації є отримання товстошарових покриттів для одношарового нанесення завдяки розшаруванню полімерів на поверхні, яка захищається.

Зміна будови, складу та властивостей алкідних композицій досягається різноманітністю структури алкідних олігомерів та затверджувачів для них, легкістю їх хімічної модифікації завдяки високій реакційній здатності та великій кількості функціональних груп різного типу. Реакційна здатність алкідної смоли в реакціях затверднення зменшується: збільшенням молекулярної маси, але алкідні з високою молекулярною масою дозволяють отримувати більш стабільні композиції.

Алкідні лакофарбові матеріали мають високі захисні властивості, здатність захищати пофарбовану поверхню від руйнівного впливу чинників оточуючого середовища (вологи, температури, газів, сонячної радіації і т. д.) бо хімічних реагентів (бензину, масла, кислот та ін.). Лакофарбові матеріали на основі алкідних олігомерів виявляють високі фізико-механічні властивості, в тому числі відмінну адгезію, що є особливо важливим для покриттів.

Хімічна природа та будова молекул затверджувачів визначає структуру ґратки полімеру та впливає на експлуатаційні характеристики покриттів. Використання затверджувачів аміного типу дозволяє отримувати високоеластичні, хімічностійкі покриття при кімнатній температурі.

З усіх видів лакофарбових матеріалів на основі синтетичних смол найчастіше використовують матеріали, що містять алкідні смоли. Ці смоли складають 60-70 % від загальної кількості синтетичних плівкоутворюючих.

Широке використання алкідних смол пов'язане з доступністю та порівняно низькою вартістю сировини, а також з перевагами алкідних матеріалів та покриттів на їх основі. Більшість алкідних лакофарбових матеріалів добре наноситься на поверхню виробів різної конфігурації; покриття на їх основі характеризуються високою адгезією та механічною міцністю, мають красивий зовнішній вигляд, стійкі в атмосферних умовах.

Як основну сировину для виготовлення алкідних лакофарбових матеріалів використовують алкідні смоли, що відносяться до групи поліконденсаційних високомолекулярних сполук. Вони є поліестерами (складними поліефірами) і утворюються в результаті взаємодії багатоатомних спиртів із багатоосновними кислотами. На основі гліцерину і фталевого ангідриду отримують гліфталеві смоли, а на основі пентаеритриту і фталевого ангідриду – пентафталеві. Для виробництва алкідів використовують як рослинні оливи (естери жирних кислот і гліцерину), так і вільні жирні кислоти.

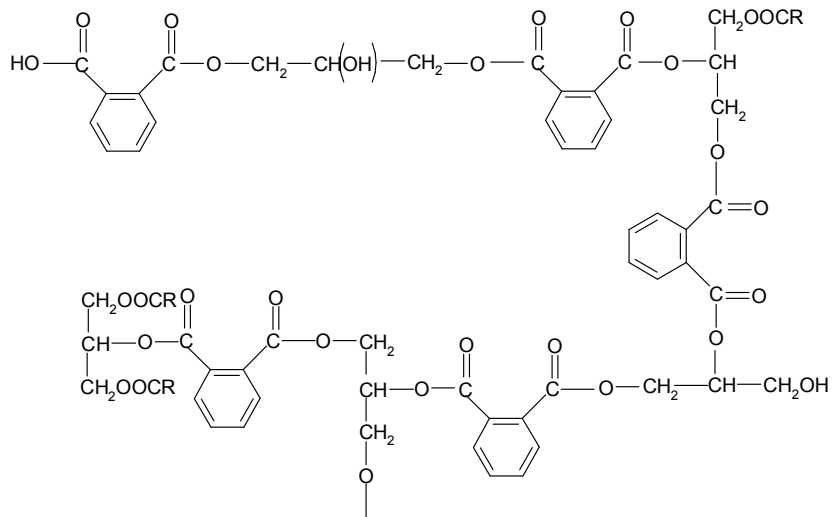
Вирізняють три групи алкідних смол:

- 1) немодифіковані;
- 2) модифіковані оливами або вищими жирними кислотами;
- 3) модифіковані каніфоллю та іншими насиченими кислотами.

