

УДК 667.613

Л. А. Оносова, доцент (Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева);
О. В. Куис, ассистент (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ УРАЛКИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

В статье исследованы процессы пленкообразования и свойства уралкидных покрытий, полученных с использованием уралкидных олигомеров различного строения. Уралкидные олигомеры представляют собой гидроксилсодержащий сложный олигоэфир, модифицированный диизоцианатами (2,4-толуилендиизоцианат, изомерная смесь 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианатов в соотношении 80 : 20 и гексаметилендиизоцианат). На основании измерений поверхностной твердости и объемной микротвердости покрытий показано, что процесс отверждения уралкидных олигомеров протекает неравномерно по объему пленки и зависит от ее толщины. Спектроскопическими методами была определена остаточная ненасыщенность полимерной пленки. Эти данные подтвердили механизм послойного развития процесса формирования покрытий и показали, что значительная часть двойных связей жирнокислотных остатков растительных масел остается неизрасходованной.

The article presents the results of the research of uralkyd coatings film-formation and properties. These coatings were obtained from uralkyd oligomers of different structure. The uralkyd oligomers used were hydroxyl-containing esters modified by the diisocyanates (such as 2,4-toluylenediisocyanate, isomeric mixture of 2,4- and 2,6-toluylenediisocyanates in the ratio of 80 : 20, and hexamethylenediisocyanate). The measuring of the surface hardness and solid microhardness of coatings has shown, that uralkyd oligomers condensation process runs irregularly in the film volume, and it also depends on film thickness. The spectroscopic method has been used for the determination of residual unsaturation. The data obtained has proved the mechanism of layer-by-layer film formation process. It has been shown that the most of double bonds of vegetable oils fatty acids residues is not consumed.

Введение. Значение полиуретановых пленкообразователей для лакокрасочных материалов постоянно возрастает благодаря комплексу ценных свойств. Рост популярности полиуретановых лакокрасочных материалов вполне объясним, т. к. покрытия на их основе отличаются исключительно высоким качеством: атмосферо-, водо-, хим-, абразиво-, морозо- и термостойкостью. Полиуретаны обладают превосходной адгезией к различным подложкам, включая металл, древесину, пластмассу, бетон, а также имеют отличный внешний вид. Наряду с уникальными эксплуатационными свойствами полиуретаны имеют еще одно неоспоримое достоинство: на их основе несложно изготовить экологически благоприятные лакокрасочные материалы, полностью удовлетворяющие современным санитарным нормам [1, 2].

Особое место среди полиуретановых систем занимают уралкидные композиционные материалы, представляющие собой модифицированные изоцианатами алкидные олигомеры. Уралкидные лакокрасочные материалы являются наиболее дешевыми и доступными среди полиуретановых систем различного типа. Технологичность при использовании, хорошая растворимость в углеводородных растворителях, высокие декоративные свойства делают их незаменимыми для защитно-декоративной отделки древесины [3, 4].

Вместе с тем ассортимент уралкидных материалов весьма ограничен и практически отсутствуют данные о процессах формирования качественных лакокрасочных покрытий на их основе.

Основная часть. В данной работе исследовали процессы пленкообразования уралкидных олигомеров при различных толщинах покрытий, а также изучали свойства покрытий на их основе. Уралкидные олигомеры представляют собой гидроксилсодержащий сложный олигоэфир (на основе соевого масла, пентаэритрита и фталевого ангидрида), модифицированный тремя различными типами диизоцианатов (ароматическими и алифатическим). Состав уралкидных олигомеров и их характеристики представлены в табл. 1.

Отверждение покрытий проводили на воздухе при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в присутствии свинцово-марганцево-кобальтового сиккатива. Толщина лаковых пленок составляла ($\pm 5\%$) 20,30 и 60 мкм. Процесс пленкообразования контролировался по изменению поверхностной твердости покрытия на маятниковом приборе ТМЛ-3 (по ГОСТ 5233-67) и объемной микротвердости на приборе ПМТ-3. Микротвердость оценивали по величине отпечатка при давлении недеформирующегося индикатора (алмазной призмы) в объем лакокрасочного покрытия. Полученные данные приведены на рис. 1–2. Для сравнения на рисунках приведены данные по процессам отверждения пентафталевого алкидного лака ПФ-060 при тех же толщинах покрытий.

