УДК 691.57

А. И. Глоба, аспирант (БГТУ); Э. Т. Крутько, профессор (БГТУ)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ КОМПОЗИТОВ ОЛИГОМЕЛАМИНАЛКИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАСТВОРИМЫМ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ ПОЛИМАЛЕИМИДАМИНОМ

Осуществлен синтез линейного растворимого в полярных апротонных растворителях полималеимидамина путем взаимодействия *бис*-малеинимида с ароматическим диамином по реакции нуклеофильного полиприсоединения. Изучена возможность получения пленкообразующих меламиноалкидных композитов для создания покрытий с улучшенными свойствами на основе промышленно производимого лака МЛ-0136 путем его модифицирования имидосодержащим олигомером. Установлено, что введение данного модификатора в меламиноалкидный лак позволяет повысить адгезию модифицированных покрытий к металлическим поверхностям, увеличить их твердость на 20–60% и ударную прочность более, чем в полтора раза при уменьшении температуры отверждения со 130 до 100°С.

Linear soluble in polar aprotonic solvents polymaleimideamine was synthesis by interaction of bis-maleineimide with aromatic diamine by the reaction of nucleophylic addition polymerization. It was investigated the opportunity of reception film-forming melaminealkyd composites for creation of coverings with the improved properties on the basis of industrially made lacquer of МЛ-0136 by its modifying imidecontaining oligomer. It was established that introduction of the given modifier in melaminealkyd lacquer allows to increase adhesion of the modified coverings to metal surfaces, to increase their hardness for 20–60% and shock durability more than in one and a half time at reduction of curing temperature from 130 up to 100°С.

Введение. Как известно, лаковые пленки, получаемые из меламиноформальдегидных олигомеров, имеют сравнительно высокую хрупкость и низкую адгезию к различным субстратам. Для устранения этих недостатков меламиноформальдегидные олигомеры совмещают с модифицированными полиэфирами, карбамидоформальдегидными, эпоксидными олигомерами и другими пленкообразующими полимерами. Такой прием позволяет существенно улучшить эксплуатационные свойства покрытий, формируемых на их основе, получать при 80–110°С твердые блестящие пленки, стойкие к действию влаги, концентрированных кислот и разбавленных щелочей и выдерживающие без заметного изменения свойств нагревание до 250–260°С [1]. Такие олигомерные композиции в настоящее время широко используются в лакокрасочной промышленности.

Однако возможности совершенствования свойств промышленных олигомерных лакокрасочных материалов путем их химического модифицирования еще не исчерпаны. Например, в [2] показано, что путем модифицирования эпоксидного пленкообразующего полиамидокислотой на основе пиромеллитового диангидрида и диаминодифенилоксида получены лакокрасочные покрытия с повышенными защитными свойствами. Установлено также, что использование таких низкомолекулярных соединений, как неорганические и органические кислоты, в частности малеиновый ангидрид [3], помимо улучшения эксплуатационных характеристик покрытий позволяет снизить температуру их отверждения.

Цель данной работы – изучить возможность получения пленкообразующих меламиноалкидных композитов для создания покрытий с улучшенными свойствами на основе промышленно производимого лака МЛ-0136 (ОАО «Лакокраска», г. Лида) путем его модифицирования имидосодержащим олигомером.

Основная часть. В качестве модифицирующего компонента нами использован растворимый в полярных апротонных растворителях полималеимидамин.

Синтез линейного полималеимидамина осуществляли взаимодействием *бис*-малеинимида с ароматическим диамином по реакции нуклеофильного полиприсоединения аминогруппы диамина к активной двойной связи имидного цикла *бис*-малеинимида (схема 1). Макромолекулярная цепочка растет за счет имеющихся концевых аминогрупп и активной двойной связи имидных циклов.

Реакцию проводили в растворе *м*-крезола взаимодействием N,N'-метилен-*п*-фенилен-*бис*-малеинимида с *м*-фенилендиамином при температуре 100–110°С в течение 24 ч. В качестве катализатора полиприсоединения ароматического диамина к *бис*-малеинимиду использовали уксусную кислоту. Полимеры выделяли из реакционной среды, экстрагировали этиловым спиртом в аппарате Сокслета в течение 8 ч и сушили в вакууме при 50°С до постоянной массы.

