

УДК 678.033.2

МОДИФИКАЦИЯ АЛКИДНЫХ И МЕЛАМИНАЛКИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ИМИДОСОДЕРЖАЩИМИ ОЛИГОМЕРАМИ

А.И. Глоба, канд. хим. наук, Э.Т. Крутько, д-р техн. наук

Белорусский государственный технологический университет (г. Минск, 220050, Республика Беларусь; e-mail: A.I. Globa@yandex.by)

Поступила в редакцию 28.02.2020

После доработки 19.06.2020

Принята к публикации 02.07.2020

DOI: 10.31044/1813-7008-2020-0-10-17-23

Рассмотрена возможность модификации алкидного и меламиналкидного связующих синтезированными реакционноспособными имидосодержащими олигомерными модификаторами. Методом растровой электронной микроскопии обнаружено, что добавление олигомерных имидосодержащих модификаторов повышает защитное действие антикоррозионного покрытия из модифицированной смолы практически в 3 раза. Показано, что покрытия, сформированные из модифицированных связующих, сохраняют на высоком уровне адгезию и прочность при ударе и обладают повышенной твердостью по сравнению с покрытиями на основе связующего без модификатора.

Ключевые слова: алкидный олигомер, меламиналкидный олигомер, олигомерный модификатор, олигоимид, совместимость олигомеров, защитные свойства

Алкидные и меламиналкидные смолы находят широкое практическое применение в качестве компонентов защитных покрытий, пригодных для создания защитных покрытий различного назначения. Однако они имеют целый ряд недостатков, например, высокую хрупкость, низкую твердость, недостаточную стойкость к действию влаги, кислот и щелочей.

Одним из способов совершенствования свойств этих материалов является использование при их синтезе мономеров различного химического строения. Однако более эффективным и доступным способом достижения максимального соответствия свойств покрытий требованиям конкретных областей применения, придания ему необходимых специфических свойств, является, по-видимому, введение в состав промышленно-производимых полимерных пленкообразователей небольших количеств модифицирующих агентов. Эффективность такого подхода показана, например, в [1, 2].

Цель работы заключалась в исследовании влияния реакционноспособных имидо-

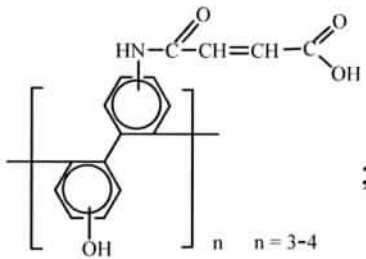
содержащих олигомерных модификаторов на физико-механические и защитные свойства покрытий (твердость, адгезия, прочность при ударе, стойкость к статическому воздействию воды и др.), сформированных на основе алкидных и меламиналкидных лаков.

Экспериментальная часть

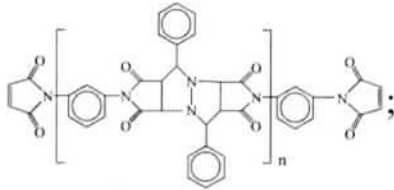
В качестве основных объектов исследований использовали промышленно производимый меламиналкидный лак МЛ-0136 (ТУ 6-10-1392—78), который представляет собой раствор глицеринового полиэфира фталевой кислоты, модифицированного касторовым маслом, с добавлением высокобутанализированной меламиноформальдегидной смолы (МФС) К421—02, а также алкидную смолу, синтезированную с использованием в качестве кислотной составляющей ангидрида 5,6-бензбцикло-[2,2,2]-октанон-8-дикарбоновой-2,3 кислоты (АББК).

