

**Валентина СИСЮК, Анастасія БУБНОВА, Петро ДАВИСКИБА,
Любов ЗЕЛЬ, Ніна УГРО**

УРЕТАН-МЕЛАМІНОАЛКІДНІ ЕМАЛІ ДЛЯ ПРОТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, м. Київ, 02160. E-mail: sisyuk-valentina@yandex.ru*

**Valentina SYSISYUK, Anastasia BUBNOVA, Peter DAVYSKYBA,
Nina UGRO, Lubov' ZEL'**

URETHANE-MELAMINE ALKYD ENAMELS FOR CORROSION PROTECTION OF STRUCTURAL MATERIALS

*Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine
48, Kharkivske Shaussee, Kyiv, 02160, Ukraine. E-mail: sisyuk-valentina@yandex.ua*

ABSTRACT

Alkyd and melamine-phenolic coatings, paints and enamels are widely used for obtain corrosion-resistant coatings in the industry. The disadvantage of alkyd coatings is a long time air drying, unsatisfactory décor and protective properties, the atmosphere instability and corrosive environments. Melamine-phenolic resins dries at the temperature of 100- 135°C. The modification of traditional alkyd and melamine-phenolic materials functionalized blockpolymers are very actual process for synthesis of new anticorrosion film-forming materials.

The methods of synthesis blockpolymers different functionality based on an aliphatic and aromatic diisocyanate and hydroxyl oligomers are designed. Some new paints and varnishes based on alkyd resins and isocyanate blockpolymers aliphatic and aromatic nature.

It is established that the creation of modifier paints meet all the requirements and standards of quality and are characterized by improved corrosion properties, resistance to aggressive environments, as well as a significant acceleration of the drying process of coatings on the air. The designed materials are recommended for corrosion protection of metallic and composite materials of various articles, special purpose instrumentation, automotive and building industries, transport facilities, objects communal services.

KEYWORDS: *alkyd resin, melamine-phenolic coating, modifiers, paint-and-lacquer materials, reactive macromonomers, adhesion.*

ВСТУП

Поліуретанові матеріали володіють цінним комплексом міцнісних та еластичних характеристик, які забезпечують широке використання в народному господарстві. Їх особливістю є мікрогетерогенна структура, утворена доменами жорстких блоків макромолекул, у яких важливу роль відіграють водневі зв'язки.

У лакофарбовій промисловості, продукція якої використовується в машинобудуванні, приладобудуванні та інших галузях промисловості, використовуються різні композиційні матеріали на основі поліконденсаційних смол, що тверднуть під дією температури або кисню повітря. В основному це широкий асортимент алкідних ЛФМ, пентафталевих, меламіно-алкідних, епоксидних та інших, вибір яких залежить від призначення продукції та умов її експлуатації. Більш високий рівень – це меламіноалкідні матеріали, що витримують триваліші та агресивніші атмосферні впливи, але їх тверднення відбувається за високих температур, що потребує значних енерговитрат, є трудомістким та непридатним для сучасних технологій збирання приладів, машин, інженерних споруд у поєднанні з різними за природою матеріалами [2]. Тому перспективним є напрямок використання традиційних матеріалів, що випускаються лакофарбовими підприємствами, з їх модифікаційним перетворенням у напрямку одержання заданих властивостей. Такі матеріали забезпечують утворення декоративної та захисної плівки на повітрі, що є атмосферостійкою та стійкою до дії різних середовищ.

При одержанні захисних матеріалів спеціального призначення (світло-, водо- та хімічна стійкість покриттів) проводять фізичну та хімічну модифікацію алкідних та меламіноалкідних смол за допомогою реакційно здатних олігомерів та функціоналізованих блоккополімерів. Одержані лакофарбові матеріали утворюють захисне покриття на повітрі та характеризуються новим комплексом властивостей, що дозволяє їх довготривалу експлуатацію в агресивних середовищах [1-3].