Немодифіковані поліестерні смоли отримують при взаємодії поліфункціональних спиртів і кислот. Серед них найширшого застосування набули гліфталеві смоли.

Модифіковані смоли другої групи є змішаними поліестерами, отриманими в результаті взаємодії багатоатомного спирту з фталевою кислотою і вищими жирними кислотами. У процесі синтезу таких смол жирні кислоти масел блокують частину гідроксильних груп багатоатомного спирту, в результаті чого знижується можливість передчасної же латинізації реакційної маси і підвищується ступінь етерифікації. Довгі вуглецеві ланцюги жирних кислот (16-18 атомів Карбону) сприяють розчинності смол у дешевих вуглеводневих розчинниках, а також адгезії, еластичності та атмосферостійкості утворених покриттів.

Будову гліфталевої смоли, модифікованої жирними кислотами, можна представити наступним чином:



Властивості смол, модифікованих оливами, залежать від жирності, тобто від вмісту в них оливи або жирних кислот. Він може становити 30-45, 46-55 або 56-70 %. З підвищенням жирності смол зменшується в'язкість їх розчинів, покращується розчинність в аліфатичних вуглеводнях, еластичність плівки, атмосферостійкість. Але при цьому сповільнюється висихання лакофарбового матеріалу, зменшується твердість плівки та її блиск.

У промисловості алкідні смоли, модифіковані маслами, отримують звичайно методом алкоголізу або жирнокислотним методом [1].

Найпоширенішим є метод алкоголізу, при якому, на відміну від жирнокислотного методу, в реакційну масу вводять оливи без попереднього виділення з них жирних кислот. Метод алкоголізу проводять у дві стадії: спочатку здійснюють переестерифікацію олив багатоатомним спиртом, а потім утворений напівпродукт естерифікують фталевим ангідридом. Отримання смол методом алкоголізу вимагає ретельного контролю першої стадії синтезу, підвищеної температури (200-240 °С), введення каталізатора. Можуть виникати труднощі, пов'язані з окисненням і отриманням зафарбованих продуктів.

На даний час підвищилися значення жирнокислотного методу у зв'язку із використанням для синтезу готових дешевих жирних кислот талової оливи (далі ЖКТО), а також у зв'язку із можливістю приготування світлих смол, модифікованих окремими насиченими жирними кислотами. При цьому методі синтез проводять у одну стадію при нижчій температурі, ніж при алкоголізі.

Перевагою жирно кислотного методу є можливість отримання смол більш однорідного складу, ніж при алкоголізі, оскільки можна при потребі повністю замінити гліцерин іншим спиртом і користуватися індивідуальними жирними кислотами, а не їх сумішшю, що міститься у оливі. Смоли, отримані цим методом, мають менш розгалужену структуру макромолекул і, відповідно, меншу в'язкість, ніж аналогічні продукти, отримані методом алкоголізу.

Поліестерифікацію можна проводити як у середовищі розчинника (азеотропний метод), так і без нього (метод стоплення). При азеотропному методі досягається повніше видалення реакційної води, полегшується регулювання температури, забезпечується отримання одно ріднішого алкідну, знижуються втрати фталевого ангідриду та ін.

У процесі синтезу алкідів звичайно перевіряють кислотне число і в'язкість.

Алкідні лакофарбові матеріали тверднуть на повітрі при кімнатній або підвищеній (60-200 °С) температурі. У результаті гарячого сушіння, зазвичай, покращується атмосферостійкість і захисні властивості покриття, а також його твердість і адгезія.

Створення розчинних в органічних розчинниках сечовино-, меламіно-, фенол формальдегідних смол привело до розробки сучасних типів алкідних емалей гарячого сушіння.

Застосування аміно-формальдегідних смол разом із алкідними дозволяє знизити температуру сушіння (тверднення) з 200-210 °С (температура тверднення алкідних смол) до 120-140 °С і прискорює процес тверднення. При додаванні меламіно-формальдегідної смоли покращується зовнішній вигляд покриттів, підвищується їх атмосферостійкість і твердість.

Сечовино-алкідні смоли, так само як і меламіно-алкідні, висихають при підвищеній температурі, але тверднуть повільніше, ніж останні. Крім того, сечовино-алкідні матеріали схильні до пожовтіння при гарячому сушінні і утворюють менш водо- і атмосферостійкі покриття.