В качестве модифицирующих агентов меламиналкидной и алкидной смол использовали имидосодержащие олигомеры:

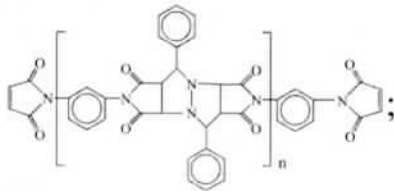
- олигогидроксималеамидокислоту (ОГФ-МАК)



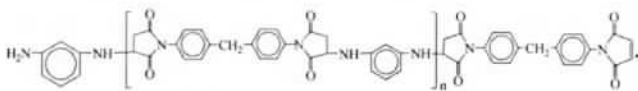
- олигомалеимидагидроксибензил (ОМИГФ)



- олигоимид на основе бензальзина и *m*-фенилен-бис-малеинимида (ОИ)



- полималеимидамин (ПМИА)



Модификацию меламиналкидного лака осуществляли всеми синтезированными олигомерами: ОГФМАК; ОМИГФ; ОИ и ПМИА. На основе алкидной смолы готовили композиции только с ОМИГФ.

Выбор указанных пленкообразователей в качестве основных компонентов композиций обусловлен наличием в их молекулярной структуре реакционноспособных групп, которые при определенных условиях могут взаимодействовать с функциональными группами имидсодержащих олигомеров.

Выбор имидсодержащих олигомерных модификаторов был обусловлен наличием в их структуре реакционноспособных малеинимидных концевых и боковых групп и объемной структурой макромолекул. Все синтезированные соединения хорошо растворимы в полярных апротонных растворителях, кроме того, ОМИГФ, ПМИА и ОИ имеют высокую

термостойкость, которая определяется наличием в системе имидных циклов: температура 5%-ной потери массы составляет 320 °С для ПМИА, 350 °С для ОМИГФ и 415 °С для ОИ.

Для предварительной оценки совместимости полимеров друг с другом и с олигомерными модификаторами использовали параметр растворимости Гильдебранда (δ). В настоящей работе прогнозирование совместимости путем расчета параметра δ проводили для различных комбинаций используемых олигомерных модификаторов (ОГФМАК, ОМИГФ, ПМИА, ОИ, ОМИГФ) и основных пленкообразователей (МФО и алкидная смола).

Параметр δ рассчитывали по методике [3], его размерность в системе СИ — $(\text{Дж}/\text{м}^3)^{1/2}$. Квадрат параметра растворимости отображает плотность энергии когезии. Расчет проводили с использованием табулированных значений энергии когезии и ван-дер-ваальсовых объемов атомов каждого типа. Для полимерных соединений оценку δ проводят в расчете на повторяющееся звено макромолекулы. Для оценки совместимости пленкообразователей и модификаторов сравнивают их параметры растворимости. При малой разнице этих величин смесь полимеров должна образовывать устойчивый раствор: чем ближе рассчитанные значения параметра δ для компонентов композиций, тем выше степень их совместимости между собой.

Найденные расчетным путем значения параметра растворимости Гильдебранда для модифицирующих олигомеров и алкидной и меламиноформальдегидной смол мало отличаются друг от друга, что позволило судить о термодинамической совместимости меламиноформальдегидной и алкидной смол со всеми олигомерами и использовать последние в качестве модифицирующих добавок:

Исследуемое вещество	δ , $(\text{Дж}/\text{м}^3)^{1/2}$
Алкидный олигомер.....	19,8
МФО.....	24,0–26,0
ОГФМАК.....	21,1
ОМИГФ.....	20,7
ОИ.....	20,5
ПМИА.....	20,6

Для алкида средней жирности общий параметр растворимости составляет

19,8 (Дж/м³)^{1/2}. В состав меламиналкидных лаков входит меламиноформальдегидная смола К-421–02, общий параметр растворимости которой находится в диапазоне 24–26 (Дж/м³)^{1/2} [4].

Экспериментально установлено, что алкидная и меламиналкидная смолы хорошо совмещаются с растворами представленных выше олигомерных соединений, не расслаиваются при продолжительном хранении и хорошо формируются в покрытия.

