

УДК 541.64

**М. В. Журавлева<sup>1</sup>, Н. Р. Прокопчук<sup>1</sup>, Т. А. Жарская<sup>1</sup>, В. И. Грачек<sup>2</sup>, Э. Т. Крутько<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Белорусский государственный технологический университет<sup>2</sup> Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси**ОЛИГОАМИНОИМИДОФЕНИЛЕН – ЭФФЕКТИВНЫЙ МОДИФИКАТОР  
МЕЛАМИНАЛКИДНОГО ЛАКА**

Статья посвящена разработке и исследованию новых лакокрасочных покрытий на основе промышленно производимого меламиналкидного лака с улучшенными эксплуатационными свойствами. Описывается синтез растворимого в этилцеллозольве и полярных апротонных растворителях олигомерного аминокимидосодержащего модификатора. Исследованы различные варианты рецептурных составов лаковых композиций. Изучены физико-механические характеристики покрытий, формируемых из предложенных композиций. Введение предлагаемого модификатора позволяет за счет создания дополнительной сетчатой структуры увеличить твердость покрытий, прочность при ударе, водостойкость, улучшить адгезию при сохранении эластичности покрытий. Разработанная композиция способствует значительному увеличению срока эксплуатации покрытий автомобилей, автобусов, троллейбусов, сельскохозяйственной и другой техники, а также металлоконструкций.

**Ключевые слова:** меламиналкидная смола, модификация, покрытие, адгезия, твердость, водостойкость, прочность.

**M. V. Zhuravleva<sup>1</sup>, N. R. Prokopchuk<sup>1</sup>, T. A. Zharskaya<sup>1</sup>, V. I. Grachek<sup>2</sup>, E. T. Krut'ko<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Belarusian State Technological University<sup>2</sup> Institute of Physical Organic Chemistry of Belarusian National Academy of Sciences**OLIGOAMINOIMIDOPHENYLENE IS AN EFFECTIVE MODIFIER  
OF MELAMINALKYD VARNISH**

Article is devoted to the development and research of new coatings based on industrially produced melaminalkid varnish with improved performance characteristics. Describes the synthesis of a soluble in ethyl cellosolve and polar aprotic solvent dis-oligomeric aminoimido contents modifier. Investigated various all prescription formulations varnish compositions. The physical-mechanical nature stick coatings formed from the inventive compositions. The introduction of the proposed modification, which allows due to the formation of additional network structure, increase the hardness coatings, impact resistance, water resistance, improved adhesion while maintaining the plasticity coatings. Designed composition contributes to a significant increase in the life of the coating of automobiles, buses, trolley buses, agricultural and other machinery and steel structures.

**Key words:** melaminalkid resin modification, coating, adhesion, hardness, water resistance, strength.

**Введение.** Меламиналкидные смолы нашли широкое практическое применение в качестве компонентов лакокрасочных материалов, пригодных для создания защитных покрытий различного назначения. Однако они имеют недостаточную стойкость к действию влаги, кислот и щелочей.

Одним из способов совершенствования свойств пленкообразователей для лакокрасочных материалов является использование при их синтезе мономеров различного химического строения. Однако более эффективным и доступным способом достижения максимального соответствия свойств лакокрасочных покрытий требованиям конкретных областей применения, придания ему необходимых специфических свойств, является введение в со-

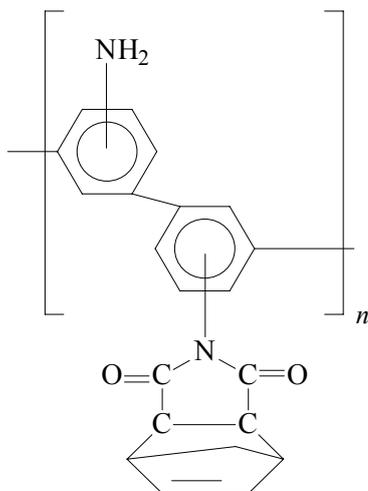
став промышленно производимых полимерных пленкообразователей небольших количеств модифицирующих агентов. Эффективность такого подхода показана, например, в источниках [1, 2].

