

**В.Г. Сисюк¹, В.К. Грищенко¹, В.М. Гранчак², А.С. Бубнова¹,
П.М. Давискиба¹, В.В. Шевченко¹**

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

² Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ

МОДИФІКОВАНІ ЛАКОФАРБОВІ МАТЕРІАЛИ ПРИСКОРЕНОЇ ПОВІТРЯНОЇ СУШКИ ДЛЯ ЗАХИСНИХ АНТИКОРОЗІЙНИХ ПОКРИТТІВ



Розроблено модифіковані лакофарбові матеріали повітряної сушки з покращеними властивостями на основі уретаналкідних та уретанмеламіноалкідних блоккополімерів, що застосовуються для створення захисних антикорозійних покриттів металевих конструкцій різного призначення. Вивчено кінетику взаємодії ізоціанатвмісних олігомерів та функціоналізованих алкідних смол при одержанні блоккополімерів-модифікаторів. Оптимізовано склад синтезованих модифікаторів з визначенням основних характеристик, що впливають на властивості лакофарбового матеріалу. Виготовлено ряд модифікованих лаків та емалей різного призначення з покращеними фізико-механічними властивостями, проведено випробування дослідної партії матеріалу на виробництві.

Ключові слова: модифікатори, лакофарбовий матеріал, реакційноздатний олігомер, блоккополімер, кінетика, повітряна сушка, алкідні смоли, адгезія, захисне покриття, атмосферостійкість.

Розвиток хімії реакційноздатних олігомерів (РЗО) відкриває широкі можливості для виробництва полімерних композиційних матеріалів, що застосовуються в різних галузях промисловості. Це перш за все стосується створення полімерних покриттів та виробництва лакофарбових матеріалів (ЛФМ).

У лакофарбовій промисловості великої уваги надається покращенню експлуатаційних показників матеріалів та покриттів, підвищенню їх стійкості, довговічності, прискоренню процесів плівкотворення, зниженню енерговитрат і водночас зниженню вартості виробництва та використання матеріалів. Останнім часом в промисловості з'явилися двокомпонентні поліуретанові лаки, емалі, фарби і зарекомендували себе як атмосферо- та зносос-

тійкі матеріали, що добре зберігають фактуру покриттів, швидко висихають на повітрі, не потребують енерговитрат. Проте вони мають обмежену сферу застосування, що обумовлено нетривалою життєздатністю, значною вартістю та трудомісткістю процесу [1, 2]. Тому перспективним є напрямок використання традиційних матеріалів, що випускаються лакофарбовими підприємствами, з подальшою їх модифікацією для одержання однокомпонентних уретанвмісних матеріалів і покриттів на їх основі із заданими властивостями. Такі розробки дадуть можливість забезпечити високий рівень продукції, її технологічність та конкурентноспроможність на вітчизняному та світовому рівнях.

Не зважаючи на різноманітність існуючих плівкоутворювачів, олігомери, модифіковані рослинними оліями або їх жирними кислотами, продовжують широко застосовуватися. Це

зумовлено доступністю сировини, невисокою вартістю захисних покриттів при виробництві, широкими можливостями їх застосування: від автомобільних матеріалів до ЛФМ побутового призначення. Як плівкоутворювачі такого типу для утворення полімеру сітчастої структури використовуються алкідні смоли та лаки, а також матеріали на основі аміноформальдегідних смол, пластифікованих поліетерами (алкідними смолами).

Суттєвим недоліком алкідних ЛФМ є тривалий час їх висихання на повітрі (один шар сохне більше доби), незадовільні декоративні та захисні показники покриттів, їх нестабільна стійкість до дії атмосферного та іншого впливу [3, 4].

Меламіноалкідні ЛФМ витримують більш тривалі та агресивні атмосферні впливи, але процес їх тверднення відбувається при високих температурах із значними енерговитратами. Крім того, збирання приладів, машин, інженерних споруд у поєднанні із різними за природою матеріалами є трудомістким і непридатним для сучасних технологій процесом [5].