Пленкообразующие композиции получали путем введения расчетных количеств модификаторов в виде 10%-ных растворов в ДМФА в алкидный и меламиналкидный лак и перемешивания композиций до полной их гомогенизации. Из полученных композиций готовили образцы покрытий толщиной 25–35 мкм двумя различными способами:

- нанесением слоя модифицированного алкидного или меламиналкидного лака методом полива непосредственно на металлические подложки;

- формированием на металлической подложке подслоя из ОМИГФ с последующим удалением растворителя, сушкой на воздухе при 25–30 °С в течение 20–30 мин и нанесением слоя алкидного или меламиналкидного лака, модифицированного ОМИГФ.

Формирование покрытий на основе меламиналкидного лака, модифицированного ОГФМАК, ОИ и ПИМА, осуществляли только по первому способу.

Основные свойства имидосодержащих меламиналкидных лаковых покрытий, модифицированных ОГФМАК, ОМИГФ, ОИ и ПМИА, представлены в табл. 1. Видно, что модифицированный лак, отверждающийся при нагревании с образованием трехмерных продуктов, формирует покрытия, обладающие высокой твердостью, хорошей адгезией и обеспечивающие повышенную коррозионную устойчивость металлических поверхностей к воздействию влаги за счет обеспечения компонентами барьерного и адгезионного механизма защитного действия покрытия

1. Основные свойства немодифицированных и модифицированных олигомерными имидосодержащими модификаторами меламиналкидных покрытий, отвержденных при 130 °С в течение 30 мин

Состав композиции	Твердость пленки, отн. ед.	Прочность при ударе, см	Адгезия к стали, балл	Эластичность, мм	Стойкость к статическому воздействию воды при 20 °С, сут.
Немодифицированный лак МЛ-0136	0,31	40	1	1	7
МЛ-0136 + 0,1% ОГФМАК	0,65	60	0	1	19
МЛ-0136 + 0,3% ОГФМАК	0,67	60	0	1	22
МЛ-0136 + 0,5% ОГФМАК	0,69	65	0	1	23
МЛ-0136 + 0,7% ОГФМАК	0,71	65	0	1	25
МЛ-0136 + 1,0% ОГФМАК	0,72	70	0	1	32
МЛ-0136 + 0,1% ОМИГФ	0,59	50	0	1	13
МЛ-0136 + 0,3% ОМИГФ	0,62	50	0	1	15
МЛ-0136 + 0,5% ОМИГФ	0,65	55	0	1	17
МЛ-0136 + 0,7% ОМИГФ	0,67	55	0	1	20
МЛ-0136 + 1,0% ОМИГФ	0,68	60	0	1	23
МЛ-0136 + 0,5% ОИ	0,38	60	1	1	—
МЛ-0136 + 1,0% ОИ	0,40	65	0	1	—
МЛ-0136 + 2,0% ОИ	0,45	70	0	1	—
МЛ-0136 + 3,0% ОИ	0,48	70	0	1	—
МЛ-0136 + 5,0% ОИ	0,52	85	0	1	—
МЛ-0136 + 0,5% ПМИА	0,38	50	1	1	—
МЛ-0136 + 1,0% ПМИА	0,40	55	1	1	—
МЛ-0136 + 2,0% ПМИА	0,45	60	1	1	—
МЛ-0136 + 3,0% ПМИА	0,48	60	0	1	10
МЛ-0136 + 5,0% ПМИА	0,50	65	0	1	—

в присутствии модификаторов, содержащих в каждом элементарном звене адгезионно-способные двойные связи, гидроксильные и карбоксильные группы.

Установлено, что твердость большинства образцов покрытий из лака МЛ-0136, модифицированного синтезированными олигомерами, увеличивается примерно в 2 раза по сравнению с покрытием из немодифицированного лака. Прочность при ударе также возрастает примерно в 1,5 раза. Введение имидосодержащих модификаторов в определенной концентрации обеспечило достижение максимального балла по адгезии, определенной методом решетчатых надрезов (ГОСТ 15140—78). Метод по определению эластичности покрытий при изгибе (ГОСТ 6806—73) не позволил зафиксировать различия между модифицированными и немодифицированными образцами: все образцы лаковых покрытий характеризуются высокой эластичностью — покрытия не растрескиваются и не отслаиваются от подложек при перегибе их через стержень $\varnothing 1$ мм.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные, полученные при изучении кинетики отверждения покрытий, сформированных из немодифицированного лака и из композиций, путем измерения их относительной твердости в процессе отверждения при 130°C .