Таблица 1

Состав и характеристики уралкидных олигомеров

Номер композиции	Состав уралкидных олигомеров		Кислотное число, мг КОН/г	Йодное число по методу Гюбля, г I ₂ / 100 г	Содержание основного вещества, %	Условная вязкость (по ВЗ-4), с	Молекулярная масса
	Основной компонент	Модификатор					
1	Пентафталевый олигоэфир	2,4-Толуилендиизоцианат	5	45	50	150	5500
2	Пентафталевый олигоэфир	Изомерная смесь 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианата в соотношении 80 / 20	5	47	50	160	8800
3	Пентафталевый олигоэфир	Гексаметилендиизоцианат	5	45	50	150	4700

Как видно из рис. 1, поверхностная твердость покрытий на основе уралкидного олигомера № 1 при толщине пленки 20 мкм значительно возрастает в первые сутки и составляет ~ 0,50 усл. ед., затем в течение 7–8 сут она достигает величины ~ 0,68 усл. ед. и далее практически не изменяется. У покрытий толщиной 30 и 60 мкм нарастание поверхностной твердости происходит в течение 10–11 сут и составляет 0,6 и 0,48 усл. ед. соответственно.

Измерение объемной микротвердости покрытий, полученных в вышеуказанных условиях, показало (рис. 2), что при толщине пленки 20 мкм через 7 сут величина микротвердости покрытия составляет 135 МПа, а через 40 сут она увеличивается до 167 МПа и далее практически не изменяется. При увеличении толщины пленки до 30 мкм объемная микротвердость несколько снижается и через 40 сут составляет 130 МПа против 167 МПа при тол-

щине пленки 20 мкм. Особенно значительное снижение объемной микротвердости ($\approx 1,5$ раза) наблюдается при толщине 60 мкм и составляет 105 МПа через 40 сут.

Аналогичные зависимости изменения поверхностной твердости и объемной микротвердости во времени наблюдаются и для покрытий на основе уралкидных олигомеров № 2 и № 3.

Для композиции № 3 значения поверхностной твердости значительно ниже, чем для композиций № 1 и № 2, т. к. в структуру уралкидного олигомера ввели алифатическое элементарное звено $-\text{CH}_2-$.

Следовательно, формирование покрытий на основе уралкидных олигомеров в присутствии сиккатива не заканчивается в течение 7 сут, а продолжается минимум 40 сут, в то время как у алкидных олигомеров (лак ПФ-060) этот процесс во времени сильно отстает (рис. 1–2).

