

Комплексное модифицирование алкидных смол

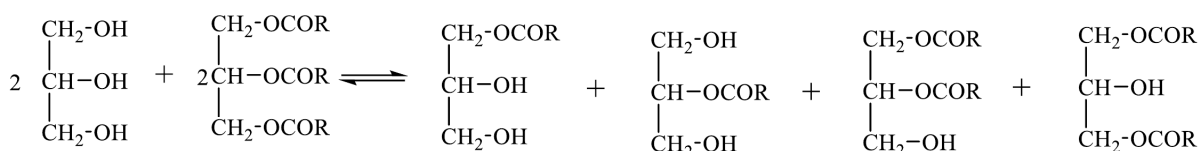
Крутько Э.Т., Якимцова Л.Б.

Белорусский государственный технологический университет,

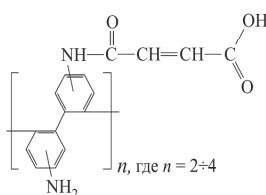
г.Минск, ela_krutko@mail.ru;

Белорусский государственный университет, г.Минск E-mail yakimtsova@bsu.by.

Алкидные смолы благодаря разнообразию исходных соединений составляют самую большую группу промышленно-производимых пленкообразователей, применяемых для изготовления лакокрасочных материалов [1]. Исходными компонентами для их получения чаще всего являются фталевый ангидрид, трех- и четырехатомные спирты (глицерин, пентаэритрит, триметилпропан) и ненасыщенные жирные кислоты или растительные масла (триглицериды жирных кислот). Алкиды получают, главным образом, периодическим способом, проводя синтез в две стадии. На первой стадии осуществляют алкоголиз растительных масел многоатомными спиртами (в частности, глицерином) с образованием неполных эфиров многоатомных спиртов различной степени замещенности (моно- и диглицеридов). Процесс, описываемый схемой 1, проводится при 240–260 °С в инертной атмосфере в присутствии катализатора (Na₂CO₃).



На второй стадии проводят взаимодействие неполных эфиров с фталевым ангидридом с образованием неполных кислых эфиров с их последующей поликонденсацией. Скорость реакции поликонденсации зависит от состава алкоголизата. Смеси с высоким содержанием свободного глицерина и низким содержанием α-моноглицеридов обеспечивают более высокую скорость поликонденсации по сравнению с составами, в которых алкоголиз прошел полнее (много α-моноглицеридов). Таким образом, для получения покрытий с требуемым комплексом свойств необходимо учитывать такие параметры пленкообразователей как молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение, влияющие на реакционную способность, формирование надмолекулярных структур, реологические свойства растворов полимеров. Для лакокрасочных систем, содержащих растворитель, выбирают смолы, имеющие высокую молекулярную массу, низкое гидроксильное число (чаще всего ниже 50 мг КОН/г) и кислотное число 3 – 30 мг КОН/г. Особенностью алкидных олигомеров является многообразие функциональных групп в их составе, что позволяет проводить модификацию этих пленкообразователей различными физическими и химическими методами. Одним из путей модификации является их использование в смеси с аминосмолами благодаря их взаимной совместимости, растворимости в общих для обеих смол растворителях, хорошему смачиванию подложки и пигментов. Покрытия, полученные из смеси алкидной и меламиноформальдегидной смол (МФС) (меламиноалкидные смолы), характеризуются комплексом ценных физико-механических свойств, что определяется строением трехмерной сетки, которая в значительной степени зависит от характера и глубины протекания химических реакций. Сведений об использовании олигоаминосоединений ароматической структуры, формулы