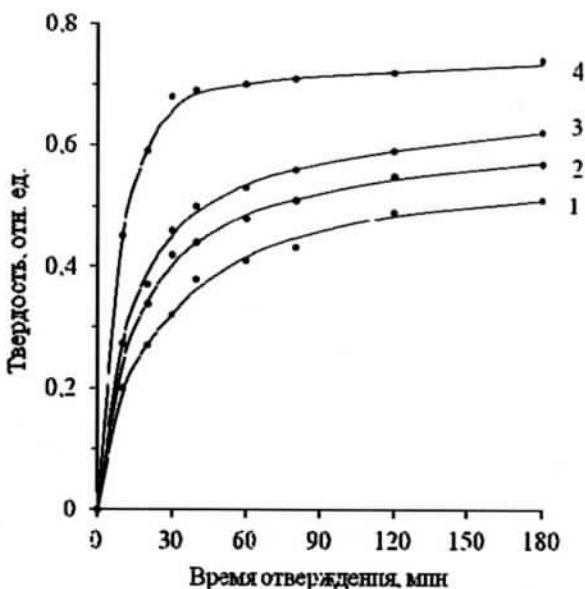


Рис. 1. Кинетика отверждения лака МЛ-0136, модифицированного имидосодержащими олигомерами: 1 — без модификатора; 2 — 3% (мас.) ПМИА; 3 — 3% (мас.) ОИ; 4 — 1% (мас.) ОМИГФ

Как видно из рис. 1, твердость покрытий для модифицированных образцов при одинаковом времени отверждения существенно выше по сравнению с немодифицированным образцом. Полученные данные свидетельствуют о том, что скорость отверждения немодифицированного лака МЛ-0136 значительно ниже, чем у образцов, модифицированных всеми предложенными олигомерами. Относительная твердость покрытия возрастает в ряду: МЛ-0136 < МЛ-0136 + ПМИА < МЛ-0136 + ОИ < МЛ-0136 + ОМИГФ.

На рис. 2 представлены ИК-спектры образцов немодифицированного меламиналкидного лака и лака, модифицированного 5% (мас.) ОИ, неотвержденные и отвержденные при 130°C в течение 30 мин, которые свидетельствуют об участии двойных малеинимидных связей олигомеров в процессе отверждения композиций. В спектрах меламиналкидной смолы, модифицированной

