

И. К. Лещинская, инженер; А. Л. Шутова, аспирант; А. А. Мартинкевич, доцент;
Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО И КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА СВОЙСТВА МЕЛАМИНОАЛКИДНЫХ АВТОЭМАЛЕЙ И ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

The nature of paint-and-lacquer materials curing reactions effects strongly the properties of the obtained coatings. Thus the aim of this work is the investigation of the melamine-alkyd paint-and-lacquer materials content effect on the coating formation and properties. It has been shown that it is possible to obtain paint-and-lacquer coatings with required properties at a decreased curing temperature by changing quantitative and qualitative content of film-forming system.

Введение. В настоящее время в связи с возрастающими требованиями к новым лакокрасочным материалам и функциональным покрытиям на их основе возникает необходимость расширения ассортимента пленкообразователей и дальнейшего развития знаний о физико-химических процессах формирования структуры и свойств покрытий. Это приведет к углубленному пониманию механизмов и путей прогнозирования направленного изменения структуры и свойств пленкообразующих материалов с целью повышения надежности в эксплуатации и расширения пределов практического использования покрытий на их основе.

Меламиноалкидные эмали относятся к лакокрасочным материалам горячей сушки. Температура сушки (отверждения) зависит от состава лакокрасочного материала и требований производства и, как правило, находится в интервале 80–140°C, а продолжительность составляет 10–60 мин. Этими материалами окрашивают преимущественно изделия, изготавливаемые из термостойких материалов, главным образом металлов. Характер реакций, протекающих при отверждении меламиноалкидных лакокрасочных материалов, определяет свойства получаемых покрытий. При заданных условиях отверждения, изменяя состав пленкообразующей системы (реакционноспособность меламиноформальдегидной смолы, состав и количество модифицирующих смол), можно получать покрытия с требуемыми свойствами [1].

Основная часть. Меламиноформальдегидные смолы – это один из наиболее распространенных типов аминосмол, применяемых в производстве лакокрасочных материалов. В зависимости от соотношения формальдегида и меламина, а также степени этерификации, меламиноформальдегидные смолы имеют различную молекулярную массу, вязкость и реакционную способность [1]. Смолы этого типа отверждаются в результате взаимодействия метилольных и гидроксильных групп с образованием пространственных структур. Эти группы способны также реагировать с этерифицированными метилольными группами.

Для получения лакокрасочных материалов меламиноформальдегидные смолы используют преимущественно в сочетании с гидроксилсодержащими пленкообразователями, главным образом алкидными смолами, насыщенными полиэфирами, полиакрилатами, реже применяют эпоксидные смолы и некоторые виниловые полимеры [2]. Модификация меламиноформальдегидных смол алкидами удобна по ряду причин: их взаимной совместимости, растворимости в общих для обеих смол растворителях, хорошему смачиванию подложки и пигментов. Она способствует высокому наполнению лакокрасочных материалов и хорошему блеску получаемых покрытий [1]. Покрытия, полученные из смесей алкидной и меламиноформальдегидной смол, обладают достаточно высокой твердостью и эластичностью. Они устойчивы к действию растворителей, проявляют высокую атмосферостойкость. Из материалов горячей сушки по показателям химической стойкости и атмосферостойкости с ними могут конкурировать лишь полиуретановые материалы.

Отверждение лакокрасочных материалов, имеющих в составе комбинации гидроксилсодержащих модификаторов с меламиноформальдегидными смолами, происходит за счет реакций имеющихся в них функциональных групп – реакций взаимного отверждения и самоотверждения.

Реакции взаимного отверждения являются результатом взаимодействия свободных и этерифицированных метилольных групп меламиноформальдегидной смолы с гидроксильными группами модификатора. При этом отщепляется вода или участвовавший в этерификации спирт. Реакция ускоряется в результате катализирующего воздействия азота амидных групп. Процесс самоотверждения является продолжением роста молекулярной цепи меламиноформальдегидного олигомера. Характер реакций, протекающих при отверждении, соотношение компонентов в реакционной смеси во многом определяют свойства получаемых покрытий. Взаимное отверждение смол приводит к получению эластичных, химически и атмосферостойких покрытий. Самоот-

верждение увеличивает твердость и стойкость пленок к действию растворителей. Влияя на процесс формирования покрытий, можно получать покрытия с требуемыми свойствами. Взаимоотверждению смол благоприятствует введение модификаторов с высоким гидроксильным числом и активными гидроксильными группами. При этом желателен умеренно реакционноспособной аминсмола. Аналогично оказывают воздействие низкие температуры и незначительные добавки катализатора. Самоотверждению благоприятствует использование модифицирующих смол с низким гидроксильным числом и ограниченной реакционной способностью. Этому же способствует применение активных аминсмор и катализаторов, а также высокие температуры отверждения [3].