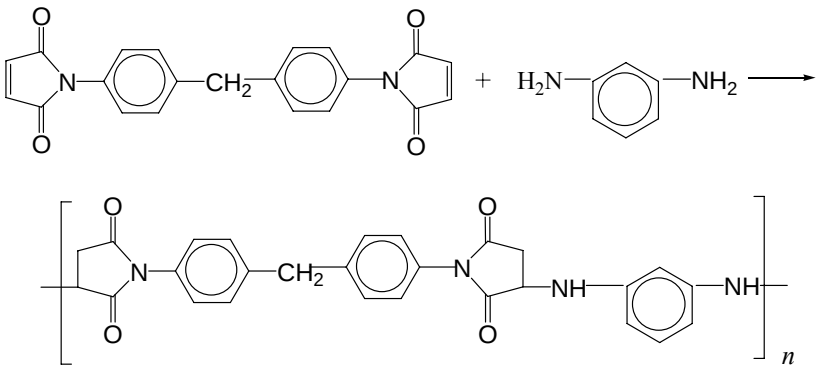

Схема 1

Характеристическая вязкость раствора полученного олигомера при 20°С составляла 0,26 дл/г. Данный полималеимидамин хорошо растворим в полярных апротонных растворителях – диметилформамиде, диметилсульфоксиде, диметилацетамиде, N-метилпирролидоне, образуя на стеклянных подложках после удаления растворителя из раствора полимера прозрачные, достаточно эластичные и прочные пленки.

Особенностью химического строения данного полималеимидамина является то, что концевыми группами в нем являются реакционноспособные малеинимидные группы, а его молекула имеет объемную пространственную структуру.

Непредельные связи в малеимидных циклах полималеимидамина способны при соответствующих условиях реагировать с реакционноспособными фрагментами модифицируемого пленкообразователя с образованием пространственной сшитой структуры. Линейное строение олигомерной молекулы обусловливает его растворимость в полярных апротонных растворителях. Наличие малеимидных циклов обеспечивает 5%-ную потерю массы полималеимидамина при 320°С.

Поскольку модификатор должен быть совместим с пленкообразователем и растворителем, входящими в состав лакокрасочного материала, быть способным реагировать с пленкообразователем при отверждении, указанные свойства полималеимидамина позволяют ожидать при его использовании для модифицирования меламиноалкидного олигомера повышения тепло- и термостойкости, ударной прочности покрытий, улучшения их адгезии к различным субстратам. Кроме того, привлекательным является и доступность исходных реагентов для синтеза данного олигомера и сравнительная его простота.

В качестве основного компонента модифицированных композиций использовали меламиноалкидную смолу МЛ-0136 (ТУ 6-10-1392-78), которая представляет собой раствор глицеринового полиэфира фталевой кислоты, модифицированного касторовым маслом, с добавлением меламиноформальдегидной смолы К421-02 в летучих органических растворителях.

Для сравнения в качестве модификатора использовали малеиновый ангидрид, который имеет похожее химическое строение, в частности, ненасыщенный пятичленный цикл, и, как показали ранее проведенные исследования, обеспечивает улучшение защитных, декоративных и других свойств отвержденных покрытий [3].

Растворы модификаторов в количестве 0,5; 1; 2; 3 и 5 мас. % (в пересчете на сухое вещество) вводили в меламиноалкидную смолу, перемешивали до образования гомогенных композиций. Покрытия толщиной 20–30 мкм получали с помощью фильеры или методом полива на металлических и стеклянных подложках.

Твердость покрытий определяли с помощью маятникового прибора ТМЛ по ГОСТ 5233 (ISO 1522). Эластичность пленки при изгибе производили с помощью прибора, состоящего из стойки и набора цилиндров различного диаметра по ГОСТ 6806-73, ISO 1519. Метод определения прочности пленок при ударе осуществлялся с помощью прибора «Удар-Тестер» У-1А в соответствии со стандартом ISO 6272 или по ГОСТ 4765-73. Адгезию покрытий определяли методом решетчатого надреза по шестибалльной шкале в соответствии с ГОСТ 15140. Степень отверждения покрытий изучали по изменению его относительной твердости.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) выполняли на приборе TGA/DSC-1 Mettler Toledo (Швейцария) в динамических условиях на воздухе в интервале температур 20–1000°С при скорости нагрева 10°С/мин.

Преимуществом данного соединения по сравнению с малеиновым ангидридом можно считать также, что малеиновый ангидрид, гидролизующийся в условиях отверждения лака до малеиновой кислоты, частично остается в покрытии и, являясь гидрофильным соединением, снижает влагостойкость покрытий и их адгезию к субстрату.

Меламиноалкидные смолы отверждаются с образованием трехмерной сетки в результате

взаимодействия реакционноспособных метилольных, алкоксиметилольных и аминогрупп меламиноформальдегидного олигомера (МФО) и гидроксильных и карбоксильных групп алкидного олигомера, входящих в состав пленкообразователя [4].

При отверждении происходит процесс гомополиконденсации в результате взаимодействия реакционноспособных групп меламиноформальдегидного олигомера с образованием метиленовых мостиков и простых эфирных групп. Наряду с этим происходят и процессы гетерополиконденсации за счет взаимодействия групп МФО $HOCH_2$– и $ROCH_2$– с гидроксильными и карбоксильными группами алкидного олигомера с образованием простых и сложных эфирных связей [5].