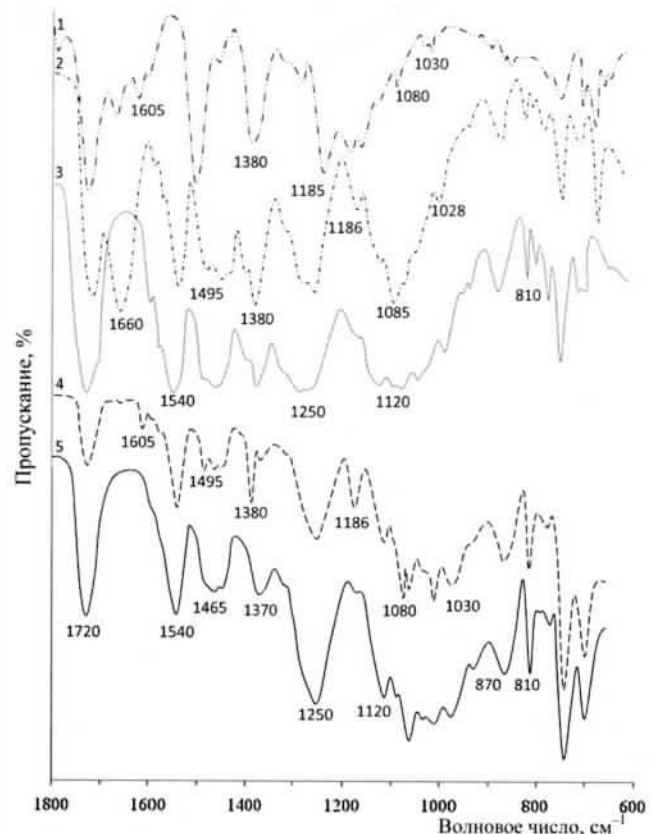


Рис. 2. ИК-спектры меламиналкидной смолы МЛ-0136, модифицированной ОИ: 1 — ОИ; 2 — неотвержденная смола, модифицированная 5% (мас.) ОИ; 3 — неотвержденная немодифицированная смола; 4 — отвержденная смола, модифицированная 5% (мас.) ОИ; 5 — отвержденная немодифицированная смола

ОИ, присутствуют полосы поглощения в областях: 1080 см^{-1} , 1030 см^{-1} и 1495 см^{-1} — плоскостные деформационные и валентные колебания монозамещенного ароматического кольца; 1186 см^{-1} — деформационные колебания связи C—N; 1380 см^{-1} — колебания связи C—N в пятичленных имидных циклах; 1605 см^{-1} — валентные колебания связи N—N. Появление этих пиков в спектре обусловлено наличием связей, имеющих в ОИ, а также формирующихся в ходе отверждения меламиноалкидной смолы с участием ОИ. Важно, что пик в области частот 1660 см^{-1} , характерный для несопряженных двойных связей, в отвержденной композиции отсутствует, что указывает на их полное расхождение в ходе отверждения предложенной композиции.

Таким образом, вышеизложенные результаты показывают, что введение модифицирующих имидосодержащих олигомеров в меламиналкидную смолу позволяет добиться существенного увеличения твердости модифицированных покрытий, что связано с тем, что непредельная связь в малеинимидных концевых группах модификаторов, являясь электронодефицитной, благодаря соседству с карбонильными группами может легко раскрываться при повышенной температуре, взаимодействуя с группами >NH и —NH₂ МФО с образованием пространственной полимерной структуры [5, 6].

Косвенно это предположение подтверждается и тем, что твердость покрытий, модифицированных ОМИГФ, имеющих реакционноспособные двойные связи в каждом элементарном звене в отличие от других олигомеров, у которых эти фрагменты содержатся только в концевых группах, выше по сравнению с покрытиями, модифицированными ОИ и ПМИА.

С целью установления влияния ОМИГФ, использованного в качестве модификатора меламиналкидного лака, на структуру покрытия было проведено электронно-микроскопическое исследование поверхности модифицированных и немодифицированных меламиналкидных лаковых покрытий (рис. 3).

Для получения информации о влиянии на структуру покрытия подслоя, формируемого из ОМИГФ на металлической пластине, и подтверждения его ингибирующего действия на процесс коррозии были сделаны снимки покрытий, сформированных непосредственно на металлической пластине и на олигомерном подслое со стороны металлической подложки после выдержки образцов в водной среде при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20 сут.

Электронно-микроскопические снимки показывают, что поверхность пленки, модифицированной ОМИГФ (рис. 3, в), снятая с внешней стороны, является более ровной и гладкой по сравнению с покрытиями из немодифицированного меламиналкидного лака (рис. 3, а). На микрофотографиях внутренней поверхности пленок четко видны кристаллы неорганической природы, выросшие в поверхность покрытия. Это, по всей видимости, продукты коррозии — оксиды и гидроксиды железа. Видно, что поверхность меламиналкидной пленки, которая была получена нанесением модифицированной композиции на олигомерный подслоя, заполнена кристаллами неравномерно, имеются участки чистого покрытия (рис. 3, з). Размер кристаллов достигает 6—9 мкм. В случае же нанесения немодифицированного меламиналкидного покрытия непосредственно на металлическую пластину видны кристал-