При составлении модельных композиций в работе использовались этерифицированные (бутанолизированные) меламинаформальдегидные смолы: низкорекционноспособная К-421-02 (ТУ 6-10-1022-78) и высокорекционноспособная К-423-02 (ТУ У24,1-13395997-007:2005) со свободными метилольными группами, выпускающиеся в виде 50–60%-ных растворов в *n*-бутаноле. В качестве алкидных модификаторов применялись полуфабрикатные меламинаалкидные смолы МЛ-0136 (ТУ 6-10-1392-78) и МЛ-0159 (СТП 10-98), производства ОАО «Лакокраска» (г. Лида). Алкидные смолы этого типа растворимы в ароматических углеводородах и сложных эфирах, совместимы со спиртами, их поставляют в виде 50%-ных растворов в смеси сольвента и уайт-спирита (1/1). Смола МЛ-0136 производится на основе касторового дегидрированного масла, смола МЛ-0159 – на кокосовом масле, относящемся к невысыхающим насыщенным маслам.

Покрытия толщиной 20–30 мкм получали пневмораспылением лакокрасочных составов с рабочей вязкостью по ВЗ-4 20–25 с на подготовленные пластинки. Твердость покрытий по маятниковому прибору ТМЛ определяли по ГОСТ 5233, эластичность пленки при изгибе – по ГОСТ 6806, адгезию – по ГОСТ 15140, ударную прочность – по ГОСТ 4765.

Исходной рецептурой для создания модельных лакокрасочных систем стала рецептура эмали МЛ-12, выпускаемая ОАО «Лакокраска» (г. Лида). Эта эмаль отверждается до степени 3 за 35 мин при 135°C. Состав первой модельной композиции МЛ(1) представлен в табл. 1. Моноспирты и эфиры гликолей, используемые в составе модельных композиций в качестве растворителей, конкурируют с функциональными группами пленкообразователей и мешают их взаимодействию, что обеспечивает высокую стабильность лакокрасочных материалов при хранении в нормальных условиях [3].

Таблица 1
Состав модельной системы МЛ(1)

Состав	Количество
Алкидная часть: смола МЛ-0136/ смола МЛ-0159	В соотношении 1/3
Меламинаформальдегидная смола К-421-02	3,0%
Пигментная часть	13,0%
Смесь растворителей: сольвент и этилцеллозольв	В соотношении 1/1

Модельный состав МЛ(1) отверждался до степени 3 при 80°C за 75 мин. При этом полученные покрытия имели следующие свойства: твердость по маятнику – 0,09 отн. ед., прочность покрытия при ударе – 50 кгс · см, адгезия – 0 балл, эластичность пленки при изгибе – 1 мм. С целью ускорения процесса отверждения при 80°C увеличивали содержание меламинаформальдегидной смолы К-421-02, пигментную часть и соотношение алкидных смол оставили неизменными (МЛ(2)–МЛ(5)). Покрытия отверждались при 80°C в течение 60 мин, для всех модельных композиций степень отверждения 3 была достигнута. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2
Влияние количества
меламинаформальдегидной смолы К-421-02
на свойства полученных покрытий

Номер состава	Количество К-421-02, %	Твердость по маятнику, отн. ед.	Прочность при ударе, кгс · см	Адгезия, балл	Эластичность при изгибе, мм
2	8,5	0,15	50	0	1
3	15,6	0,23	50	0	1
4	20,0	0,24	50	0	1
5	25,0	0,23	50	1	1

Увеличивая количество меламинаформальдегидной смолы, можно добиться отверждения меламинаалкидной эмали при 80°C за 1 ч до степени 3, но полученные покрытия уступают покрытиям горячего отверждения по твердости. Вероятно, это связано с недоотверждением, так как после дополнительной сушки при 120°C твердость значительно возростала. Можно предположить, что при 80°C высыхание пленки идет преимущественно за счет испарения растворителей, а сшивки полимерной матрицы в достаточной степени не происходит. С целью повышения твердости покрытий заменили в модельной композиции МЛ(3) смолу К-421-02 на высокорекционноспособную меламинаформальдегидную смолу К-423-02, которая больше склонна к самоотверждению, и при низких температурах сушки (80°C) получили покрытия с заданным комплексом прочностных характеристик (табл. 3).