Метою даної роботи було створення модифікованих лакофарбових матеріалів (ЛФМ) на основі промислових емалей МЛ з додаванням до їх складу синтезованих функціоналізованих олігомерних модифікаторів і дослідження основних властивостей експлуатаційних покриттів та їх використання у промисловості України.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України розроблено нову ресурсозберігаючу технологію одержання та експлуатації уретан-меламіноалкідних емалей повітряної сушки з високими експлуатаційно-технічними показниками. Процес модифікації за розробленою технологією базується на синтезі реакційно здатних уретанвмісних олігомерів, що взаємодіють з плівкотвірною основою емалі або лаку з одержанням блоккополімерів розгалуженої структури. У результаті модифікації одержують лакофарбовий матеріал з новим комплексом фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей, який протягом 7-10 хвилин полімеризується на повітрі, що пришвидшує процес виготовлення конструкцій різного призначення порівняно з промисловими меламіноалкідними емалями та виключає термосушку.

Об'єктами даних досліджень обрано промислові меламіноалкідні МЛ, а також синтезовані уретанвмісні олігомерні модифікатори. Ці олігомерні продукти були використані в якості модифікаторів меламіноалкідних лаків і емалей, що випускаються лакофарбовими підприємствами України. У процесі синтезу модифікаторів відбувається формування коагуляційної просторової структури блоккополімеру, головним чином, за рахунок функціональних груп вихідних олігомерів і водневих зв'язків. У результаті синтезу утворюються розгалужені блоккополімери із заданою функціональністю, які можуть використовуватись для перетворення структури меламіноалкідних ЛФМ та утворення нової плівкотвірної системи [4]. Синтез модифікаторів проходить в результаті взаємодії активних по відношенню до ізоціанатних груп олігомерів з надлишком ізоціанату. Для одержання плівкотвірної системи ці різнофункціональні продукти об'єднуються, і механізм формування просторової полімерної структури базується і на процесі окиснювальної полімеризації, і на хімічній взаємодії функціональних олігомерів.

При приготуванні модифікаторів ЛФМ використані деякі реакційноздатні олігомери. Циклогексанонформальдегідний олігомер (ЦГФ) одержують поліконденсацією циклогексанону з формальдегідом у лужному середовищі. Олігомер (смола), розчинений в кетонах, естерах, ксилолі та толуолі, утворює безкольорові розчини високої консистенції (50% та більше). Цей олігомер був використаний для синтезу блоккополімерів-модифікаторів, що означені як БС.

Для синтезу використовували поліізоціанатні олігомери: триізоціанатний ароматичний продукт АТ-1 у розчині бугілацетату з ізоціанатним числом (11,9-13,5) % та аліфатичний поліізоціанат типу тримеру TOLONATE HDI-MX (означений ТЛ) – гомополімер гексаметилендіізоціанату в розчині ксилолу з ізоціанатним числом (16,5±5) %. Також у процесі синтезу модифікаторів включено алкідні олігомерні продукти – алкідні смоли марок W-70 та WS-50 (продукти конденсації жирних кислот соєвої олії та багатоатомних спиртів), які відрізняються ступенем ненасиченості кислот олій, використаних при їх виготовленні та вмістом олії. Модифікатори БС – це продукти взаємодії циклогексанонформальдегідної смоли (ЦГФ), триізоціанатного продукту АТ та ТЛ з додаванням розчинників, спирту аліфатичного, ксилолу. Одержані олігомерні модифікатори є стабільними при зберіганні протягом року в закритій тарі за температури (20±5)°C та вологості повітря (60±10) %.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Модифікований лакофарбовий матеріал у процесі окиснювальної полімеризації утворює захисну плівку на повітрі, цей процес проходить значно швидше порівняно з промисловим продуктом: 24 години висихання при 20±5°C до ступеня 3 і 1,5–2 години висихання в

термокамері при 130°C для промислової емалі МЛ, покриття з модифікованого продукту на основі емалі МЛ висихає на повітрі (20±5°C) протягом 40 хвилин до ступеня 3.