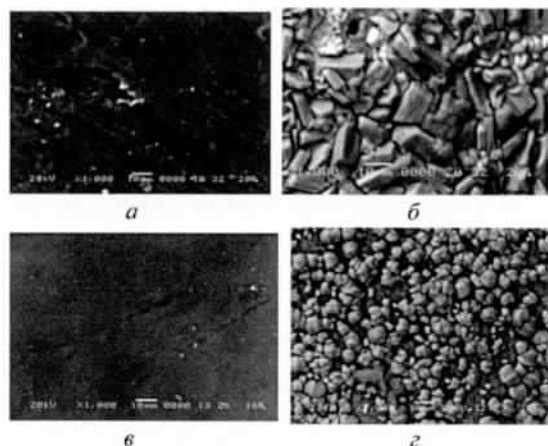


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения внешней (а, в) и внутренней (б, з) сторон меламиналкидного покрытия:

а, б — покрытие из немодифицированного лака МЛ-0136; в, з — покрытие из модифицированного 1% (мас.) ОМИГФ лака МЛ-0136, нанесенного на олигомерный подслоя. $\times 1000$

лы другой формы, плотно покрывающие поверхность пленки (рис. 3, б). При таком способе формирования покрытия увеличивается и средний размер кристаллов, достигая 15–20 мкм, при одинаковом времени воздействия водной среды на образцы. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что ионы металла, которые мигрируют с подложки в полимерный слой, являются центрами роста подпленочной коррозии. Использование имидосодержащего олигомера, имеющего в своем строении имидные фрагменты, функциональные группы, а также двойные связи в маленимидных циклах, обеспечивающие улучшение адгезионных характеристик покрытия, замедляет процесс образования подпленочной коррозии на стальных субстратах.

Поскольку эффективным модификатором меламиналкидной смолы является ОМИГФ, представляло интерес изучить его влияние на свойства композиций на основе алкидной смолы, синтезированной с использованием в качестве кислотного компонента АББК, а также Гл и ПЭр в качестве спиртовых компонентов. Синтез АББК и алкидной смолы на его основе осуществляли по известным методикам.

Известно, что использование АББК для синтеза алкидных смол позволяет добиться улучшения устойчивости защитных лаковых покрытий к УФ-облучению, повышения их твердости и адгезии к подложкам. Улучшение эксплуатационных свойств покрытий объясняется наличием в молекуле АББК конденсированных ядер и карбонильной группы в цикле. С целью повышения атмосферостойкости и водостойкости покрытий в данной работе проведена модификация алкидной

смолы имидосодержащим соединением — ОМИГФ.

Количество ОМИГФ, введенного в алкидную смолу, составляло 0,5% (мас.). Отверждение лаковых композиций до степени высыхания 3 проводили при 100 °С в течение 30 мин.

В табл. 2 приведены данные по составу и свойствам защитных покрытий, полученных с использованием алкидной смолы, модифицированной ОМИГФ, из которой видно, что твердость защитных покрытий в зависимости от типа спиртового компонента, степени жирности алкидной смолы и наличия модификатора изменяется от 0,65 до 0,98 отн. ед. Введение модификатора приводит к незначительному увеличению твердости покрытий, однако формирование грунтовочного слоя из ОМИГФ на твердости покрытий не отражается.

Такой результат логично объяснить тем, что, по всей видимости, химического взаимодействия между смолой и модификатором с образованием сетчатой структуры не происходит. Адгезия покрытий на основе всех исследованных композиций вне зависимости от способа их нанесения характеризуется максимальным значением (0 баллов по шестибальной шкале).

