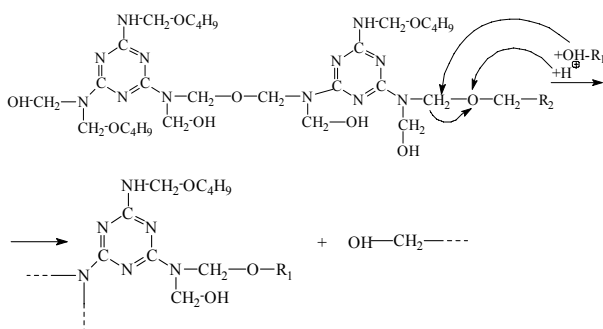


И. К. Лещинская, инженер; А. Л. Шутова, аспирант; А. А. Мартинкевич, доцент;
Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор

КОМБИНИРОВАННЫЙ КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ МЕЛАМИНОАЛКИДНОЙ АВТОЭМАЛИ ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ СУШКИ

If necessary uses low-temperature dryings, and also for reception of coverings with the raised superficial hardness as the catalyst apply various acids, soluble in organic solvents and compatible with binders. The type and quantity of the acid catalyst choose depending on required parameters cure and used system binders. At creation melamine-alkid autoenamels of the lowered temperature of drying the combined acid catalyst is developed, solvent of working structure is picked up, «time of life» «two-packing» paint and varnish compositions is determined.

Введение. Отверждение меламинаформальдегидных смол существенно ускоряется под влиянием протонов (кислотный катализ). Протоны поляризуют метилольные и метилолэфирные группы (рисунок), поэтому покрытия можно отверждать при более низких температурах. Катализирующий эффект, как правило, приписывают карбоксильным группам модифицирующих смол. Нередко их присутствия в системах вполне достаточно для осуществления отверждения и без применения катализаторов [1].



R_1 – остаток алкидной смолы, эпоксидного пленкообразователя.

Рисунок. Влияние кислотного катализа на реакции метилолэфиров

При необходимости использования низкотемпературной сушки, например для ремонтной окраски, а также для получения покрытий с повышенной поверхностной твердостью (более 0,55 отн. ед.) в качестве катализатора применяют различные кислоты, растворимые в органических растворителях и совместимые с пленкообразователями [2]. Образование протонов в органических растворах происходит подобно диссоциации солей в водных растворах. Следует отметить, что кислотные катализаторы остаются в лакокрасочном покрытии и, как любые гидрофильные соединения, снижают их влагостойкость. При этом ухудшаются эластичность, адгезия и атмосферостойкость покрытий [1]. Сильные кислоты при высоких концентрациях могут ухудшить стабильность композиции при хра-

нении. Тип и количество кислотного катализатора выбирают в зависимости от требуемых параметров отверждения и применяемой системы пленкообразователей.

Основная часть. Нами были исследованы кислотные катализаторы, позволяющие получить достаточно высокую твердость и ударную прочность покрытия при пониженной температуре сушки: малеиновый ангидрид, пентафторпропионовая и трифторуксусная кислоты. Катализаторы вводились в меламиналкидные модельные композиции, разрабатываемые в ходе создания рецептуры одноупаковочной меламиналкидной автоэмали пониженной температуры сушки. В состав модельных композиций, приведенных в табл. 1, входят следующие компоненты:

- высокореакционноспособная меламинаформальдегидная смола К-423-02 (ТУ У24,1-13395997-007:2005) со свободными метилольными группами, в виде 50%-ного раствора в *n*-бутаноле;

- меламиналкидные смолы МЛ-0136 (ТУ 6-10-1392-78) и МЛ-0159 (СТП 10-98), производства ОАО «Лакокраска» (г. Лида), в виде 50%-ных растворов в смеси сольвента и уайт-спирита (1/1). Смола МЛ-0136 выпускается на основе касторового дегидратированного масла, смола МЛ-0159 – на кокосовом масле, относящемся к невысыхающим насыщенным маслам;

- эпоксидная диановая смола Э-41Р (ТУ 6-10-607-78), среднемолекулярная (900–2000), в виде 60%-ного раствора в смеси ксилола и ацетона (4/3), с массовой долей эпоксидных групп в пересчете на сухую смолу 6,8–8,3%;

- растворитель – смесь сольвента и этилцеллозольва в соотношении 1/1;

- пигментная часть неизменна по составу и составляет 13% от массы модельной композиции.

Модельные композиции смешивались на бисерной мельнице с использованием циркониевого бисера до степени перетира менее 10 мкм. До условной вязкости 80–110 с по ВЗ-4 при $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ доводили смесью растворителей сольвент и этилцеллозольв (1/1).