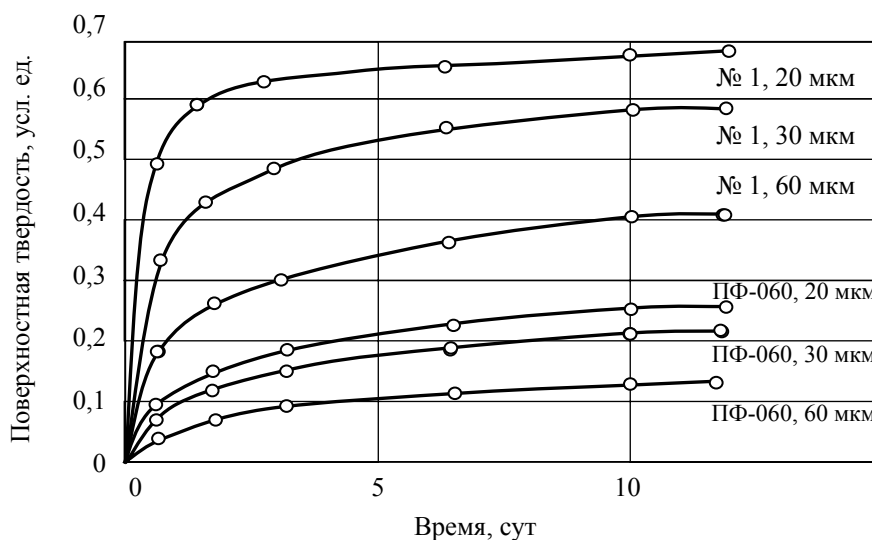


Рис. 1. Изменение поверхностной твердости покрытий на основе композиции № 1

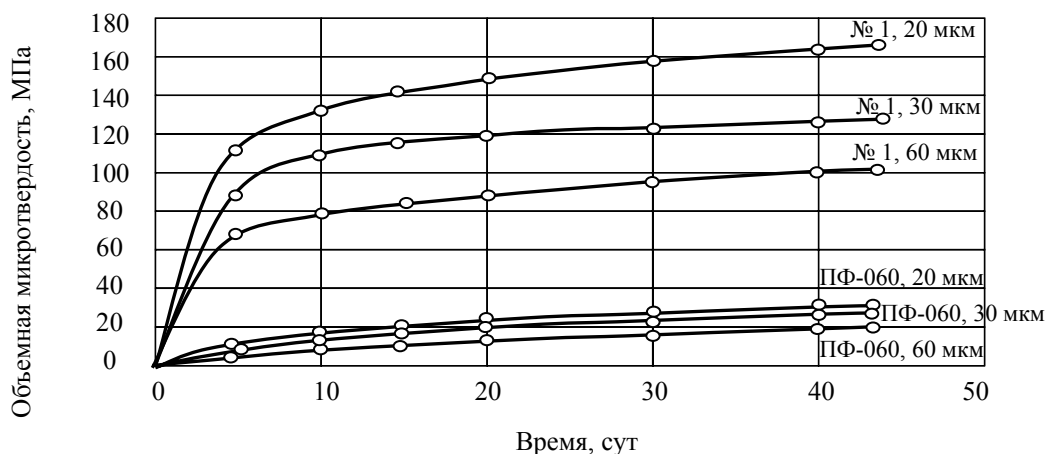
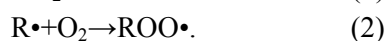
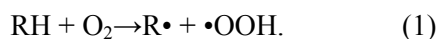


Рис. 2. Изменение объемной микротвердости покрытий на основе композиции № 1

Причем у всех исследованных композиций нарастание объемной микротвердости и достижение ее постоянной величины происходит значительно медленнее, чем увеличение поверхностной твердости, что обусловлено неравномерностью протекания процессов отверждения по объему пленки в зависимости от ее толщины. Такой характер зависимости связан с особенностями структурирования уралкидных олигомеров [5].

Пленкообразование уралкидных олигомеров, как и алкидных, является процессом окислительной полимеризации, которая происходит в тонких слоях пленки (20–60 мкм), что накладывает свои особенности на ее протекание [5].

Начальный период времени в жидкой пленке характеризуется быстрым поглощением кислорода. В это время протекают преимущественно реакции молекулярного кислорода с α -метиленовыми группами жирнокислотных остатков триглицеридов масел (в данном случае соевого масла, содержащего триглицериды линолевой и олеиновой кислот), в результате которых происходит изомеризация двойных связей, образование и распад гидропероксидов:



Продуктом (2) вновь является радикал $ROO\cdot$. Он вступает в последующую реакцию, при которой отщепляется атом водорода от другой α -метиленовой группы, в результате чего образуется гидропероксид и радикал, идентичный исходному:



Образовавшийся гидропероксид неустойчив и разлагается с образованием радикалов, инициирующих цепь:



Поскольку в ходе реакций происходит накопление свободных радикалов ($R\cdot$; $RO\cdot$; $ROO\cdot$), процесс представляет собой разветвленную цепную реакцию, происходящую в объеме пленки. Этим и объясняется нарастание объемной микротвердости покрытия в течение длительного времени (до 40 сут), в то время как изменение поверхностной твердости заканчивается за 7–8 сут.

Однако структура трехмерного покрытия, образующегося при пленкообразовании, неоднородна по толщине, что обусловлено разными условиями формирования пленки в различных слоях. Так как окислительная полимеризация развивается в условиях диффузии кислорода в среду с непрерывно меняющейся вязкостью, возникающий при этом градиент концентрации кислорода по толщине пленки вызывает послойное различие в течение процесса [6].