Введение ОМИГФ в алкидную смолу оказывает существенное влияние на способность пленочного покрытия защищать металлические поверхности от коррозии. Подпленочная коррозия металла с нанесенной на него немодифицированной алкидной смолой начинается через 65 сут при экспозиции образцов в воде. Введение в алкидную смолу 0,5% (мас.) ОМИГФ при формировании покрытия на ме-

2. Состав и свойства лаковых покрытий на основе алкидной смолы

Состав смолы			Твердость покрытия, отн. ед.			Стойкость к статическому воздействию воды, сут		
кислотный компонент	спиртовой компонент	жирность, %	алкидная смола	модифицированная алкидная смола		алкидная смола	модифицированная алкидная смола	
				без подслоя	с подслоем		без подслоя	с подслоем
АББК	Гл	30	0,94	0,98	0,98	65	95	180
АББК	Гл	40	0,92	0,94	0,94	66	97	180
АББК	Гл	50	0,61	0,65	0,65	60	93	178
АББК	ПЭр	50	0,83	0,86	0,86	45	80	155
АББК	ПЭр	60	0,81	0,84	0,84	42	75	150

таллической поверхности без подслоя повышает защитное действие в ~1,5 раза. Еще более существенно (почти в 3 раза) этот эффект возрастает при нанесении защитного покрытия из модифицированной алкидной смолы на подслоя из ОМИГФ. Такой эффект можно объяснить ингибирующим действием данного модификатора, что согласуется с результатами электронно-микроскопического исследования меламиналкидных покрытий (см. рис. 3).

Выводы

Таким образом, введение в меламиналкидный лак 0,5—5% (мас.) имидосодержащих реакционноспособных олигомеров различного химического строения позволяет варьировать свойства покрытий путем изменения количественного и качественного состава композиций за счет формирования дополнительной сетчатой структуры, увеличивая твердость покрытий в 2 раза, прочность при ударе от 40 до 60—85 см и сохраняя их хорошую адгезию к субстратам и эластичность.

Установлено, что эффективность процесса модифицирования меламиналкидных смол добавками олигоимидов, а также степень улучшения их эксплуатационных свойств увеличивается при переходе от олигоимидов, содержащих только концевые малеинимидные группы, к олигоимидам с малеинимидными группами в олигомерной цепи.

Введение 0,5% (мас.) ОМИГФ в состав алкидной смолы, синтезированной с ис-

пользованием ангидрида 5,6-бензбидицикло-[2,2,2]-октанон-8-дикарбоновой-2,3 кислоты, позволяет получать покрытия с твердостью до 0,65—0,98 отн. д., в 1,5 раза повысить их водостойкость.

Установлено, что введение ОМИГФ в меламиналкидную смолу и формирование из него на субстрате олигомерного грунтовочного подслоя оказывает положительное влияние на структуру покрытия и ингибирующее действие на процесс подпленочной коррозии субстрата, повышает защитное действие антикоррозионного покрытия из модифицированной алкидной смолы почти в 3 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2007. 237 с.
2. Пат. 2051739 РФ, МПК6 В 01 J 31/02, С 008L 61/28. Катализатор для отверждения эмалей / Ю.Д. Глинский, Л.Г. Лоскутов // БИ. 1996. № 1. С. 171.
3. Аскальский А.А., Кондрашенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень. М.: Научный мир, 1999. 544 с.
4. Дринберг С.А., Ичко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов: Справочное пособие.: 3-е изд. СПб.: Химиздат, 2003. 216 с.
5. Ишков А.В., Сагалаков А.М. Влияние природы нестехиометрических карбидов титана на отверждение полиаминимидного связующего // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2005. Т. 47. № 6. С. 1046—1050.
6. Пот У. Полиэфирсы и алкидные смолы. М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2009. 232 с.

ВНИМАНИЕ!

Издательство ООО «Наука и технологии» доводит до сведения авторов, что статьи принимаются к публикации в журнале при условии передачи издательству **ИСКЛЮЧИТЕЛЬНОГО** права. Указанное положение обусловлено требованием соблюдения оригинальности статьи, что имеет принципиальное значение для англоязычной версии журнала.