Таблица 1
Состав модельных композиций

Номер состава	Соотношение смол МЛ-0136/ МЛ-0159	Количество К-423-02, %	Количество Э-41Р, %
1	1/3	10,6	–
2	1/3	15,6	–
3	1/3	20,0	–
4	1/3	25,6	–
5	–/1	15,6	0
6	–/1	15,6	5
7	–/1	15,6	10,0
8	–/1	15,6	18,3

При разработке качественного и количественного состава кислотного катализатора навеска катализатора растворялась в небольшом количестве смеси растворителей и вводилась в лакокрасочную систему, непосредственно перед нанесением на подложки, как часть растворителя, требующегося для доведения эмали до рабочей вязкости 20–25 с. Все катализаторы хорошо растворялись в используемой смеси растворителей. Количество (мас. %) рассчитывалось по отношению к массе неразбавленной эмали (модельной композиции). Покрытия толщиной 20–30 мкм получали пневмораспылением лакокрасочных составов с рабочей вязкостью на подготовленные пластинки и дальнейшим отверждением при температуре 80°C в течение 60 мин.

Твердость покрытий по маятниковому прибору ТМЛ определяли по ГОСТ 5233, эластичность пленки при изгибе – по ГОСТ 6806, адгезию – по ГОСТ 15140 (по шестибалльной шкале), ударную прочность – по ГОСТ 4765.

Из табл. 2 видно, что в составах 2–4 введение малеинового ангидрида в количестве 1–3 мас. % дает необходимый – не менее 0,5 отн. ед. – результат по твердости покрытий. Однако многократно проведенные эксперименты показали, что нестабильность свойств основных компонентов рецептуры – меламиналкидных смол МЛ-0159, МЛ-0136 (как изменение с течением времени при хранении, так и исходных) – влечет за собой непостоянство величин твердости покрытий из модельных композиций на их основе (минимальные значения указаны в скобках). Кроме того, в составах 3 и 4 введение малеинового ангидрида в количестве, равном и большем 3 мас. %, вызывает ухудшение таких свойств покрытий, как адгезия, эластичность и ударная прочность. Результаты экспериментов отражены в табл. 3.

Использование малеинового ангидрида в качестве кислотного катализатора отверждения меламиналкидной автоэмали пониженной температуры сушки не привело к появлению желаемого стабильного увеличения твердости покрытия до величин, больших 0,5 отн. ед., с неизменными показателями по адгезии, ударной прочности и эластичности.

Таблица 2

Влияние количества вводимого малеинового ангидрида на твердость покрытий, отн. ед.

Номер состава	Концентрация малеинового ангидрида, мас. %					
	0	1	2	3	4	5
1	0,29 (0,20)	0,33 (0,29)	0,36 (0,31)	0,41 (0,39)	0,44 (0,39)	0,42 (0,35)
2	0,32 (0,21)	0,50 (0,28)	0,53 (0,32)	0,55 (0,34)	0,52 (0,32)	0,51 (0,30)
3	0,33 (0,25)	0,50 (0,29)	0,52 (0,33)	0,53 (0,40)	0,53 (0,42)	0,52 (0,40)
4	0,35 (0,27)	0,51 (0,29)	0,55 (0,36)	0,56 (0,42)	0,55 (0,41)	0,52 (0,40)

Таблица 3

Зависимость свойств покрытий от состава лакокрасочного материала и вводимой добавки

Номер состава	Количество смолы К-423-02, мас. %	Количество малеинового ангидрида, мас. %	Твердость, отн. ед.	Эластичность, мм	Прочность при ударе, кгс · см	Адгезия, балл
1	10,60	–	0,29 (0,20)	1	60 (30)	0
1	10,60	3	0,41 (0,39)	1	60 (30)	1
2	15,60	–	0,32 (0,21)	1	100	0
2	15,60	3	0,55 (0,34)	1	50	0
3	20,00	–	0,33 (0,25)	1	90	0
3	20,00	3	0,53 (0,40)	2	45	1
4	25,60	–	0,35 (0,27)	1	100	0
4	25,60	3	0,56 (0,42)	2	40	2

Был проведен комплекс исследований с применением пентафторпропионовой (ПФПК) и трифторуксусной (ТФУК) кислот. Кислоты вводили в виде 10%-ных растворов в смеси растворителей сольвент/этилцеллозольв (1/1). Полученные свойства покрытий модельной композиции № 2 отражены в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Влияние количества вводимой в состав № 2 пентафторпропионовой кислоты на свойства покрытий