Влияние количества меламиноформальдегидной смолы К-423-02 на свойства покрытий

Номер состава	Количество смолы К-423-02, %	Соотношение смол МЛ-0136/МЛ-0159	Твердость по маятнику, отн. ед.	Прочность при ударе, кгс · см, не менее	Адгезия, балл	Эластичность при изгибе, мм
7	5,0	1/3	0,25	50	1	1
8	10,0	1/3	0,29	50	1	1
6	15,6	1/3	0,32	50	1	1
9	20,0	1/3	0,33	50	1	2
10	25,6	1/3	0,35	45	1	2
11	30,0	1/3	0,37	40	2	2
12	35,0	1/3	0,37	35	2	2
13	15,6	0/1	0,29	50	1	1
14	15,6	1/0	0,12	50	1	1
15	15,6	1/1	0,30	50	1	1

Изменяя качественный и количественный состав пленкообразующей системы (соотношение пигмент/пленкообразователь неизменно), изучали его влияние на свойства меламиноалкидных автоэмалей и покрытий на их основе. Отверждение проводили при 80°C в течение 60 мин, все составы при этих условиях отвердились до степени 3. Видно, что соотношение компонентов в реакционной смеси существенно влияет на свойства покрытий. Увеличение количества высокореакционноспособной К-423-02 (МЛ(6)–МЛ(12)) приводит к повышению твердости покрытий, но одновременно происходит снижение эластичности и ухудшение адгезии, появляется хрупкость. Увеличение в составах МЛ(13)–МЛ(15) доли МЛ-0136 на основе дегидратированного касторового масла (при неизменном количестве К-423-02) снижает твердость покрытия. Поэтому для модификации меламиноформальдегидных смол лучше использовать невысыхающую алкидную смолу МЛ-0159 на основе кокосового масла.

Одним из путей повышения твердости покрытия является введение в состав пленкообразующей системы меламиноалкидной эмали такого пленкообразователя, который бы активно участвовал в образовании сшивок при от-

верждении покрытия, т. е. имел в своем составе функциональные группы, способные конденсироваться с метилольными группами меламиноформальдегидных олигомеров. Кроме того, наличие в меламиноформальдегидных смолах NH-групп предполагает протекание реакций с их участием, поэтому меламиноформальдегидные олигомеры можно рассматривать как сшивающие отвердители аминного типа [4]. В этой связи созданы модельные системы с применением эпоксидной смолы (табл. 4), которая увеличила твердость покрытий при сохранении хороших показателей по эластичности, прочности на удар, адгезии.

Использовали эпоксидную диановую смолу Э-41Р (ТУ 6-10-607-78), среднемoleкулярную (900–2000), в смеси ксилола и ацетона (4/3), с массовой долей эпоксидных групп в пересчете на сухую смолу 6,8–8,3%. Исходной стала композиция МЛ(16), аналогичная по составу МЛ(6), где алкидная смола МЛ-0136 была заменена на эпоксидную. Модельные составы с добавкой эпоксидной смолы от 0 до 36,5% получены за счет уменьшения алкидной части (МЛ-0159). Отверждение проводили при 80°C в течение 60 мин, все составы при этих условиях отвердились до степени 3.

Таблица 4

Зависимость свойств покрытий от количества эпоксидной смолы-модификатора

Номер состава	Количество смолы Э-41Р, %	Количество смолы К-423-02, %	Твердость по маятнику, отн. ед.	Прочность при ударе, кгс · см, не менее	Адгезия, балл	Эластичность при изгибе, мм
13	0	15,6	0,29	50	1	1
17	5,0	15,6	0,30	50	1	1
18	10,0	15,6	0,38	50	1	1
16	18,3	15,6	0,42	50	1	1
19*	20,0	15,6	0,36	45	1	1
20*	36,6	15,6	0,33	45	1	1
21	18,3	25,6	0,38	40	1	1
22	20,0	10,6	0,25	45	1	1

* Для составов МЛ(19) и МЛ(20) характерна матовость.