У таблиці 1 наведена основна характеристика синтезованих блоккополімерів БС-20, 24, 26, 27. Вони відрізняються співвідношенням компонентів для синтезу, а також застосуванням певного поліізоціанату та алкідного олігомеру. Для використання та збереження готувались 60% розчини БС в етилцелозольві або суміші етилцелозольву і ксилолу. Процес синтезу цього ряду БС проводили до повного витрачання ізоціанатних груп і одержували форполімер з надлишком функціональних груп, у тому числі і гідроксильних, що є стабільним у процесі зберігання. Наведені БС відрізняються ступенем розгалуження структури та функціональними групами, що в подальшому придатні для взаємодії з основою лакофарбового матеріалу. Наявність у продуктах БС уретанових груп забезпечує здатність до сильних міжмолекулярних взаємодій.

Таблиця 1. Характеристика синтезованих олігомерних модифікаторів

Table 1. Characterization of the synthesized oligomeric modifiers

Шифр модифікатора	Особливості хімічного складу	Особливості зміни NCO-груп, %	Характеристика модифікатора	Життєздатність
БС-20	Триізоціанат ТЛ(26%) алкідна смола W-70, ЦГФ (21%), 60% розчин в суміші етилцелозольву та ксилолу.	Початкове – 6,1, через 4 дні – 0	В'язкість – 30 с, прозорий, світло-жовтого кольору.	>8 місяців
БС-24	Триізоціанат ТЛ (17%) алкідна смола W-50, ЦГФ (17%), 60% розчин в суміші етилцелозольву та ксилолу.	Початкове – 5,2, через 4 дні – 0	В'язкість – 27 с, прозорий, світло-жовтого кольору.	>8 місяців
БС-26	Триізоціанат ТЛ (8%), триізоціанат АТ-1 (10%), ЦГФ (42%), 60% розчин в суміші етилцелозольву та ксилолу.	Початкове – 3,2, через 4 дні – 0	В'язкість – 28 с, прозорий, світло-коричневого кольору.	>8 місяців
БС-27	Триізоціанат ТЛ (30%) алкідна смола W-70, ЦГФ (20%), 60% розчин в етилцелозольві.	Початкове – 6,2, через 4 дні – 0	В'язкість – 25 с, прозорий, світло-жовтого кольору	>8 місяців

Аналіз даних у таблиці 1 показує, що модифікатори БС – це прозорі продукти світло-жовтого або світло-коричневого відтінку, їх в'язкість – в межах 25-30 сек., реакція уретаноутворення протікає за 4 доби, вони є стабільними продуктами і зберігаються не менше 8 місяців.

У процесі синтезу модифікаторів методом титрування визначали наявність ізоціанатних груп до їх повного зникнення. На рис. 1 зображено кінетичні криві витрачання ізоціанатних груп при синтезі блоккополімерів.

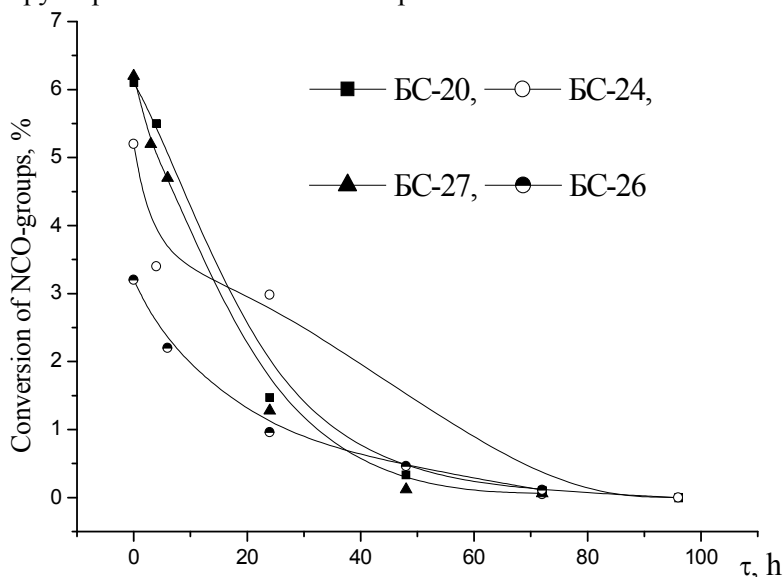


Рис. 1. Зменшення концентрації ізоціанатних груп (%) за одиницю часу в процесі синтезу модифікаторів типу БС.