Показатель	Количество ПФПК, мас. %					
	0	0,25	0,5	2,0	3,0	4,0
Твердость, отн. ед.	0,32	0,47	0,48	0,53	0,61	0,56
Адгезия, балл	1	1	1	1	2	2
Эластичность, мм	1	1	1	2	2	3
Прочность при ударе, кгс · см, не менее	50	45	45	40	35	25

Таблица 5

Влияние количества вводимой в состав № 2 трифторуксусной кислоты на свойства покрытий

Показатель	Количество ТФУК, мас. %					
	0	0,25	0,5	2,0	3,0	4,0
Твердость, отн. ед.	0,32	0,43	0,45	0,48	0,51	0,51
Адгезия, балл	1	1	1	2	2	2
Эластичность, мм	1	1	1	2	2	3
Прочность при ударе, кгс · см, не менее	50	45	40	40	35	25

Из табл. 4 и 5 видно, что введение кислот в количествах более 2 мас. % приводит к увеличению хрупкости, ухудшению адгезии и снижению эластичности покрытий, а добавление кислот в малых количествах не дает требуемых значений (более 0,5 отн. ед.) твердости покрытий.

В ходе многочисленных экспериментов был разработан состав комбинированного кислотного катализатора (ККК), который не только инициирует поликонденсационные процессы как достаточно мягкий кислотный катализатор, но и, являясь отвердителем эпоксидной составляющей разрабатываемой автоэмали пониженной температуры сушки, позволяет получать покрытия с высокой твердостью, отличной адгезией, эластичностью и ударной прочностью.

В табл. 6 представлены свойства покрытий различных модельных композиций при использовании в качестве кислотного катализатора разработанного состава ККК. Последний вводился непо-

средственно перед нанесением лакокрасочных составов на подложки, как фиксированная часть (требуемое количество раствора ККК относится к массе лакокрасочного материала с условной вязкостью 80–110 с) от общей массы смеси растворителей сольвент/этилцеллозольв (1/1), требующейся для доведения до рабочей вязкости 20–25 с.

Таблица 6

Свойства покрытий различных модельных систем с использованием раствора ККК

Номер состава	Наличие ККК	Твердость, отн. ед.	Эластичность, мм	Адгезия, балл	Прочность при ударе, кгс · см
2	–	0,32	1	0	100
	+	0,51	1	0	50
4	–	0,35	1	0	100
	+	0,55	1	1	55
7	–	0,38	1	0	60
	+	0,54	1	1	60
8	–	0,42	1	0	100
	+	0,55	1	0	75

Как видно из табл. 6, при использовании ККК требуемый результат по повышению твердости получаемых покрытий при сохранении ударной прочности (не менее 50 кгс · см), адгезии (1 балл), эластичности (1 мм) достигается во всех модельных композициях.

Проведена большая работа по подбору растворителя для комбинированного кислотного катализатора, т. е. по созданию рабочего состава, который будет легко изготавливаться, хорошо храниться, удобен в использовании у потребителя эпоксисодержащей меламиноалкидной автоэмали пониженной температуры сушки в случае необходимости получения покрытий с повышенной твердостью 0,55–0,60 отн. ед. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 7.

Растворы ККК готовились с применением следующих растворителей: этилцеллозольв (ЭЦ), толуол (Т), этилацетат (ЭА), бутилацетат (БА), *o*-ксилол (КС), сольвент (С). В *o*-ксилоле и сольвенте ККК не растворился. В остальных растворителях ККК растворялся легко. Полученные растворы хранились в герметично закрытых емкостях 6 мес. В течение срока хранения отслеживались следующие показатели качества: внешний вид раствора, кислотное число, стабильность каталитического действия (периодически, с использованием модельного состава № 7).

При хранении комбинированного кислотного катализатора в этилцеллозольве с течением времени наблюдалось потемнение прозрачного раствора до темно-желтого цвета. Отмечалось снижение величины кислотного числа. При хранении ККК в толуоле величина кислотного числа была достаточно стабильна. Через 3 мес. хранения выпадали

прозрачные кристаллы. При хранении ККК в этилацетате наблюдался медленный рост кислотного числа раствора, незначительное пожелтение к 6 мес. хранения. При хранении ККК в бутилацетате цвет и прозрачность раствора оставались неизменными, кислотное число незначительно возрастало. Наилучшие показатели качества наблюдались при использовании в качестве растворителей для ККК – этилацетата или бутилацетата.

В модельные композиции 5–8 с различным содержанием эпоксидной смолы Э-41Р вводили комбинированный кислотный катализатор с выбранными растворителями ЭА и БА, отверждали

при 80°C в течение 60 мин и при 110°C на протяжении 20 мин. Свойства полученных покрытий для композиций 7 и 8 представлены в табл. 8.