На начальных стадиях процесса чрезвычайно развита поверхность контакта пленки с кислородом воздуха, что обеспечивает протекание окисления в кинетическом режиме, когда скорость диффузии кислорода больше скорости расходования его в пленке. При этом образуются в основном поперечные связи типа $-C-O-C-$ и $-C-O-O-C-$. Относительная доля различных реакций определяется содержанием кислорода в системе. В период гелеобразования в пленке происходит увеличение вязкости системы, диффузия кислорода в пленку затрудняется, поэтому в ходе процесса пленкообразования в слоях, удаленных от поверхности, происходит постепенное обогащение трехмерного продукта структурными фрагментами, в которых молекулы связаны посредством связей $-C-C-$.

Таким образом, верхние (наружные) слои обогащены сетчатым полимером, в котором

преобладают межмолекулярные связи $-C-O-O-C-$ и $-C-O-C-$, а внутренние слои полимером с межмолекулярными связями $-C-C-$. Причем с увеличением толщины формирующейся пленки доля полимеров с межмолекулярными связями $-C-C-$ возрастает из-за затруднения диффузии кислорода внутрь толстой пленки.

Для оценки процесса формирования покрытия на основе уралкидных олигомеров по толщине пленки нами был использован спектроскопический метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) верхнего и нижнего слоев полимерной пленки и оценено содержание двойных связей в этих слоях. Остаточную ненасыщенность отвержденной уралкидной пленки определяли по полосе поглощения двойных связей жирнокислотных остатков ($CN=CH$) при 978 см^{-1} . Содержание связей $-C-C-$ определяли по полосе поглощения 1000 см^{-1} . Накопление в верхнем и нижнем слоях отвержденного покрытия связей $-C-O-O-C-$, оценивали по полосам поглощения 815 см^{-1} и 878 см^{-1} . В качестве внутреннего стандарта использовали значение оптической плотности полосы поглощения ароматического кольца эфира фталевой кислоты при 745 см^{-1} [7, 8]. Величины соотношений D_{978} / D_{745} , D_{1000} / D_{745} , D_{878} / D_{745} , D_{815} / D_{745} использовали как количественную характеристику остаточной ненасыщенности содержания связей $-C-C-$ и $-C-O-O-C-$ соответственно (табл. 2). Увеличение этих соотношений характеризует процесс накопления соответствующих групп в уралкидном покрытии.

Как видно из табл. 2, степень ненасыщенности повышается с 1,55 до 1,94 в ниж-

них слоях пленки при увеличении толщины покрытия. Эти данные свидетельствуют о том, что значительная часть двойных связей жирнокислотных остатков масел в процессе пленкообразования уралкидного олигомера остаются неизрасходованными, по-видимому, из-за быстрого нарастания вязкости в пленке. Также данные табл. 2 показывают, что в нижних слоях пленки образуются продукты, содержащие преимущественно связи $-C-C-$ (отношение оптических плотностей D_{1000} / D_{745} составляет 1,43 и 1,88 для верхнего и нижнего слоя соответственно), а в верхних слоях связи $-C-O-O-C-$, о чем свидетельствует снижение соотношений D_{815} / D_{745} и D_{878} / D_{745} при переходе от верхнего слоя к нижнему.

В рамках данной работы было изучено влияние типа уралкидного олигомера на физико-механические свойства покрытий. Все исследуемые покрытия были испытаны по соответствующим ГОСТам. Полученные результаты показали (табл. 3), что свойства покрытий определяются строением модифицирующего блока уралкидных олигомеров. Использование в качестве модификатора гексаметилендиизоцианата не оказывает влияния на поверхностную твердость покрытий в сравнении с лаком ПФ-060, но увеличивает адгезионную прочность и износостойкость покрытий. При применении ароматических диизоцианатов наблюдается увеличение физико-механических свойств уралкидных покрытий, так поверхностная твердость увеличивается от 0,24 усл. ед. (для лака ПФ-060) до 0,65 усл. ед. (для уралкидных олигомеров), адгезионная прочность от 0,2 МПа до ~0,37 МПа соответственно (табл. 3).