При нагріванні суміші алкідних і аміно-формальдегідних смол проходить взаємодія гідроксильних і карбоксильних груп поліестеру з функціональними групами формальдегідних смол, що призводить до утворення поперечних зв'язків та тверднення системи.

Враховуючи цінні властивості аміно-формальдегідних смол, перспективним є використання бутанолізованої мелаїно-формальдегідної смоли К-412-02, яку випускає вітчизняна лакофарбова промисловість, для модифікації алкідних смол, які є предметом нашого дослідження.

Створення нових типів алкідних смол із заданими властивостями передбачає проведення великої кількості експериментів по підборі співвідношення між компонентами і встановлення оптимальних технологічних параметрів процесу.

Розрахунковий метод складання рецептур алкідних смол висвітлений у монографії Т.К. Паттона. Автор виводить ряд важливих закономірностей, наведені емпіричні формули, що встановлюють залежність окремих властивостей смол (тривалість висихання, твердість, ступінь пожовтіння) від їх складу (жирність, ступінь не насиченості жирних кислот) і в'язкості.

Як зазначає Т.К. Паттон, алкіні смоли характеризуються надлишком гідроксильних груп. Термін "надлишок багатоатомного спирту" вживають, щоб відзначити наявність нестехіометричних кількостей спиртових і карбоксильних груп. Надлишок гідроксильних груп R виражають наступним співвідношенням:

$$R = \frac{e_r}{e_k}$$

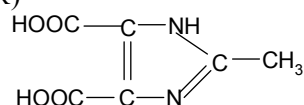
де e_r – загальна кількість гідроксильних еквівалентів;

e_k – загальна кількість карбоксильних еквівалентів.

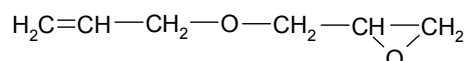
Надлишок ОН-груп у відсотках дорівнює $100(R-1)$.

За основу розрахунків рецептур алкідних смол ми взяли дослідження Т.К. Паттона. При розрахунку рецептур усіх алкідів приймали R рівним 19-35 %, жирність смол складала 19-35 %.

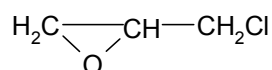
З метою зниження температури синтезу для запобігання декарбоксилування 2-метил-4,5-імідазолдикарбонових кислот (далі МІДК)



виявилось необхідним використовувати сполуки, що містять, на відміну від спиртів, більш реакційноздатні відносно карбоксилів групи, зокрема алілгліцидиловий етер (АГЕ)



та епіхлоргідрин (ЕХГ).



При цьому передбачалося отримати при взаємодії АГЕ і ЕХГ з МІДК діюли з подальшим використанням їх в якості одного з компонентів для синтезу алкідних смол. Це приводить до ускладнення рецептурного розрахунку внаслідок вмісту в гідроксилвмісній частині реакційної системи декількох типів поліолів.

При синтезу алкідних смол, модифікованих ЖКТО, в якості багатоатомного спирту був обраний етрол (триметилпропан) з метою отримання плівок тримірної структури при гарячому твердненні. У якості багато основної кислоти застосовували фталевий ангідрид, який частково замінювали на малеїновий, в результаті чого прискорюється процес отримання алкідної смоли, підвищується її в'язкість і покращується колір.

Для синтезу алкідних смол використовували жирнокислотний метод. З метою визначення оптимальних умов перебігу реакції поліконденсації азеотропним методом був проведений ряд дослідів при зміні умов синтезу (температура, тривалість, послідовність введення компонентів).

Синтези проводили у тригорлих колбах, оснащених гліцериновим затвором з мішалкою, термометром, вловлювачем Діна-Старка і зворотним холодильником. Як інертний розчинник використовували ксилол, який утворює з виділеною в процесі синтезу водою азеотропну суміш.

Синтез здійснювали при введенні ЖКТО, етролу, фталевого і малеїнового ангідридів у отриманий діол.

Швидкість проходження реакції визначали за зміною кислотного числа К.ч. Реакційну масу, доведену до певного значення К.ч., вигружали і використовували для приготування лаків.