для модификации алкидных олигомеров в литературных и патентных источниках не обнаружено, хотя вопросам синтеза алкидных смол, механизмов соответствующих химических реакций, связи свойств получаемых покрытий со строением исходных соединений и условиями отверждения данных пленкообразователей посвящено большое количество работ [2 – 4]. Синтез малеамидокислоты олигоаминофенилена осуществляли следующим образом: в двухгорлую колбу, снабженную мешалкой, загружали олигоаминофенилен, который предварительно получали конденсацией *n*- или *m*-фенилендиамина в расплаве в присутствии *n*-толуолсульфокислоты при температуре 230–240 °С в течение 4-х часов с последующей очисткой от *n*-толуолсульфокислоты и непрореагировавшего диамина, и приливали диметилформамид до получения 10%-ного раствора. Затем 4-5 порциями при перемешивании и охлаждении добавляли расчетное количество малеинового ангидрида, реакцию проводили в течение 1,5 – 2,0 часов. Выход малеамидокислоты олигоаминофенилена (мелкодисперсный порошок черного цвета) составлял 80-90%. Молекулярную массу полученного олигоаминофенилена (ОАФ) определяли методом криоскопии, основанном на понижении температуры замерзания растворителя при растворении в нем исследуемого вещества. Определение содержания аминогрупп в ОАФ проводили потенциометрическим титрованием на лабораторном иономере И-130М со стеклянно-каломельной системой электродов [5, 6].

Взаимоотверждению (гетероконденсации) алкидной, МФС смолы и малеамидокислоты ОАФ в меламиноалкидных композициях способствует использование пленкообразователей с высоким гидроксильным числом. При этом желательна применение МФС со средней реакционной способностью, что приводит к получению эластичных, химически и атмосферостойких покрытий. В сочетании с алкидами, аминосмолами и малеамидокислотой ОАФ при горячей сушке отверждаются за счет взаимодействия гидроксильных и карбоксильных групп алкидной смолы с метилольными или метилолэфирными группами МФС, карбоксильными и аминными группами малеамидокислоты ОАФ. Кроме того, возможно протекание окислительной полимеризации алкидных олигомеров, содержащих остатки ненасыщенных жирных кислот или растительных масел, что приводит к росту, разветвлению цепи и увеличению плотности молекулярной сетки a , соответственно, твердости и жесткости покрытий.

Количество малеамидокислоты ОАФ, вводимой в меламиноалкидную смолу, составляло 0,1 – 0,5 мас. %. Отверждение лаковых композиций до степени высыхания 3 проводили при 100 °С в течение 30 мин. Исследования эксплуатационных свойств лаковых покрытий, полученных с использованием меламиноалкидной смолы, модифицированной малеамидокислотой ОАФ, показали, что твердость лаковых покрытий в зависимости от типа спиртового компонента, степени жирности алкидной смолы и наличия комплексного модификатора (МФС и малеамидокислоты ОАФ) повышается по сравнению с покрытием без модифицирующей добавки малеамидокислоты ОАФ. Кроме того, наблюдается повышение адгезионных характеристик и термостойкости пленок, формируемых на металлических и стеклянных субстратах.

Список литературы:

1. Яковлев, А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий / А.Д. Яковлев. – 3-е изд. – С-Пб.: Химиздат, 2008. – 445 с.
2. Получение алкидно-меламиновой эмали низкотемпературной сушки / В.В. Баенкевич [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1984. – № 4. – С. 3–4.
3. Дринберг С.А. Растворители для лакокрасочных материалов. Справочное пособие / С.А. Дринберг, Э.Ф. Ицко. – 3-е изд. – С-Пб.: Химиздат, 2003. – 216 с.
4. Пот, У. Полиэфирные и алкидные смолы / У. Пот. – М.: Пейнт-Медиа, 2009. – 232 с.
5. Крешков А.П., Быкова Л.Н., Казарян Н.А. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. - М.: Химия. 1967. – С.63-96.
6. Крешков А.П., Алдарова Н.Ш. Потенциометрический метод определения мономерных, модельных и полимерных соединений ряда бензимидазола // Изв. ВУЗов СССР. Химия и химич. технология. - 1965. - Т.8, № 2. - С.316 – 319.