Основним напрямком наших досліджень було поєднання цінних властивостей алкідних, меламіноалкідних матеріалів та поліуретанів з розробкою однокомпонентного ЛФМ, що швидко твердіє при кімнатній температурі. Удосконалення промислових алкідних та меламіноалкідних ЛФМ здійснювали їх модифікацією, що включала додавання до складу ЛФМ функціональних блоккополімерів з хімічним перетворенням плівкоутворювача і формуванням форполімеру відповідного ступеня просторового розгалуження і функціональності. Для синтезу блоккополімерів використовували поліізоціанатні олігомери, фенолформальдегідну, алкідну чи циклогексанонформальдегідну смолу, активні розчинники, каталізатори та інші функціональні домішки. В результаті модифікації одержували новий плівкоутворювач, що твердіє не тільки на повітрі, але й за допомогою введення до складу аналогічних за природою блоккополімерів з кінцевими гідроксильними групами. Також використовували і змі-

шаний варіант синтезу, тобто поєднували блоккополімер з надлишком ізоціанатних груп і блоккополімер з надлишком інших функціональних груп, в тому числі і гідроксильних [6, 7].

Для приготування модифікаторів ЛФМ були 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 серії блоккополімерів-модифікаторів, що означені як БС. Для синтезу використовували поліізоціанатні олігомери: триізоціанатний ароматичний продукт АТ-1 в розчині етилацетату з ізоціанатним числом (11,9–13,5) % та аліфатичний поліізоціанат типу TOLONATE HDI-MX (означений TL) – тример гексаметилендіізоціанату в розчині ксилолу з ізоціанатним числом (16,5 ± 5) %. Також у процесі синтезу модифікаторів були додані 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 [8, 9].

Модифікатори серії БС являють собою продукти взаємодії циклогексанонформальдегідної смоли (ЦГФ), триізоціанатного продукту АТ або TL, алкідної смоли з додаванням спирту аліфатичного. В табл. 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 подальшого їх використання готували 60%-і розчини БС в етилцелозольві або суміші етилцелозольву і ксилолу.

В процесі синтезу модифікаторів проходить формування коагуляційної просторової структури блоккополімеру, головним чином за рахунок функціональних груп олігомерів та вод-

невих зв'язків. В результаті синтезу утворюються розгалужені блоккополімери з заданою функціональністю та подвійними зв'язками, які можуть використовуватися для перетворення структури алкідних або меламіноалкідних лакофарбових матеріалів.

Процес синтезу цього ряду БС проводили до повного витрачання ізоціанатних груп і одержували форполімер з надлишком функціональних груп, в тому числі і гідроксильних, що є стабільним у процесі зберігання. Приведені БС відрізняються ступенем розгалуження структури, кількістю функціональних груп та подвійних зв'язків з їх просторовим розміщенням, що в подальшому придатні для взаємодії з основою лакофарбового матеріалу. Наявність у продуктах БС уретанових груп обумовлює здатність до сильних міжмолекулярних взаємодій. Одержані блоккополімери-модифікатори стабільні і зберігаються в закритій тарі більше 1 року при температурі $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ та вологості повітря $(60 \pm 10)\%$.

На рис. 1 наведено кінетику зміни ізоціанатних груп в процесі формування структури БС: через 96 год NCO-групи повністю витрачаються на формування структури блоккополімеру, в якій з'являються ізоціанатзаміщені фрагменти (уретанові, аллофанатні та біуретні).

Дослідження процесу синтезу та хімічної природи блоккополімерів здійснювали методом ІЧ-спектроскопії. На рис. 2 зображено фрагменти ІЧ-спектрів БС-20: 1 – початкова суміш, 2 – кінцевий продукт.