Как видно из табл. 4, введение эпоксидной смолы (составы МЛ(16)–МЛ(20)) интенсифицирует взаимотверждение смол, что приводит к получению эластичных и ударопрочных покрытий. Одновременно за счет каталитического влияния меламинаформальдегидной смолы (отвердитель аминного типа) идет процесс дополнительной сшивки через эпоксидную группу, что в конечном итоге повышает степень отверждения покрытия (твердость).

Поскольку увеличение количества эпоксидной смолы происходит за счет уменьшения количества алкидной составляющей (МЛ-0159), уже при введении 20,0% смолы Э-41Р наблюдается снижение блеска покрытия, появляется хрупкость, а также уменьшается и проявление каталитической активности меламинаформальдегидной смолы – твердость пленки снижается. Увеличение количества меламинаформальдегидной смолы (состав МЛ(21)) вызывает уменьшение ударной прочности образующегося покрытия при незначительном увеличении степени сшивки за счет самоотверждения и каталитического действия на эпоксидную смолу. Сокращение количества меламинаформальдегидной смолы (состав МЛ(22)) снижает степень сшивки полимерной матрицы.

Наилучшим комплексом свойств обладают составы МЛ(16)–МЛ(18). Была изучена возможность их отверждения при температуре 110°C в течение 20 мин (отверждение при температурах выше 110°C приводит к появлению хрупкости на фоне увеличения твердости покрытия). Основные свойства полученных покрытий представлены в табл. 5.

Таблица 5

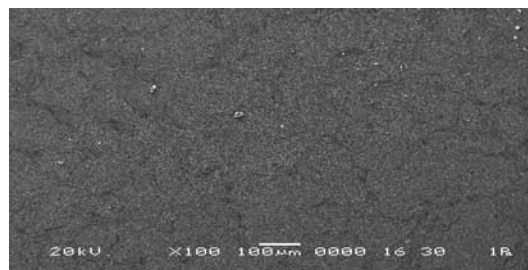
Свойства покрытий модельных составов МЛ(16)–МЛ(18) (отверждение при 110°C в течение 20 мин)

Номер состава	Количество Э-41Р, %	Твердость, отн. ед.	Прочность при ударе, кгс · см	Адгезия, балл	Эластичность, мм
МЛ(17)	5,0	0,41	50	1	1
МЛ(18)	10,0	0,50	45	1	1
МЛ(16)	18,3	0,51	45	1	1

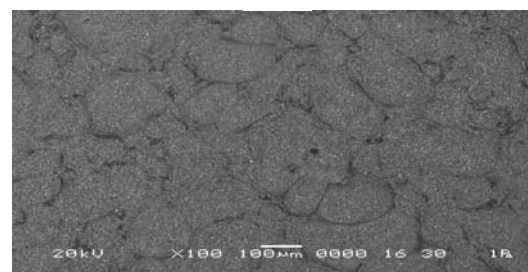
Получены электронные микрофотографии поверхностей этих составов (рис. 1).

Формирование покрытия под воздействием высокой температуры сопровождается активным протеканием множества процессов, основные среди них – это испарение растворителей, поликонденсационные процессы сшивки олигомеров и испарение побочных продуктов реакции. Добавка эпоксидного олигомера интенсифицирует процессы сшивки, взаимотверждение смол. В случае когда в лакокрасочной композиции эпоксидной смолы немного (рис. 1, в), бурное выделение низкомолекулярных продуктов в ходе формирования полимерной сетки при отверждении деформирует поверхность – она рельефна, с многочисленными

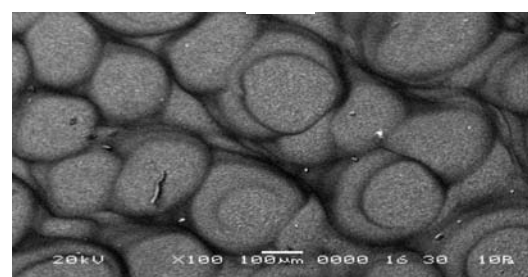
впадинами и выпуклостями. Увеличение в составе количества эпоксидной смолы приводит к интенсификации поликонденсационных процессов, полимерная сетка образуется с большей скоростью и количеством шивок, поэтому выделение летучих компонентов в процессе отверждения идет с меньшими деформациями поверхности пленки – рельеф более гладкий, а при содержании 18,3% Э-41Р поверхность практически однородна (рис. 1, а, б).