Определено «время жизни» «двухупаковочных» лакокрасочных композиций, т. е. промежуток времени, в течение которого можно использовать лакокрасочный состав после введения в него комбинированного кислотного катализатора и получать при этом покрытия с требуемыми свойствами. ККК на ЭА вводили в состав № 7, состав хранили в течение 2 сут, покрытия получали через 0, 12, 24 и 48 ч. Результаты эксперимента представлены в табл. 9.

Таблица 7

**Свойства покрытий состава № 7
в зависимости от характеристик вводимого ККК и условий отверждения**

Характеристики ККК			Температура отверждения, °С	Время отверждения, мин	Твердость, отн. ед.	Эластичность, мм	Адгезия, балл	Прочность при ударе, кгс · см, не менее
растворитель	срок хранения	кислотное число (мг NaOH/г)						
–	–	–	80	60	0,38	1	0	50
			110	20	0,49	1	0	45
Этилцеллозольв	1 сут	80,7	80	60	0,52	1	1	50
	1 мес.	69,9			0,44	1	1	50
	3 мес.	61,1			0,40	2	2	35
	1 сут	80,7	110	20	0,53	2	1	40
	1 мес.	69,9			0,52	1	1	45
	3 мес.	61,1			0,55	1	1	30
Толуол	1 сут	103,2	80	60	0,54	1	1	50
	1 мес.	108,0			0,53	1	1	45
	3 мес.	103,1			0,54	1	1	45
	1 сут	103,2	110	20	0,60	1	1	45
	1 мес.	108,0			0,58	1	1	45
	3 мес.	103,1			0,61	1	1	45
Этилацетат	1 сут	117,2	80	60	0,53	1	1	50
	1 мес.	117,9			0,54	1	1	50
	3 мес.	122,1			0,58	1	1	50
	1 сут	117,2	110	20	0,56	1	1	50
	1 мес.	117,9			0,62	1	1	50
	3 мес.	122,1			0,67	1	1	50
Бутилацетат	1 сут	105,7	80	60	0,55	1	1	45
	1 мес.	111,7			0,53	1	1	50
	3 мес.	114,6			0,55	1	1	45
	1 сут	105,7	110	20	0,56	1	1	50
	1 мес.	111,7			0,52	1	1	40
	3 мес.	114,6			0,58	1	1	50

Таблица 8

**Свойства покрытий композиций № 7 и 8
в зависимости от состава вводимого ККК и условий отверждения**

Номер состава	Количество Э-41Р, %	Температура отверждения, °С	Время отверждения, мин	ККК на ЭА	ККК на БА	Твердость, отн. ед.	Эластичность, мм	Адгезия, балл	Прочность при ударе, кгс · см
7	10,0	80	60	–	–	0,38	1	0	60
				+	–	0,55	1	0	80
				–	+	0,53	1	0	65
		110	20	–	–	0,50	1	0	50
				+	–	0,62	1	1	80
				–	+	0,56	1	1	60
8	18,3	80	60	–	–	0,42	1	0	90
				+	–	0,55	1	0	80
				–	+	0,52	1	0	60
		110	20	–	–	0,52	1	1	45
				+	–	0,67	1	1	50
				–	+	0,58	1	1	80

**Свойства покрытий композиции № 7 с введенным ККК на ЭА
в зависимости от времени хранения лакокрасочного материала и условий отверждения**

Количество Э-41Р, %	Время хранения композиции с ККК, ч	Температура отверждения, °С	Время отверждения, мин	Твердость, отн. ед.	Эластичность, мм	Адгезия, балл	Прочность при ударе, кгс · см
10,0	–	80	60	0,36	1	0	75
		110	20	0,49	1	0	75
	0	80	60	0,54	1	0	75
		110	20	0,57	1	1	70
	12	80	60	0,53	1	0	65
		110	20	0,57	1	1	75
	24	80	60	0,49	1	0	55
		110	20	0,59	3	1	85
	48	80	60	0,42	1	1	35
		110	20	0,53	3	2	45

Заключение. Применение комбинированного кислотного катализатора на ЭА в модельной композиции № 7, являющейся базовой для рецептуры меламиноалкидной автоэмали пониженной температуры сушки, позволяет получать при заданных условиях отверждения покрытия с высокими твердостью (0,55–0,62 отн. ед.) и ударной прочностью (80 кгс · см).

«Время жизни» лакокрасочной композиции с разработанным комбинированным катализатором составляет не менее 12 ч, т. е. в этот период времени ее можно использовать для по-

лучения покрытий с требуемым комплексом прочностных свойств.

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.: Пейнт-Медиа, 2007. – 548 с.