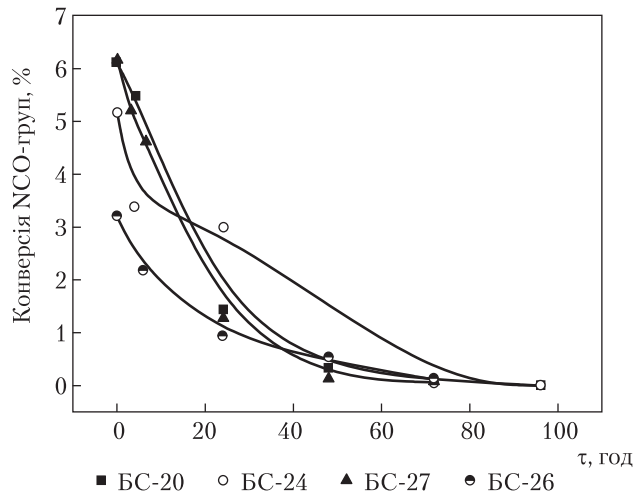


Рис. 1. Зменшення концентрації ізоціанатних груп (%) за одиницю часу в процесі синтезу модифікаторів типу БС

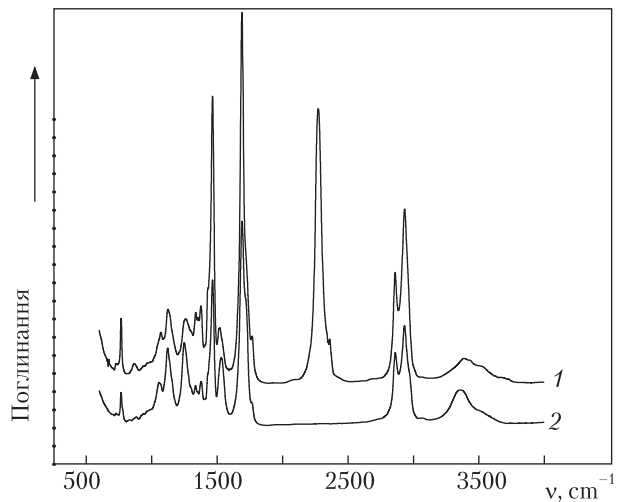


Рис. 2. Фрагменти ІЧ-спектрів синтезу БС-20: 1 – початкова реакційна суміш; 2 – кінцевий продукт БС-20

Таблиця 1

Основні характеристики синтезованих блоккополімерів для модифікації ЛФМ

№ пор.	Шифр модифікатора	Особливості хімічного складу	Зміна NCO-груп, %	Характеристика модифікатора
1	БС-20	Аліфатичний поліізоціанат ТЛ; алкідна смола W-70; ЦГФ	Початкова – 6,1 96 год – 0	В'язкість – 32 с; прозорий; світло-жовтого кольору.
2	БС-24	Аліфатичний поліізоціанат ТЛ; алкідна смола W-50; ЦГФ	Початкова – 5,2 96 год – 0	В'язкість – 28 с; прозорий; світло-жовтого кольору.
3	БС-27	Ароматичний триізоціанат АТ-1; алкідна смола W-70; ЦГФ	Початкова – 6,3 96 год – 0	В'язкість – 26 с; прозорий; світло-жовтого кольору.
4	БС-26	Аліфатичний поліізоціанат ТЛ; ароматичний триізоціанат АТ-1; ЦГФ	Початкова – 3,2 96 год – 0	В'язкість – 28 с; прозорий; світло-жовтого кольору.

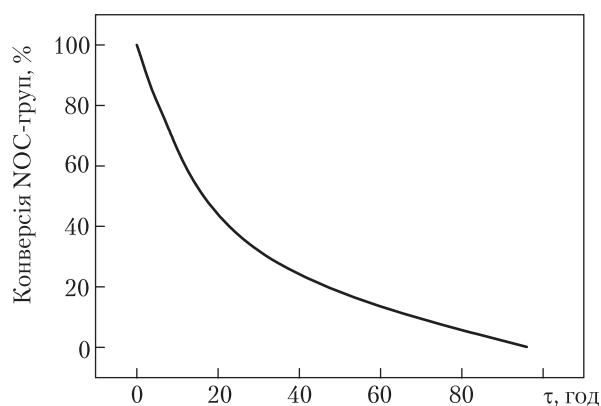


Рис. 3. Зменшення концентрації ізоціанатних груп (%) за одиницю часу при одержанні модифікатора БС-20