Fig. 1. The decrease in the concentration of isocyanate groups (%) per unit of time in the process of synthesis of the modifiers BS.

Синтезовані олігомери БС використовуються для модифікації меламіноалкідних лаків і емалей. Процес модифікації промислових меламіноалкідних емалей відбувається за розробленою оригінальною методикою з використанням синтезованих олігомерних модифікаторів, активних розчинників, каталізаторів. Модифікована емаль є стабільною, в'язкість майже не змінюється протягом 3-6 місяців. Процес висихання модифікованої емалі відбувається на повітрі і залежить від температури та вологості середовища, результати таких досліджень наведено на рис. 2. Найліпші умови висихання визначені за температури повітря (20 ± 5) °C та вологості (65-75)%.

Проведені дослідження дозволили оптимізувати склад модифікованої емалі МЛ-16 «ПВ». Термін зберігання модифікованої емалі однокомпонентної – понад 6 місяців. Можливе незначне збільшення в'язкості емалі: через 3 місяці – на 14%, тобто порядку 40-42 с, через 6 місяців – на 28 %, тобто в'язкість становить ~44-45 с, що знаходиться в межах заданих значень і є відповідним до технологічного процесу формування покриттів.

Промислова немодифікована емаль МЛ-165 не висихає на повітрі, для формування плівки застосовують температурний режим 130 °C протягом 2 год, при цьому досягається ступінь 3 та 5, повне висихання проходить протягом 24 год. У модифікованої емалі значно вищими є показники твердості, ударна міцність, стійкість до згину (еластичність), час висихання шару відбувається на повітрі протягом 30 хв до ступеня 3; 1,5 год – до ступеня 5; повне висихання – за 4 год.

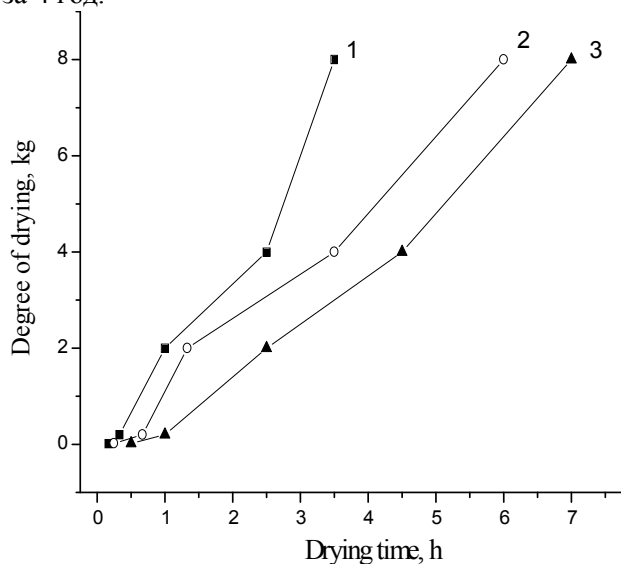


Рис. 2. Залежність процесу сушки шару емалі МЛ-165 «ПВ» від температури та вологості повітря.

- 1 – природні умови (20° C, 74 %);
- 2 – природні умови (27° C, 45%);
- 3 – природні умови (17° C, 90%).

Fig. 2. The dependence of the drying process the layer of enamel ML-165 "SD" on temperature and humidity.

- 1 – natural conditions (20° C, 74 %);
- 2 – natural conditions (27° C, 45%);
- 3 – natural conditions (17° C, 90%).