**Основная часть.** Цель работы – разработка и исследование новых пленочных материалов на основе меламиналкидного лака с улучшенными защитными свойствами путем его модификации.

Основным объектом настоящего исследования являлся промышленно производимый меламиналкидный лак МЛ-0136 (ТУ 6-10-1392-78 с изм. № 1–4 и доп., СТП 07-98) производства ОАО «Лакокраска», г. Лида. МЛ-0136 – глифталевый полиэфир, модифицированный дегидратированным касторовым маслом, в смеси

с высокобутанолизированной меламиноформальдегидной смолой К-421-02 (30 мас. %), в виде раствора в смеси сольвента и уайт-спирита (в соотношении 1 : 1). Основные характеристики лака, использованного при проведении исследований: условная вязкость – 90–150 с по вискозиметру типа ВЗ-4 при температуре  $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ ; массовая доля нелетучих веществ – 50%; кислотное число – 10 мг КОН/г лака; твердость пленки лака по маятниковому прибору типа ТМЛ (маятник А) – 0,3 отн. ед.

В качестве модификатора использовали олигоаминобициклогептенимидофенилен (ОА-ИФ) в количестве от 0,1 до 1,0% ( $n = 2-3$ ):



Синтез олигоаминофенилена из *n*-фенилендиамин (*n*ОАФ) проводили в токе азота в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора по усовершенствованной методике [3].

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капилляром для ввода азота, загружали *n*-фенилендиамин и 7 мас. % *n*-толуолсульфокислоты. После достижения температуры 230–240°C реакцию проводили в течение 4 ч. Затем реакционную массу охлаждали до 200°C и осторожно прибавляли ДМФА до получения 50%-ного раствора, который после охлаждения до комнатной температуры осаждали дистиллированной водой. Осадок промывали 10%-ным водным раствором аммиака, дистиллированной водой, сушили и экстрагировали диэтиловым эфиром в аппарате Сокслета для очистки *n*ОАФ от *n*-толуолсульфокислоты и непрореагировавшего диамина. Полученные соединения представляют собой порошкообразные (*n*ОАФ) продукты от темно-коричневого до черного цвета. Выход 70–80%.

Определение содержания аминокрупп в ОАФ проводили потенциометрическим титрованием

на лабораторном ионометре И-130М со стеклянно-каломельной системой электродов [4]. В качестве растворителя ОАФ использовали смесь ДМФА : метилэтилкетон в соотношении 1 : 1 титрующим раствором служил 0,1 М раствор хлорной кислоты  $\text{HClO}_4$  в метилэтилкетоне. Сушку и очистку метилэтилкетона от кислых примесей производили встряхиванием с безводным карбонатом калия с последующей перегонкой. Титр раствора  $\text{HClO}_4$  устанавливали по бифталату калия в присутствии индикатора кристаллического фиолетового.

Титрование продолжали до установления постоянного потенциала. Параллельно проводили контрольный опыт. Содержание аминокрупп (%) вычисляли по формуле

$$[\text{NH}_2], \% = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0016 \cdot K \cdot 100}{m},$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – объемы кислоты, пошедшей на титрование рабочего и контрольного растворов соответственно, мл;  $m$  – навеска образца, г; 0,0016 – масса аминокрупп, соответствующая 0,1 нормальному раствору кислоты;  $K$  – титр 0,1 нормального раствора хлорной кислоты.

Погрешность определения аминокрупп – 3%.

На рис. 1 приведена кривая титрования раствора ОАФ в смеси диметилформамид : метилэтилкетон в соотношении 1 : 1 0,1 М раствором хлорной кислоты в метилэтилкетоне. Кривая характеризуется двумя перегибами, соответствующими раздельной нейтрализации двух типов аминокрупп в олигомере. Второй перегиб выражен менее отчетливо, что может быть связано с природой олигомера, представляющего собой смесь индивидуальных соединений. Количество аминокрупп в ОАФ, определяемое по количеству  $\text{HClO}_4$ , пошедшему на титрование общего числа аминокрупп (второй перегиб на кривой титрования), составляет 21% от массы ОАФ, что при расчете на молекулярную массу, полученную в результате криоскопических определений, соответствует трем аминокруппам.