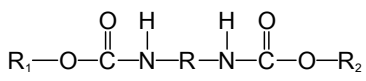
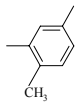
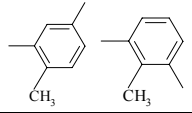
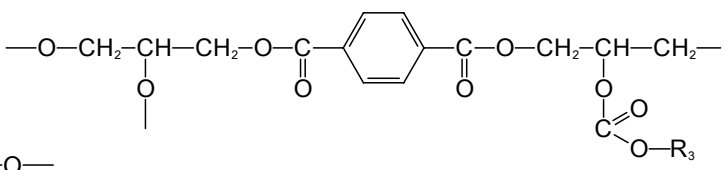
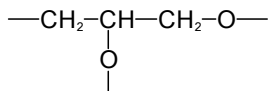
Таблица 2

Зависимость величин остаточной ненасыщенности, содержания связей $-C-C-$ и $-C-O-O-C-$ от толщины уралкидного олигомера

Отношение оптических плотностей		Наименование слоя	Толщина покрытия, мкм	
			20	30
$-CN=CH-$	D_{978} / D_{745}	Верхний	1,19	1,25
		Нижний	1,55	1,94
$-C-O-O-C-$	D_{815} / D_{745}	Верхний	0,38	0,40
		Нижний	0,33	0,37
	D_{878} / D_{745}	Верхний	0,50	0,53
		Нижний	0,44	0,50
$-C-C-$	D_{1000} / D_{745}	Верхний	1,43	1,58
		Нижний	1,88	2,37

Таблица 3

Физико-механические свойства покрытий на основе уралкидных олигомеров

Композиция	Строение блока R уралкидных олигомеров 	Твердость по ТМЛ, усл. ед.	Прочность			Адгезионная прочность, МПа	Износостойкость, кг/м
			при изгибе, мм	при ударе, см	при разрыве, МПа		
Алкидный олигомер ПФ-060		0,24	1	50	6,3	0,2	0,25
Композиция № 1		0,65	1	50	8,9	0,31	0,60
Композиция № 2		0,65	1	50	8,9	0,37	0,61
Композиция № 3	$-(CH_2)_6-$	0,26	1	50	4,3	0,30	0,56
Где R ₁ : 							
R ₂ : 							
R ₃ – жирнокислотный остаток соевого масла							

Заключение. Полученные в данной работе результаты показали, что при пленкообразовании уралкидных олигомеров на воздухе увеличение толщины пленки замедляет процессы формирования равномерно отвержденного олигомера по всей толщине покрытия.

Это отрицательно сказывается на качественных и эксплуатационных характеристиках покрытий. Поэтому технологически целесообразно уралкидные материалы наносить толщиной не более 20–30 мкм в один слой.

Все исследованные покрытия имеют высокую эластичность (1 мм по ШГ-1) и прочность при ударе (50 см). По износостойкости покрытия на основе модифицированных уралкидных олигомеров превышают традиционные алкидные в ≈ 3 раза, что позволяет их использовать в условиях повышенных механических нагрузок.

Литература

1. Изменение на рынке синтетических смол в Европе // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. – № 1. – С. 8–10.
2. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям /

Т. Брок, М. Гротэклаус, П. Мишке. – М.: Пэйнт-Медиа, 2007. – 548 с.

3. Гербер, В. Д. Перспективы развития лакокрасочных материалов и технологий для отделки древесины / В. Д. Гербер // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1999. – № 7. – С. 58.

4. Посеньчук, Е. И. Полиуретановые лакокрасочные материалы и системы покрытий на их основе / Е. И. Посенчук, Е. Д. Быков, В. А. Ямский // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2001. – № 7. – С. 27.

5. Могилевич, М. М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования / М. М. Могилевич. – Л.: Химия, 1977. – 176 с.

6. Охрименко, И. С. Химия и технология пленкообразующих веществ / И. С. Охрименко, В. В. Верхованцев. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.

7. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Н. Дехант [и др.]. – М.: Химия, 1976. – 466 с.

8. Казицина, Л. А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 240 с.

Поступила 26.03.2010