а



б



в

Рис. 1. Микрофотографии поверхностей составов МЛ(16)–МЛ(18), полученных отверждением при 110°C в течение 20 мин:

а – МЛ(16) – 18,3% Э-41Р; б – МЛ(18) – 10,0% Э-41Р; в – МЛ(17) – 5,0% Э-41Р

На рис. 2 представлены ИК-спектры отвержденных при 110°C в течение 20 мин смесей пленкообразователей из модельных составов МЛ(13), МЛ(16) и МЛ(18) с различным содержанием эпоксидного пленкообразователя. Пики в областях длин волн 828, 1182, 1510 см⁻¹ характерны для групп и связей, формирующихся в ходе отверждения эпоксидных олигомеров. Очень важно, что пик в районе 920 см⁻¹ отсутствует – это колебания эпоксигруппы, что говорит о их полном расходовании в ходе отверждения предложенных систем. Поэтому введение эпоксидного пленкообразователя в состав меламиналкидной композиции не снизит атмосферостойкость (в частности светостойкость) получаемых покрытий.

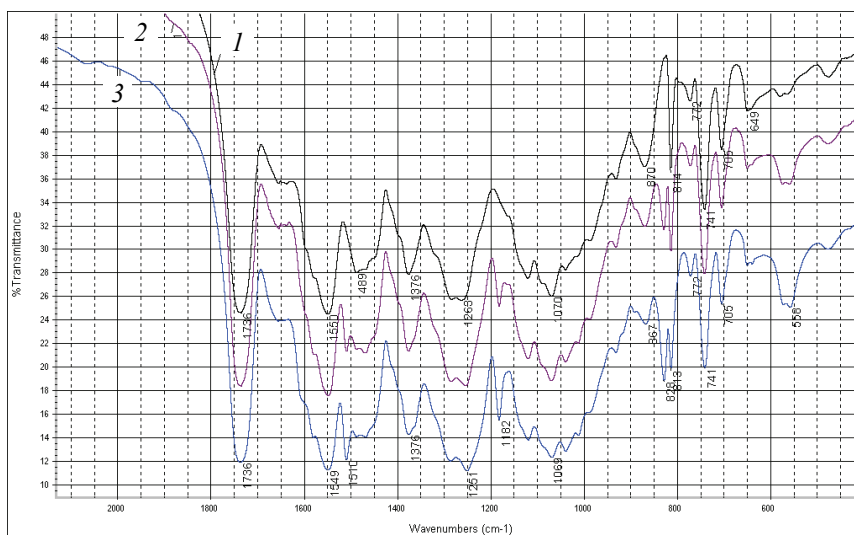


Рис. 2. ИК-спектры меламиноалкидных композиций с различным содержанием смолы Э-41Р:
1 – 0%; 2 – 10,0%; 3 – 18,3%

Заключение. Введение в состав меламиноалкидных эмалей высокорекреационноспособных меламиноформальдегидных смол позволяет не только снизить температуру сушки покрытий на их основе до 80°C, но и получить при этом хорошую твердость (0,35 отн. ед.). Однако количество вводимой меламиноформальдегидной смолы ограничивается ухудшением ударной прочности (хрупкостью), адгезии, снижением эластичности покрытия.

В состав меламиноалкидной эмали совместно с высокорекреационноспособной меламиноформальдегидной смолой (15%) можно вводить эпоксидный пленкообразователь (10–18%). Полученные лакокрасочные композиции стабильны при хранении, отверждаются при пониженной температуре сушки (80°C, 60 мин), покрытия на их основе обладают высокой твердостью

(0,38–0,52 отн. ед.) при отличной адгезии, эластичности и ударной прочности.

Литература

1. Мюллер, Б. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур / Б. Мюллер, У. Пот. – М.: Пейнт-Медиа, 2007. – 564 с.
2. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Т. Брок, М. Гротэклаус, П. Мишке. – М.: Пэйнт-Медиа, 2007. – 548 с.
3. Краски, покрытия и растворители / Д. Стое, В. Фрейтаг (ред.); пер. с англ.; под ред. Э. Ф. Ицко. – СПб.: Профессия, 2007. – 528 с.
4. Сорокин, М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ: учебник для вузов / М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шоде, З. А. Кочнова. – М.: Химия, 1981. – 448 с.