ОАИФ получали двухстадийным способом путем ацилирования *n*ОАФ ангидридом бицикло[2,2,1]-5-гептен-2,3-дикарбоновой кислоты с последующей химической имидизацией разработанной смесью, состоящей из уксусного ангидрида (99,5%) и (бензимидазол-2-ил-тио)-о-фениленборат (0,5%). Предлагаемый состав имидизирующей смеси позволяет увеличить выход конечного продукта и значительно сократить время химической имидизации.

К раствору *n*ОАФ в диметилформамиде постепенно при перемешивании добавляют ангидрид бицикло[2,2,1]-5-гептен-2,3-дикарбоновой кислоты. После 2 ч перемешивания при 20–25°C к образующемуся раствору амидокислоты добавляют имидизирующую смесь. Продолжительность имидизации при 55°C составляла 107 мин. После окончания процесса в реакционную смесь добавляют двукратное количество по отношению к уксусному ангидриду 50%-ной уксусной кислоты. Полученную смесь высаживают в ледяную дистиллированную воду, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и изопропиловым спиртом и сушат в вакууме при 20°C до постоянной массы, кислотное число 4,1 мг КОН/г. Выход ОАИФ составляет 93,3%.

Имидосодержащую меламиналкидную композицию получали путем введения 10%-ного раствора модификатора ОАИФ в диметилформамиде в промышленно производимый лак МЛ-0136 с последующим перемешиванием компонентов до однородной массы. Такой лак способен отверждаться при нагревании с образованием трехмерных продуктов. Композиция, нанесенная на стальную и стеклянную подложки пневматическим распылением в электрическом поле высокого напряжения или ручным способом (поливом, кисточкой, валиком), после отверждения образует прозрачную прочную пленку. Полученная пленка

обладает высокой твердостью, хорошей адгезией и обеспечивает повышение стойкости металлических поверхностей к воздействию воды за счет обеспечения компонентами барьерного и адгезионного механизма защитного действия покрытия в присутствии полифункционального модификатора ОАИФ (содержащего активную аминогруппу, предотвращающую коррозию поверхности металла и имидный цикл с непредельной реакционной способностью связью) [5]. Модификатор, кроме того, повышает термическую устойчивость системы полимерного покрытия защитного слоя в целом, благодаря совокупности полисопряженной ароматической структуры олигофенилена и имидных циклов. Композицию отверждают при 130°C в течение 30 мин.

Адгезионную прочность сформированных покрытий определяли по стандартной методике в соответствии с ISO 2409 и ГОСТ 15140–78 методом решетчатого надреза с обратным ударом. Сущность метода заключается в нанесении на готовое покрытие решетчатых надрезов с помощью прибора «Адгезиметр РН» и визуальной оценки состояния решетки покрытия после ударного воздействия, оказываемого на обратную сторону пластины в месте нанесения решетки, с помощью прибора «Удар-Тестер». Метод предназначен для определения адгезии высокоэластичных покрытий.

