

С увеличением времени старения для ПЭ значения ПТР сначала уменьшаются, что свидетельствует о протекании процессов сшивки макромолекул, а затем, наоборот, увеличиваются. После старения в течение 96 ч ПТР достигает значения 2,33 г/10 мин, что говорит о протекании процессов деструкции в полимере и их преобладании над процессами частичного сшивания полимера. Для полиэтилена, содержащего 20 мас.% мрамора, с увеличением времени старения композиций наблюдается постепенное возрастание значений ПТР. Это может быть связано с интенсивным протеканием процессов деструкции в полимере. Под воздействием температуры и кислорода воздуха происходит разрыв макромолекул полимера, при этом наблюдается уменьшение их длины, снижение вязкости расплава, что свидетельствует о необходимости стабилизации полимера. При определении ПТР наполненных стабилизированных композиций было выявлено постепенное снижение вязкости расплава с увеличением времени термостарения, что говорит о возможности частичного сшивания. Стабилизатор препятствует деструкции макромолекул полимера даже после 96 ч старения. Из полученных данных видно, что тепловое старение наполненного композита происходит быстрее, чем чистого полимера.

Таким образом, на основании проведенных исследований термостойкости композиций полиэтилена выявлены особенности теплового старения наполненных и ненаполненных композитов, требующие дальнейшего изучения и позволяющие дать ряд практических рекомендаций.

Литература

1. Кербер М. Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб., 2008.
2. Плскачевский Ю. М., Сивый Б. П., Песецкий С. С. // Наука и инновации. 2004. Т. 12. № 22. С. 46–59.
3. Маслова И. П. Химические добавки к полимерам. М., 1981.
4. Батиашвили М. С., Ломтадзе Т. Т., Георхелидзе Н. Н. // Пластические массы. 1990. № 7. С. 42–44.
5. Калугина Е. В., Иванов А. Н., Точин В. А. // Пластические массы. 2006. № 10. С. 30–32.

L. A. LENARTOVICH

INVESTIGATION OF THERMAL STABILITY OF THE COMPOSITIONS BASED ON POLYETHYLENE

Summary

The work presents the results of study thermal stability of composites based on polyethylene, chalk and stabilizer Irganox 1010. The influence of the introduced additive on ability to save deformative and strength properties of composition after thermo oxidative ageing has been shown.

УДК 691.57

И. К. ЛЕЩИНСКАЯ, А. Л. ШУТОВА

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА СВОЙСТВА МЕЛАМИНОАЛКИДНЫХ АВТОЭМАЛЕЙ И ПОКРЫТИЙ

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Введение. Меламиноалкидные эмали относятся к лакокрасочным материалам (ЛКМ) горячей сушки. Температура сушки (отверждения) зависит от состава материала и требований производства, и, как правило, находится в интервале 80–140 °С, а продолжительность составляет 10–60 мин. Этими материалами окрашивают преимущественно изделия, изготавливаемые из термостойких материалов, преимущественно металлов. В частности, Минский тракторный завод использует для окраски тракторов меламиноалкидные эмали, предъявляя к производителям следующие требования по времени и температуре формирования покрытий: 20 мин при 120 °С (основная окраска), 60 мин при 80 °С (ремонтная окраска). При этом получаемое покрытие должно обладать строго определенными показателями по блеску (угол 45° – 37–49%), ударной проч-

ности (не менее 45 кгс/см при толщине 20–25 мкм), эластичности (не более 1мм), адгезии (не более 1 балла) и твердости (не менее 0,3–0,5 отн. ед. в зависимости от условий сушки). Характер реакций, протекающих при отверждении меламиноалкидных ЛКМ, определяет свойства получаемых покрытий. При заданных условиях отверждения, изменяя качественный и количественный состав пленкообразующей системы (реакционноспособность меламиноформальдегидной смолы, состав и количество модифицирующих смол), можно получать покрытия с требуемыми свойствами [1].

Основная часть. Меламиноформальдегидные смолы – один из наиболее распространенных типов аминсмор, применяемых в производстве лакокрасочных материалов. В зависимости от соотношения формальдегида и меламина, а также степени этерификации, такие смолы имеют различную молекулярную массу, вязкость и реакционную способность [1]. При составлении модельных композиций в работе использовались частично этерифицированные (бутанолизированные) меламиноформальдегидные смолы: низкорекционноспособная К-421–02 (ТУ 6–10–1022–78) и высокорекционноспособная К-423–02 (ТУ У24,1–13395997–007:2005) со свободными метильными группами, выпускающиеся в виде 50–60%-ных растворов в н-бутаноле. 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.

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 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]. В настоящей работе в качестве алкидных модификаторов использовались полуфабрикатные меламиноалкидные 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/уайт-спирита (1/1). Смола МЛ-0136 производится на основе касторового дегидратированного масла, смола МЛ-0159 – на масле кокосовом, относящемся к невысыхающим насыщенным маслам.