У таблиці 2 наведені результати апробації модифікованої емалі МЛ-12 (ПВ) сірого кольору, процес висихання якої відбувався в різних режимах (зміна температури, вологості повітря), і проведені порівняння властивостей з промисловим зразком МЛ-12 «К». Також наведено процес сушки емалей і властивості покриттів при регламентованій температурі 135°С. Промислова емаль повністю висихає в термокамері за температури 135°С, в інших умовах на повітрі шар емалі висихає досить повільно, при 25°С висихання до ступеня 3 проходить за 4 доби, при цьому не забезпечуються необхідні експлуатаційні характеристики покриття.

Результати свідчать про високу результативність процесу модифікації промислового лаку та можливість його використання для протикорозійного захисту металевих та інших поверхонь у різних умовах середовища сушки та використання.

Розроблені модифіковані меламіноалкідні лакофарбові матеріали апробовані в лабораторних умовах, також проведені розширені випробування на підприємствах Львова, Києва при виготовленні виробничих замовлень. Одержані позитивні результати цих випробувань, що свідчить про перспективність впровадження модифікованих ЛФМ на підприємствах України. Розроблені модифіковані лакофарбові матеріали відповідають всім вимогам та стандартам якості для лакофарбових матеріалів і характеризується поліпшеними протикорозійними властивостями.

Таблиця 2. Результати досліджень експлуатаційних характеристик розроблених та існуючих емалей

Table 2. The results of research of operational characteristics of developed and existing enamels

Показник покриття	Умови висихання МЛ-12 «ПВ»: температура, вологість			Висихання промислової емалі МЛ-12	
	25°C;65% ;	11°C; 75%	Мінус 4°C; 90%	25°C; 75%	135°C за ГОСТ
1. Час висихання, h: - ступінь 3 (поверхнєве висихання) - ступінь 6 (повне висихання)	0,5	1	0,75	96	-
	2	3	4	120	0,5
2. Твердість покриття, відн. од.: - через 4 h після нанесення -через 24 h після нанесення -через 72 h після нанесення	0,28	0,27	0,31		0,43
	0,31	0,29	0,42		-
	0,43	0,41	0,48	0,10	0,53
3. Блиск емалі, %	65	65	65	65	65
4. Еластичність, mm	1	1	1	3	1
5. Адгезія до сталі, bal	1	1	1	2	1
6.Стійкість до удару, cm	50	50	50	40	50

ВИСНОВКИ

Розроблено нову ресурсозберігаючу технологію одержання та експлуатації уретан-меламіноалкідних емалей повітряної сушки з високими експлуатаційно-технічними показниками. Проведено синтез олігомерних модифікаторів різної функціональності на основі аліфатичних діізоціанатів, ароматичного триізоціанату та гідроксилвмісного олігомеру. Одержані модифікатори використано для модифікації промислових меламіноалкідних лакофарбових матеріалів, що дозволило створити нові плівкотвірні системи, які забезпечують усунення недоліків існуючих матеріалів і забезпечують високі експлуатаційні характеристики покриттів без застосування високотемпературних камер сушіння.

Модифіковані лакофарбові матеріали відповідають всім вимогам та стандартам якості для лакофарбових матеріалів і характеризуються поліпшенням протикорозійних властивостей, а також високою швидкістю процесу плівкоутворення на повітрі. Це дозволяє застосовувати розроблені матеріали для протикорозійного захисту металевих і комбінованих різними матеріалами виробів спеціального призначення у приладобудуванні, автомобільній промисловості, у транспортних засобах, на об'єктах комунального господарства та в будівельній галузі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Орлова О.В., Фомичева Т.Н. Технология лаков и красок. – М: Химия. –1990. – 384 с.
2. Сорокин М.Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ. – М: Химия, 1989. – 316 с.
3. Дубровинский Л.А., Руцкий И.В. Производство алкидных лаков. Настоящее и будущее // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2005. – № 5. – С. 3–4.
4. Сисюк В.Г., Бубнова А.С., Угро Н.Г., Зель Л.І., Остапюк С.М. Дослідження напрямків модифікаційного перетворення алкідних плівкотвірних // Полімерний журнал. – 2006. – Т. 28, № 3. – С. 233–237.