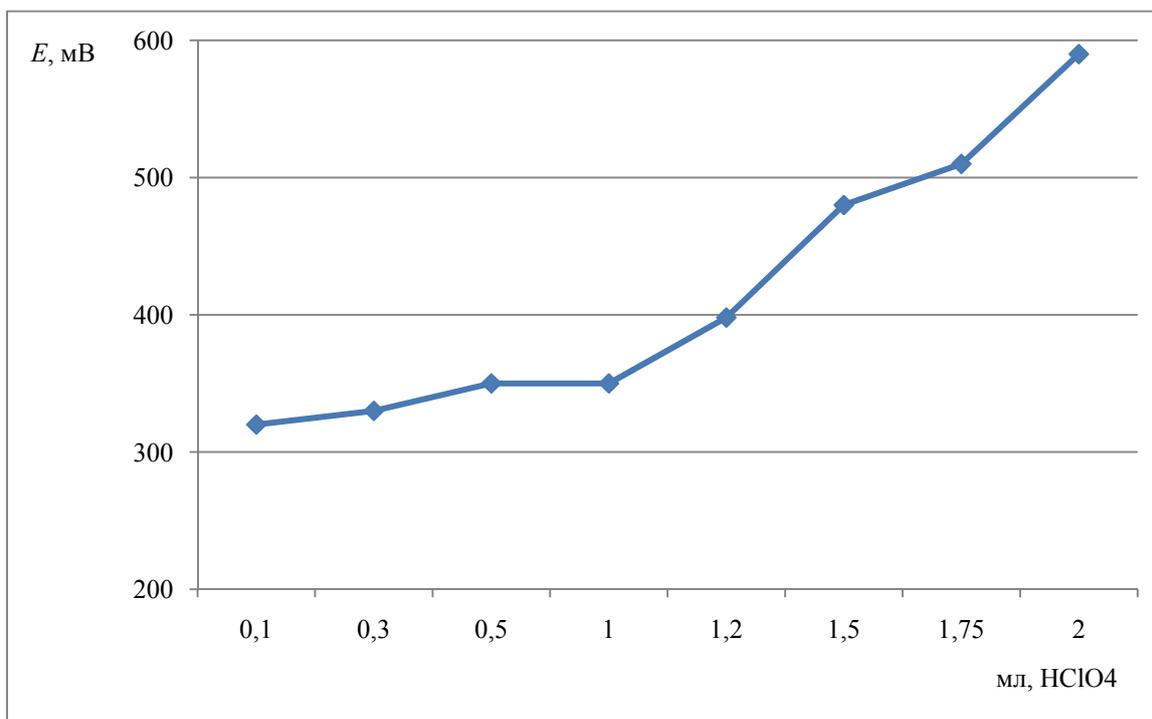


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования раствора ОАФ в смеси ДМФА : метиэтилкетон в соотношении 1 : 1 0,1 М раствором хлорной кислоты в метилэтилкетоне

Прочность при ударе образцов покрытий оценивали с использованием прибора «Удар-Тестер» в соответствии со стандартом ISO 6272 и ГОСТ 4765–73. Метод определения прочности пленок при ударе основан на мгновенной деформации металлической пластины с лакокрасочным покрытием при свободном падении груза на образец и реализуется с помощью прибора «Удар-Тестер», который предназначен для контроля ударной прочности полимерных, порошковых и лакокрасочных покрытий.

Прочность покрытий при изгибе определяется в соответствии со стандартом ISO 1519 и ГОСТ 6806–73, с помощью устройства, состоящего из стойки с креплением и набора цилиндров различного диаметра. Для выполнения определения образец с испытываемым покрытием медленно гнется вокруг испытательных цилиндров, начиная с больших диаметров, на угол 180°. На одном из диаметров цилиндров покрытие либо трескается, либо рвется или отслаивается. В этом случае считают, что покрытие имеет эластичность предыдущего диаметра испытательного цилиндра прибора, на котором оно не разрушается. Отсчет ведется в радиусах изгиба в миллиметрах.

Важной характеристикой лакокрасочных покрытий является твердость. Этот показатель определяли в соответствии со стандартом ISO 1522 на маятниковом приборе. Сущность метода заключается в определении времени затухания (числа колебаний) маятника при соприкосновении его с лакокрасочным покрытием.

В связи с тем, что стальные конструкции и устройства эксплуатируются не только внутри помещений, но и во внешней, зачастую аг-

рессивно действующей на поверхность металла, среде, например, воде, представлялось целесообразным оценить защитные свойства формируемых покрытий из разработанных пленкообразующих имидосодержащих композиций при их эксплуатации в водной среде (водостойкость). Результаты исследований свойств лаковых покрытий продемонстрированы в таблице.

Кинетика отверждения покрытий определяли по изменению твердости покрытий и по содержанию золь- и гель-фракции в системе покрытия во времени путем экстрагирования образцов в аппарате Сокслета с использованием стандартной методики.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные, полученные при изучении кинетики отверждения покрытий, сформированных из немодифицированной смолы и из модифицированных композиций путем измерения их относительной твердости в процессе отверждения при температуре 130°C. Проведенные исследования по оценке золь-, гель-фракции в отвержденных образцах показали, что с введением ОАИФ в меламиналкидную смолу марки МЛ-0136 в количестве 0,1–1,0 мас. % содержание гель-фракции возрастает по сравнению с немодифицированным образцом, максимально увеличиваясь при содержании 1% модификатора до 99,81%.