Исходной рецептурой для создания модельных лакокрасочных систем на основе меламиноалкидных смол стала рецептура эмали МЛ-12 (ОАО «Лакокраска», г. Лида). Эта эмаль отверждается до степени 3 за 35 мин при 135 °С. Состав первой модельной композиции (МЛ(1)) с использованием полуфабрикатных смол отечественного производства 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].

Т а б л и ц а 1. Состав модельной системы МЛ(1)

Состав	Количество, % от массы состава без растворителя
Алкидная часть: смола МЛ-0136 смола МЛ-0159	в соотношении 1/3
Меламиноформальдегидная смола К-421–02	3,0
Пигментная часть	13,0
Смесь растворителей: сольвент/этилцеллозольв (1/1)	

Модельный состав МЛ(1) отверждался до степени 3 при 80 °С за 75 мин. При этом полученные покрытия имели следующие свойства: твердость по маятнику – 0,09 отн. ед., прочность покрытия при ударе – 50 см, адгезия – 0 баллов, эластичность пленки при изгибе – 1 мм. С целью ускорения

процесса отверждения при 80 °С увеличивали содержание меламиноформальдегидной смолы К-421–02, пигментную часть и соотношение алкидных смол оставили неизменными (МЛ(2)–МЛ(5)). Покрyтия отверждались при 80 °С в течение 60 мин, для всех модельных композиций степень отверждения 3 была достигнута (результаты исследований представлены в табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Влияние количества К-421–02 на свойства полученных покрытий

№ состава	Количество смолы К-421–02, %	Твердость по маятнику, отн. ед.	Прочность покрытия при ударе, см	Адгезия, баллы	Эластичность пленки 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

Было установлено, что, увеличивая количество меламиноформальдегидной смолы, можно добиться отверждения меламиноалкидной эмали при 80 °С 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 °С твердость значительно увеличивалась. Можно предположить, что при 80 °С высыхание пленки идет преимущественно за счет испарения растворителей, а сшивки полимерной матрицы в достаточной степени не происходит.

Отверждение лакокрасочных материалов, содержащих комбинации гидроксилсодержащих модификаторов с меламиноформальдегидными смолами, происходит как за счет реакций имеющих в них функциональных групп (гетерополиконденсация), так и за счет самоотверждения (гомополиконденсация). Реакции взаимного отверждения являются результатом взаимодействия свободных метилольных групп 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 меламиноформальдегидной смолы [1].

Характер реакций, протекающих при отверждении, во многом определяет свойства получаемых покрытий [1–3]. Взаимное отверждение смол приводит к получению эластичных, химически- и атмосферостойких покрытий. Самоотверждение увеличивает твердость и стойкость пленок к действию растворителей. Надлежащий выбор меламиноформальдегидных смол с определенной реакционной способностью и соответствующих режимов их отверждения позволяет получать требуемую степень сшивки. В этой связи нами было принято решение заменить в модельной композиции МЛ(3) смолу К-421–02 на высокорекреакционноспособную меламиноформальдегидную смолу К-423–02, которая больше склонна к самоотверждению и позволяет при низких температурах сушки (80 °С) получать покрытия с заданным комплексом прочностных характеристик (табл. 3). Изменяя качественный и количественный состав пленкообразующей системы (соотношение пигмент/пленкообразователь не изменяли), изучали его влияние на свойства меламиноалкидных автоэмалей и покрытий на их основе. Отверждение проводили при 80 °С в течение 60 мин, все составы при этих условиях отвердились до степени 3.

Т а б л и ц а 3. Влияние количества К-423–02 на свойства покрытий

№ состава	Количество смолы К-423–02, %	Соотношение смол: МЛ-0136/ МЛ-0159	Твердость по маятнику, отн. ед.	Прочность покрытия при ударе, см	Адгезия, баллы	Эластичность пленки при изгибе, мм
7	5,0	1/3	0,25	50	0	1
8	10,0	1/3	0,29	50	0	1
6	15,6	1/3	0,32	50	0	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	0	1

Полученные модельные композиции (составы 1–15) отличались хорошей растекаемостью, высокой наполняемостью пигментами (степень пигментирования – 0,13; объемное содержание пигментов – 6,3–6,5 %), стабильностью цвета и высоким блеском покрытий. Видно, что соотношение компонентов в реакционной смеси существенно влияет на свойства покрытий. Увеличение количества высокорекционноспособной К-423–02 (МЛ(6)-МЛ(12)) приводит к увеличению твердости покрытий, однако одновременно происходит снижение эластичности и ухудшение адгезии, появляется хрупкость. Увеличение в составах МЛ(13)-МЛ(15) доли МЛ-0136 на основе дегидрированного 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. Покрытия отличаются хорошей эластичностью, адгезией, но недостаточной твердостью.