Известно, что стандартное время отверждения лака типа МЛ-0136 при температуре 130°С составляет 35 мин. При таком режиме отверждения относительная твердость покрытия составляет 0,31 отн. ед.

На рис. 1 представлены результаты изучения зависимости относительной твердости покрытий, отвержденных при температуре 100 и 130°С, от содержания модифицирующих добавок. Из рис. 1 видно, что с увеличением содержания как малеинового ангидрида, так и полималеинимидамина относительная твердость покрытий при каждом из режимов отверждения увеличивается.

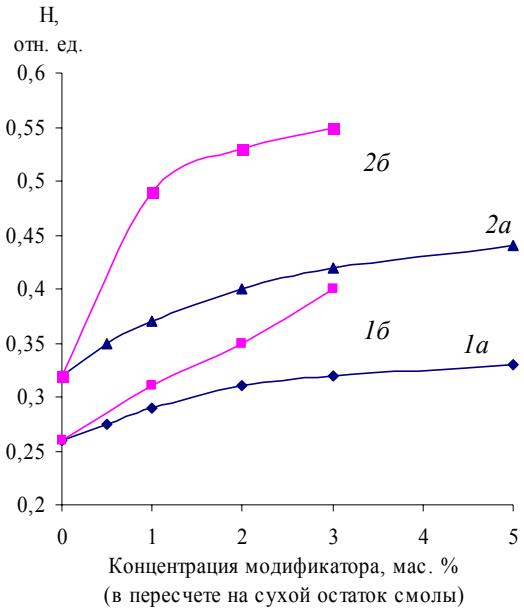

Рис. 1. Зависимость относительной твердости (Н) покрытий от концентрации модификатора при следующих режимах отверждения: *1* – при 100°С/60 мин; *2* – при 130°С/ 30 мин; *а* – МЛ-0136 + ПМИА (3 мас. %); *б* – МЛ-0136 + МА (3 мас. %)

По-видимому, это можно объяснить тем, что непредельная связь малеинового ангидрида и непредельная связь в малеинимидных концевых группах ПМИА, являясь электронодефицитной благодаря соседству с карбонильными группами, может легко раскрываться при повышенной температуре, взаимодействуя с группами –NH и $–NH_2$ меламиноформальдегидного олигомера с образованием пространственной полимерной структуры [6]. Однако относительная твердость покрытий, содержащих в качестве модификатора малеиновый ангидрид, выше, чем у образцов, модифицированных ПМИА при одинаковом их содержании. Это связано с тем, что относительное содержание непредельных связей у малеинового ангидрида значительно выше, чем у полималеимидамина.

Изложенные выше предположения подтверждают и экспериментальные данные, полученные при изучении кинетики отверждения покрытий, сформированных из немодифицированной и модифицированной МЛ-смолы путем измерения относительной их твердости в процессе отверждения при температуре 100 и 130°С (рис. 2).

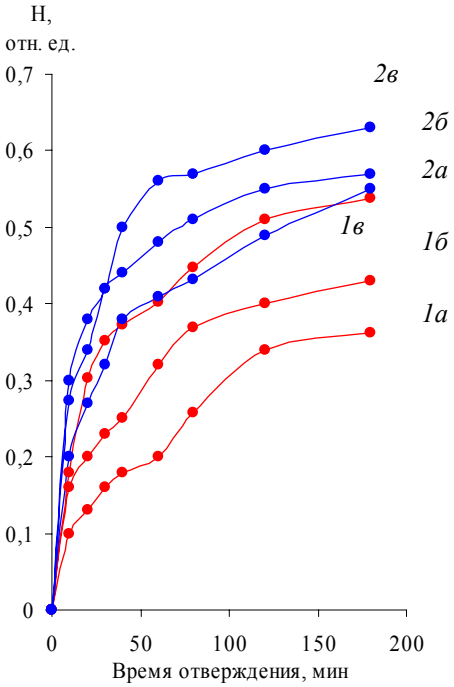

Рис. 2. Кинетика отверждения композиций на основе лака МЛ-0136 при различной температуре: *1* – при 100°С; *2* – при 130°С; *а* – смола МЛ-0136 без модификатора; *б* – с полималеимидамином (3%); *в* – с малеиновым ангидридом (3%)

Как видно из рис. 2, как при 100°С, так и при 130°С твердость покрытий для модифицированных образцов, содержащих 3 мас. % каждого из модификаторов, при одинаковом

времени отверждения выше по сравнению с немодифицированными. Полученные данные свидетельствуют о том, что скорость отверждения немодифицированного лака МЛ-0136 значительно ниже, чем у образцов, модифицированных как малеиновым ангидридом, так и полималеимидамином. Причем при каждом режиме отверждения наблюдаются схожие зависимости относительной твердости покрытия от продолжительности прогрева, которая возрастает в ряду: МЛ-0136 < МЛ-0136 + + ПМИА< МЛ-0136 + МА.