Полученные данные свидетельствуют о том, что скорость отверждения немодифицированного лака МЛ-0136 значительно ниже, чем у образцов, модифицированных ОАИФ. Причем относительная твердость покрытия изменяется в ряду: МЛ-0136 < МЛ-0136 + 0,1% ОАИФ < МЛ-0136 + 0,5% ОАИФ < МЛ-0136 + 1% ОАИФ.

#### Физико-механические свойства лаковых покрытий

Наименование параметра	Состав пленкообразующей системы, мас. %					Немодифицированный лак МЛ-0136
	99,9 / 0,1	99,7 / 0,3	99,3 / 0,5	99,3 / 0,7	99,0 / 1,0	
Толщина покрытия, мкм	30	30	31	29	30	30
Водостойкость при выдержке в проточной воде при 20°C без видимых изменений, ч	605,0	630,0	680,0	697,0	850,0	240,0
Твердость по маятнику, отн. ед.	0,60	0,64	0,65	0,7	0,72	0,31
Прочность пленки покрытия при ударе, кгс · см	55	55	55	60	65	40
Эластичность при изгибе, мм	1	1	1	1	1	1
Адгезия пленки к металлической подложке, балл	0	0	0	0	0	1

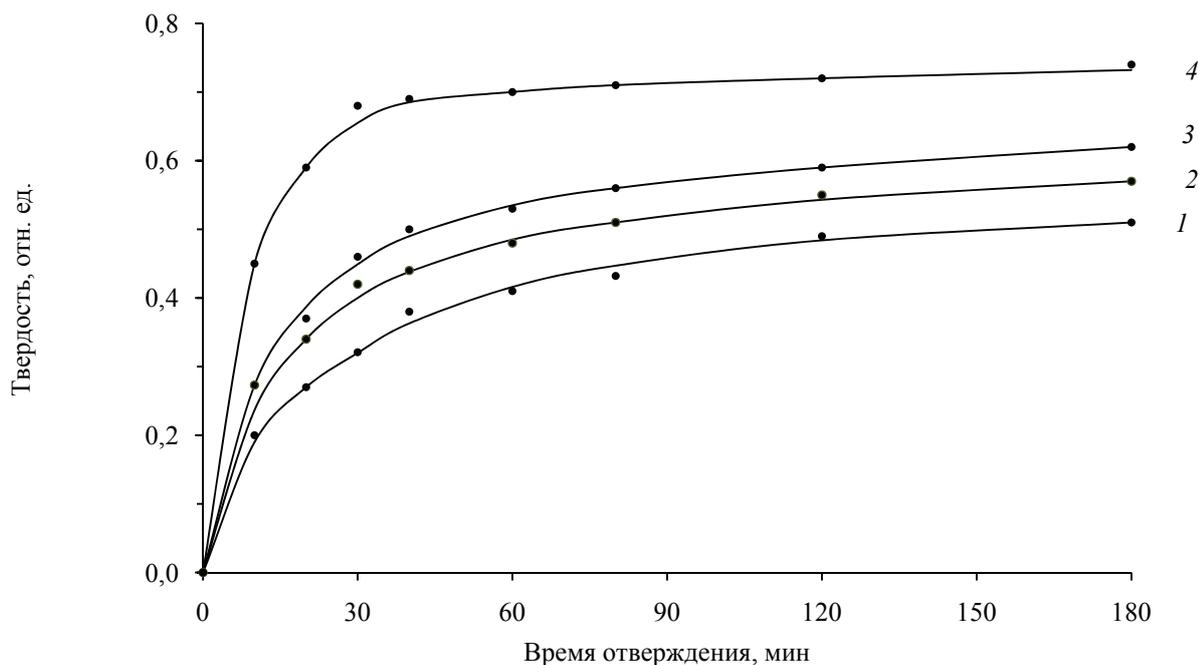


Рис. 2. Кинетика отверждения лака МЛ-0136:  
1 – без модификатора; 2 – ОАИФ (0,1 мас. %); 3 – ОАИФ (0,5 мас. %); 4 – ОАИФ (1 мас. %)