Висновок. Проведено аналітичний огляд результатів досліджень вчених: збільшено вміст МІДК, зменшена жирність смоли і змінено співвідношення між малеїновим та фталевим ангідридами.

Був проведений синтез за цією ж рецептурою без ЖКТО і при кількості етролу 0,111 моль. Через 11 год. після початку синтезу відбувся процес желатинізації смоли при К.ч. 44. За рецептурою 3 була синтезована смола на чистому діолі (без адипінової кислоти) з вмістом МІДК 5,73 % і жирністю 26,9 %.

У результаті проведених дослідів були отримані смоли темного кольору, хоча вихідні діоли темними не були. Причиною темного забарвлення смоли можуть бути побічні реакції, що проходять при температурі 180-190 °С. На колір смоли впливає вміст в рецептурі МІДК.

З метою вивчення впливу РІДК на властивості смол і покриттів на їх основі нами була отримана модельна смола без МІДК (рецептура 4). При збільшенні вмісту МІДК до 8,63 %, або одночасному збільшенні вмісту МІДК до 6,35 % і жирності до 36 %, а також при збільшенні тільки жирності до 44 %, смолу отримати не вдалося. При цих синтезах не була отримана гомогенна система внаслідок несумісності компонентів.

Було проведено ряд дослідів з синтезу смол за даними рецептурами зі ступінчастим завантаженням компонентів. Зокрема, була досліджена сумісність компонентів окремих бінарних і потрійних систем при синтезі алкідних смол. Попередньо було встановлено, що ЖКТО з діолом при температурі синтезу смоли дають несумісний продукт. У зв'язку з цим були зроблені спроби отримання алкідних смол через інші бінарні чи потрійні системи (ЖКТО + етріол; діол + фталевий і малеїновий ангідриди; діол + фталевий ангідрид + етріол).

Хоча усі ці системи утворювали гомогенні суміші, при синтезі алкідних смол отримати однорідні продукти не вдалося. Це, ймовірно, пояснюється різною питомою полярністю компонентів системи. Тому в подальшому ми змінили рецептуру смоли до вмісту МІДК 6,2 % і жирності 27,9 %. У результаті синтезів за даною рецептурою були отримані однорідні прозорі смоли. За рецептурою 9 були також синтезовані смоли на основі ЄІДК та ПІДК.

Смоли з використанням ЕХГ, на відміну від алкідів, отриманих на основі АГЕ, є твердими продуктами. Кислотне число кінцевих продуктів знаходиться у межах 26-31 мг КОН, при введенні додаткової кількості АГЕ (рецептури 2,3) кислотне число вдалося знизити до 10-11 мг КОН.

1. Гольдберг М.М. Материалы для лакокрасочных покрытий. - М.: Химия, 1972. – 342 с.
2. Сорокин М.Ф., Кочнова З.А. Покрытия с повышенной адгезией к анодированному алюминию и его сплавам // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1980. – № 5. – С. 32 - 34.
3. Шустова О.А., Гладышев Г.П. Механизмы стабилизации термостойких полимеров // Успехи химии. – 1976. – т. XIV. – вьш. 9. – С. 1695 - 1727.
4. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. – М.: Химия, 1970. – 420 с.
5. Стрекачинская Л.С., Верхованцев В.В. Эмали с металлическим эффектом на основе расслаивающихся композиций // Получение и свойства новых лакокрасочных материалов. – М.: НИИТЗХИМ, 1982. – С. 34 - 37.
6. Крылова В.В. Новое атмосферостойкое покрытие// Противокоррозионные лакокрасочные материалы и современная технология окраски. – М.: МДНТП, 1983. – С. 30-33.
7. Соломон Д.Г. Химия органических пленкообразователей / Д.Г. Соломон. – М.: Химия, 1971. – 268 с.
8. Паттон Т.К. Технология алкідных смол: Составление рецептур и расчеты/ Т.К. Паттон. – М.: Химия, 1969. – 128 с.
9. Гольдберг М.М. Материалы для лакокрасочных покрытий // М.М. Гольдберг. – М.: Химия, 1972. – 176 с.
10. Казин А.Д. Промышленное применение алкідных лакокрасочных материалов // А.Д. Казин, И.П. Лебит, М.И. Тучкова. – М.: Химия, 1972. – 134 с.