Одним из путей решения проблемы является введение в состав пленкообразующей системы меламиноалкидной эмали такого пленкообразователя, который бы активно участвовал в образовании «сшивок» при отверждении 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 предложено создание модельной системы с применением эпоксидной смолы, которая предположительно повысит твердость покрытий при сохранении 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 °С в течение 60 мин, все составы при этих условиях отвердились до степени 3.

Введение эпоксидной смолы (составы МЛ(16)-МЛ(20)) интенсифицирует взаимоотверждение смол, что приводит к получению эластичных и ударопрочных покрытий (табл. 4). Одновременно за счет каталитического влияния меламиноформальдегидной смолы (отвердитель аминного типа) идет процесс дополнительной сшивки через эпоксидную группу, что в конечном итоге увеличивает степень отверждения покрытия (твердость). Так как 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 снижается и проявление каталитической активности меламиноформальдегидной смолы – твердость пленки уменьшается. Увеличение количества меламиноформальдегидной смолы (состав МЛ(21)) вызывает снижение ударной прочности образующегося покрытия при незначительном увеличении степени сшивки за счет самоотверждения и каталитического действия на эпоксидную смолу. Уменьшение количества меламиноформальдегидной смолы (состав МЛ(22)) снижает степень сшивки полимерной матрицы, пленка становится более хрупкой.

Т а б л и ц а 4. Зависимость свойств покрытий от количества эпоксидной смолы-модификатора

№ состава	Количество смолы Э-41Р, %	Количество смолы К-423–02, %	Твердость по маятнику, отн. ед.	Прочность покрытия при ударе, см	Адгезия, баллы	Эластичность пленки при изгибе, мм
13	0	15,6	0,29	50	1	1
16	18,3	15,6	0,42	50	0	1
17	5,0	15,6	0,30	50	0	1
18	10,0	15,6	0,38	50	0	1
19	20,0	15,6	0,36	45	0	1
20	36,6	15,6	0,33	45	0	1
21	18,3	25,6	0,38	40	1	1
22	20,0	10,6	0,25	45	0	1

Таким образом, наилучшими свойствами обладают системы МЛ(16)-МЛ(18). Была изучена возможность их отверждения при температуре 110 °С в течение 20 мин, при этом достигнута степень отверждения 3 (основные свойства полученных покрытий представлены в табл. 5).

Т а б л и ц а 5. Свойства покрытий модельных составов МЛ(16)-МЛ(18)

Состав	Количество смолы Э-41Р, %	Твердость по маятнику, отн. ед.	Прочность покрытия при ударе, см	Адгезия, баллы	Эластичность пленки при изгибе, 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

Покрытия на основе модельных композиций с содержанием эпоксидной смолы 10,0% и 18,3% (16, 18), отверждаясь при 80 °С за 60 мин и при 110 °С за 20 мин, достигают степень отверждения 3 и обладают необходимой совокупностью свойств: высокой твердостью, стойкостью к удару, при хорошей адгезии и эластичности. Покрытия испытывались на условную светостойкость (ГОСТ 21903), стойкость при (20±2) °С к статическому воздействию дизельного топлива и воды (ГОСТ 9.403). Полученные значения по этим характеристикам полностью соответствуют требованиям к меламиноалкидным эмалям.

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

Использование в составе меламиноалкидных эмалей невысыхающих алкидных смол на основе насыщенных жирных кислот способствует получению покрытий с хорошим блеском, эластичностью и ударной прочностью.

С целью увеличения твердости покрытий (более 0,35 отн. ед.) при сохранении адгезии, эластичности и ударной прочности в состав меламиноалкидной эмали совместно с высокореакционноспособной малобутанолизированной меламиноформальдегидной смолой (15%) можно вводить эпоксидный пленкообразователь (10–18%). Полученные лакокрасочные композиции стабильны при хранении, отверждаются при пониженной температуре сушки (80 °С, 60 мин), покрытия на их основе обладают высокой твердостью (0,38–0,42 отн. ед.) при отличной адгезии (0 баллов), эластичности (1 мм) и ударной прочности (не менее 50 см).

Литература

1. М ю л л е р Б. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. М., 2007.
2. Б р о к Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. М., 2007.
3. Краски, покрытия и растворители / Под ред. Д. Стое, В. Фрейтаг, пер. с англ. под ред. Э. Ф. Ицко. СПб., 2007.
4. С о р о к и н М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ: Учеб. для вузов. М., 1981.

I. K. LESCHINSKAYA, A. L. SHUTOVA

THE EFFECT OF FILM-FORMING SYSTEM CONTENT ON THE PROPERTIES OF MELAMINE-ALKYD AUTOENAMELS AND COATINGS

Summary

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.