

УДК 667.6

Студ. Д.В. Эсауленко

Науч. рук. ст. преп. А.И. Глоба

(кафедра полимерных композиционных материалов, БГТУ)

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ АЛКИДНЫХ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Для производства лакокрасочных материалов наибольшее распространение получили алкидные полимеры. Алкиды представляют собой сложные эфиры многоатомных спиртов с многоосновными кислотами или их ангидридами, модифицированные растительными маслами. К числу преимуществ этого вида лакокрасочных покрытий относится частичное использование для их производства возобновляемого природного сырья и возможность изготовления большого разнообразия композиций.

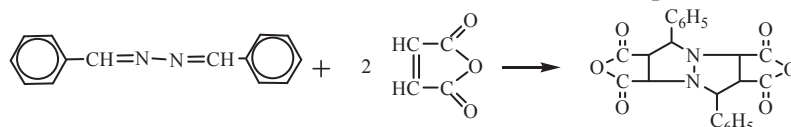
В зависимости от используемых многоатомных спиртов алкидные олигомеры классифицируют на глифталевые, пентафталевые, этрифталевые, ксифталевые. В качестве кислотных компонентов используются карбоновые кислоты, их ангидриды и хлорангидриды. В зависимости от типа растительного масла или жирной кислоты, входящих в состав алкидных олигомеров, последние подразделяются на высыхающие (льняное, тунговое и др.), полувысыхающие (подсолнечное, соевое и др.), невысыхающие (касторовое). В зависимости от содержания модификатора алкиды классифицируют на сверхтощие (до 34%), тощие (35–45%), средней жирности (46–55%) и жирные (50–70%) [1].

Алкидные олигомеры получают методом алкоголиза и значительно реже – жирнокислотным методом. Основной реакцией во всех случаях является полиэтерификация, проводимая с избыточным количеством многоатомного спирта. Возможны и другие методы, например, моноглицеридный метод, в котором на первой стадии осуществляется модификация масла. В этом методе глицерин (или другой полиол) и масло взаимодействуют в присутствии основного катализатора (гидроксида натрия, свинцового глета), образуя «моноглицерид», моноэфир жирной кислоты и глицерина. Менее распространенным методом является ацидолиз, когда масло реагирует сначала с полиосновной кислотой до взаимодействия с полиолом. Свойства алкидных олигомеров определяются природой мономеров, образующих полиэфирную цепь, природой и количеством модификатора. Варьирование свойств покрытий на основе модифицированных олигоэфиров достигается следующими способами: 1) введением различных сомономеров при синтезе смолы; 2) взаимодействием готовых

смола с модифицирующими веществами; 3) смешением смол с другими пленкообразователями [2–4]. В качестве модификаторов наибольшее распространение получили растительные масла, свободные монокарбоновые кислоты или их производные, различные алифатические и ароматические кислоты синтетического или природного происхождения и технические смеси изомерных кислот. Для модификации алкидов нашли применение также димерные жирные кислоты высыхающих и полувсыхающих масел. Их применение позволяет экономить до 15 % фталевого ангидрида и получать алкиды с высокой скоростью отверждения в естественных условиях и при повышенной температуре. Образованные при этом покрытия отличаются высокой эластичностью, глянецом и водостойкостью.

Модификация алкидов стиролом может осуществляться двумя путями: сополимеризацией со стиролом одного из исходных компонентов перед проведением синтеза алкида или сополимеризацией со стиролом готового алкида. Во втором случае модификация включает свободнорадикальную цепную полимеризацию мономера в присутствии алкида в условиях, способствующих прививке к ненасыщенным жирнокислотным остаткам алкида. Модификация виниловыми мономерами используется для повышения скорости высыхания, увеличения твердости, улучшения цвета, водо- и щелочестойкости. Однако при этом понижается способность к сохранению блеска и устойчивость к растворителям. Модификация алкидов путем взаимодействия готовых смол с модифицирующими веществами может осуществляться, при введении в состав алкидного олигомера формальдегида, что приводит к уменьшению функциональности многоатомного спирта. Молекула формальдегида связывает две гидроксильные группы молекулы многоатомного спирта с образованием циклических или внутренних формалей. Протеканию этой реакции способствуют ангидриды кислот, которые быстро удаляют выделяющуюся в процессе реакции воду. Модифицированные формальдегидом алкиды быстрее высыхают, имеют лучший цвет и повышенную стойкость к воздействию щелочей.

Целью работы является синтез алкидных олигомеров с различной структурой за счет качественного и количественного варьирования мономеров. Был получен диангидрида 4,8-дифенил-1,5-диазабисцикло-/3,3,0/-октан-2,3,6,7-тетракарбоновой кислоты, использованный в последующем в качестве сомономера для синтеза алкидного олигомера. Синтез осуществляли по реакции двойного 1,3-диполярного циклоприсоединения малеинового ангидрида к бензальзину.