**Заключение.** Таким образом, покрытия на основе предлагаемой композиции по сравнению с немодифицированной смолой МЛ-0136 обладают большей твердостью, прочностью, адгезией при сохранении эластичности при изгибе, что обеспечивает их устойчивость к истиранию, царапанию. Водостойкость модифицированных композиций возрастает от

240,0 до 850,0 ч без видимых изменений покрытия. Полученные результаты свидетельствуют о том, что реакционноспособный полифункциональный модификатор меламиналкидной смолы ОАИФ участвует в реакциях отверждения покрытий, способствуя увеличению плотности полимерной сетки и степени отверждения покрытия.

### Литература

1. Получение алкидно-меламиновой эмали низкотемпературной сушки / В. В. Баенкевич [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. 1984. № 4. С. 3–4.
2. Глинский Ю. Д., Лоскутов Л. Г. Катализатор для отверждения эмалей: пат. 2051739 РФ, МПК6 В 01 J 31/02, С 008L 61/28. № 5036102104; заявл. 20.02.92; опубл. 10.01.96. Официальный бюл. 1996. № 1. С. 171.
3. Паушкин Я. М., Омаров О. Ю., Левашов В. И. О высокотемпературных превращениях ароматических диаминов в присутствии *n*-толуолсульфокислоты // Докл. АН БССР. 1972. Т. 16, № 2. С. 132–134.
4. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Казарян Н. А. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. М.: Химия, 1967. 192 с.
5. Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И., Жигалова К. А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 1980. С. 224.

### References

1. Baenkevich V. V., Dolmatov A. V., Novikov O. D. Preparation of alkyd-melamine enamel low temperature drying. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye*. [Coating materials and their application], 1984, no. 4, pp. 3–4 (in Russian).
2. Glinsky Yu. D., Loskutov L. G. *Katalizator dlya otverzheniya emaley* [The catalyst for the curing of enamels]. Patent RF, no. 5036102104, 1996.
3. Pauskin Ya. M., Omarov O. Yu., Levashov V. I. On conversions of high aromatic diamines in the presence of *p*-toluenesulfonic *Dokl. AN BSSR* [Reports of Academy of Sciences of Belorussian Soviet Socialist Republic], 1972, vol. 16, no. 2, pp. 132–134 (in Russian).
4. Kreshkov A. P., Bykov L. N., Kazaryan N. A. *Kislotno-osnovnoye titrovaniye v nevodnykh rastvorakh* [Acid-base titration in non-aqueous solutions]. Moscow, Khimiya Publ., 1967. 192 p.

5. Rosenfil'd I. L., Rubinshtein F. I., Zhigalova K. A. *Zashchita metallov ot korrozii lakokrasochnymi pokrytiyami* [Protection of metals against corrosion by paintworks]. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 224 p.

#### Информация об авторах

**Журавлева Мария Викторовна** – магистр технических наук, аспирант кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: masha\_zhur@mail.ru

**Прокопчук Николай Романович** – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

**Жарская Тамара Александровна** – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

**Грачек Валентина Ивановна** – главный научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь).

**Крутько Эльвира Тихоновна** – доктор технических наук, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ela\_krutko@mail.ru

#### Information about the authors

**Zhuravleva Mariya Victorovna** – M. Sc. Engineering, postgraduate student, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: masha\_zhur@mail.ru

**Prokopchuk Nikolay Romanovich** – corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. Chemistry, professor, Head of the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

**Zharskaya Tamara Aleksandrovna** – Ph. D. Engineering, associate professor, Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

**Grachek Valentina Ivanovna** – chief researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences (13, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

**Krut'ko El'vira Tikhonovna** – D. Sc. Engineering, professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ela\_krutko@mail.ru

Поступила 20.02.2015