Результаты измерений свойств образцов немодифицированного, модифицированного полималеимидамином и малеиновым ангидридом меламиноалкидного лака МЛ-0136, отвержденных при 100°С в течение 60 мин, приведены в таблице.

Как видно из таблицы, относительная твердость всех образцов покрытий из МЛ-лака, модифицированного полималеимидамином, отвержденных при тех же условиях, повышает эту характеристику для покрытий из немодифицированного лака с 0,31 до 0,50 отн. ед., хотя и несколько уступает ему при использовании малеинового ангидрида в качестве модификатора. Это можно объяснить тем, что полималеинимидамин представляет собой олигомер, имеющий на концах своих молекул реакционноспособные первичные аминогруппы и активированные сопряжением с имидным циклом двойные углерод-углеродные связи, которые могут вступать во взаимодействие с группами NH– и NH_2– меламиноформальдегидного олигомера, а также реагировать по непредельным сопряженным связям остатков жирных кислот в алкидной составляющей лака [6]. Кроме того, при окончательном отверждении в композиционных материалах в реакции могут участвовать не только концевые аминогруппы полималеинимидаминного олигомера, но и вторичные аминогруппы, находящиеся в олигомерной цепи, что приводит к образованию густосетчатого полимера [7].

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что прочность покрытия из модифицированного олигомалеимидамином лака при ударе возрастает от 40 до 65 кгс · см, его адгезия к стали и эластичность несомненно лучше, чем для немодифицированных и модифицированных малеиновым ангидридом образцов. Это, вероятно, можно объяснить тем, что пространственная структура модифицированного отвержденного покрытия благодаря модификатору, содержащему шарнирные $–CH_2–$ и *м*-фениленовые связи, становится более гибкой и эластичной.

Проведенное дериватографическое исследование показало, что термостойкость покрытий на основе модифицированного полималеимидамином меламиноалкидного лака увеличивается на 5–10°С за счет наличия имидных циклов в молекуле олигомера.

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показали, что применение полималеинимидамина, полученного по реакции нуклеофильного полиприсоединения диамина к *бис*-малеинимиду, в качестве модификатора меламиноалкидного лака позволяет повысить адгезию модифицированных покрытий к металлическим поверхностям, увеличить их твердость на 20–60% и ударную прочность более чем в полтора раза при уменьшении температуры отверждения со 130 до 100°С.

Свойства покрытий в зависимости от количества введенного полималеимидамина и малеинового ангидрида, отвержденных при 100°С в течение 60 мин

Состав композиции	Твердость пленки, отн. ед.	Прочность при ударе, кгс · см, не менее	Адгезия к стали, балл	Эластичность, мм
МЛ-0136	0,31	40	1	1
МЛ-0136 + 0,5% ПМИА	0,38	50	1	1
МЛ-0136 + 1% ПМИА	0,40	55	1	1
МЛ-0136 + 2% ПМИА	0,45	60	1	1
МЛ-0136 + 3% ПМИА	0,48	60	0	1
МЛ-0136 + 5% ПМИА	0,50	65	0	1
МЛ-0136 + 1% МА	0,50	40	1	1
МЛ-0136 + 2% МА	0,56	40	2	2
МЛ-0136 + 3% МА	0,55	45	2	2

Литература

1. Мюллер, Б. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур / Б. Мюллер, У. Пот. – М.: Пейнт-Медиа, 2007. – 564 с.

2. Химическая модификация эпоксидного олигомера форполимером полиимида / А. В. Николайчик [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2004. – Т. 9. – № 4. – С. 44–49.

3. Миронова, Г. А. Интенсификация отверждения карбамидо- и меламиноалкидных лакокрасочных материалов / Г. А. Миронова, Ф. И. Ильдарханова, В. Н. Ратников // ЛКМ и их применение. – 2002. – № 6. – С. 8–11.

4. Сорокин, М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ: учеб. для вузов / М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шоде, З. А. Кочнова. – М.: Химия, 1981. – 448 с.

5. Соломон, Д. Г. Химия органических пленкообразователей / Д. Г. Соломон. – М.: Химия, 1971. – 320 с.

6. Полиимиды. Синтез, свойства, применение. / Э. Т. Крутько [и др.]; под общ. ред. Э. Т. Крутько. – Минск, 2002. – 303 с.

7. Ишков, А. В. Влияние природы нестехиометрических карбидов титана на отверждение полиаминимидного связующего / А. В. Ишков, А. М. Сагалаков // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 2005. – Т. 47, № 6. – С. 1046–1050.

Поступила 26.03.2010