Получали диангидрид с температурой плавления 240–242 °С (выход 70 %.) На основе полученного диангидрида осуществляли синтез алкидной смолы по двухстадийной схеме. На первой стадии проводили переэтерификацию рафинированного льняного масла и полифункциональных спиртов – глицерина и пентаэритрита. В качестве катализатора использовали PbO (0,1 мас.%). Реакцию проводили в токе азота при 250°С в течение 30–40 минут до полной переэтерификации льняного масла. За ходом реакции переэтерификации следили путем контроля растворимости реакционной смеси в этиловом спирте. Реакция считается законченной, когда отобранная проба полностью растворима в этиловом спирте (объемное соотношение продукта реакции и этилового спирта 1:10). На второй стадии проводили поликонденсацию фталиевого ангидрида и синтезированного диангидрида со смесью глицеридов, образовавшихся на первой стадии при 215°С в течение 2,5 ч. Количество диангидрида 4,8-дифенил-1,5-диазабицикло-/3,3,0/-октан-2,3,6,7-тетракарбоновой кислоты варьировали в пределах 1–15 масс.% от общей загрузки кислотного компонента. Получали смолу с кислотным числом 20–40 мг КОН/г.

Таким образом, получение модифицированных алкидных пленкообразователей за счет варьирования структуры полимера (использования различных мономеров, подбора условий синтеза, применения мономерных и олигомерных модификаторов готовых смол) является основной задачей химиков-синтетиков с целью создания алкидных лакокрасочных материалов нового поколения с уникальным комплексом свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прокопчук, Н.Р. Химия и технология пленкообразующих веществ: учебное пособие для студентов вузов / Н.Р. Прокопчук, Э.Т. Крутько. – Минск: БГТУ, 2004. – 423 с.
2. Способ получения алкидных смол: пат. 2385332 Россия, МПК С08G63/49/ Р.Г. Сабиров, Л.А. Тарасюк, А.А. Мухаметзянова, Н. С. Антипанова, Р.М. Багаева, З.М. Гарипова, И.В. Садыков – заявл. 24.04.2008; опубл. 27.03.2010.
3. Способ получения алкидно-силоксановой смолы: пат. 2264417 Россия, МПК С08G63/91/ Л.А. Добровинский, И.В. Руцкий, А.И. Челулаев, Г.Д. Абалова – заявл. 07.09.2004; опубл. 20.11.2005.

4. Способ получения алкидных олигомеров и алкидный лак, содержащий алкидный олигомер: пат. 2285705 Россия, МПК C08J11/04/ Г.М. Цейтлин, Е.Е. Казакова, И.В. Казеннов, А.Н. Утробин, Ю.П. Кобзев, М.В. Клубникин – заявл. 09.06.2005; опубл. 20.10.2006.

УДК 667.6

магистрант А.Н. Потапчик
Науч. рук. доц. А.Л. Егорова
(кафедра полимерных композиционных материалов, БГТУ)

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА АМИННОГО ОТВЕРДИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПОД ЭПОКСИДНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

В работе исследовано влияние количества аминного отвердителя на скорость коррозионных процессов под эпоксидными покрытиями. В качестве эпоксидной смолы использовали продукт реакции эпихлоргидрина и бисфенола А с содержанием эпоксидных групп 2328 ммоль/кг. В качестве аминного отвердителя применяли полиэтиленполиамин с аминным числом 18870 ммоль/кг. Отвердитель вводили в соотношениях смола:отвердитель 100:10,34 (вариант А) и 100:8,46 (вариант Б), что соответствует 10% избытку и 10% недостатку по отношению к стехиометрическому количеству соответственно.

Полученные композиции наносили на стальные пластинки из стали марок 08 кп размером 70×150×0,8 мм аппликатором. Контроль толщин покрытий после высыхания осуществляли с помощью электромагнитного толщиномера. Испытаниям подвергали покрытия с толщиной в диапазоне 50±5 мкм.

Протекание коррозионных процессов оценивали по изменению величин ёмкости и сопротивления покрытий. Сущность метода заключается в измерении ёмкости и сопротивления окрашенных пластинок при различных частотах переменного тока (100, 500, 1000, 10000 и 20000 Гц) [1]. Область испытания покрытий ограничивали полипропиленовыми цилиндрами с внутренним диаметром 3 см и высотой 6 см, внутрь которых заливали 3% раствор хлорида натрия.

Характер изменения зависимостей ёмкости и сопротивления от частоты тока при воздействии раствора хлорида натрия служит критерием защитных свойств покрытий [2]. Для непигментированных покрытий защитное действие обусловлено созданием барьера для диффузии электролита к металлу через покрытие и увеличению препятствий для обмена ионов на границе металл-электролит.

Если емкость покрытия не зависит от частоты тока, а сопротивление обратно пропорционально ей, то покрытие защищает