Аналіз спектрів в процесі формування продукту показує таке. На початкових стадіях (через 3 год) спостерігається зменшення смуги ізоціанатних, гідроксильних груп і в подальшому ці групи інтенсивно витрачаються. Через 96 год (4 доби) реакція уретаноутворення проходить повністю, зникає смуга ізоціанатних груп. Про утворення уретанових фрагментів свідчить додаткова смуга 1717 см^{-1} ($C=O$ уретанова), валентні коливання амідних груп в межах 3364 см^{-1} та деформаційна смуга амідних груп в межах 1532 см^{-1} . Зміни в області валентних коливань СН-груп та перерозподіл смуг, що характеризують естерні, етерні групи та присутність карбонільних поглинань, свідчать про утворення зміненої структури матеріалу з новими функціональними фрагментами. Кінетику процесу формування блоккополімеру БС-20 зображено на рис. 3. На основі аналізу спектрів поглинання та розрахунків інтенсивності характерних смуг визначено кінетичні параметри процесу: глибина перетворень (в процентах) на різних етапах реакції.

Кінетична крива показує наявність двох процесів при формуванні блоккополімеру, які проходять з різною швидкістю реакції: *1-й процес* — інтенсивний, пов'язаний з реакцією уретаноутворення; його швидкість 3,8 % за год, *2-й процес* — повільний, пов'язаний з подальшими

структурними перетвореннями за рахунок менш реакційних груп та формуванням коагуляційної просторової структури; його швидкість 0,23 % за год. Розглянуті продукти БС використовувалися для модифікації промислових алкідних та меламіноалкідних лаків та емалей.

Модифікований лакофарбовий матеріал в результаті його окислювальної полімеризації утворює плівку на повітрі; цей процес проходить дуже швидко завдяки збільшенню просторового розгалуження матеріалу та кількості подвійних зв'язків. В результаті утворюється полімерна плівка з покращеними фізико-механічними властивостями, що забезпечує можливість експлуатації виробів в агресивних середовищах. Модифікований матеріал стабільний в процесі його зберігання у відповідних умовах, його вязкість становить 32–40 с (за віскозиметром ВЗ-246 з діаметром сопла 4 мм) в залежності від кольору матеріалу і не змінюється при зберіганні протягом року. Отже, в процесі модифікації одержують однокомпонентний уретаналкідний або меламіноалкідний матеріал з постійною вязкістю і можливостями нанесення без розбавлення методом пневморозпилення або наливом. Для нанесення ЛФМ пензлем його готують із збільшеною вязкістю (50–60 с).

Процес формування плівки покриттів значною мірою залежить від таких факторів: типу модифікатора, його концентрації у складі ЛФМ, параметрів середовища (температура, вологість повітря, характер приміщення). На рис. 4 показано вплив концентрації модифікаторів БС-20, БС-27 на показник твердості покриття (за маятниковим приладом М-3 у відносних одиницях).

Встановлено, що оптимальною концентрацією БС-20 є 7 % у складі ЛФМ із досягненням високої твердості за 72 год після нанесення (0,52); оптимальною концентрацією БС-27 є 10 % із дещо зниженим показником твердості (0,44). Зростання вмісту БС вище оптимального його значення приводить до падіння по-

казників твердості покриттів. При цьому спостерігається також і зменшення ударної міцності покриттів, вони стають більш крихкими. Таким чином, використання поліізоціанатів при синтезі БС впливає на фізико-механічні показники покриттів. Використання аліфатичного поліізоціанату у складі БС-20 дає можливість підвищити фізико-механічні властивості ЛФМ.

Просторове перетворення плівкоутворювача в процесі його модифікації приводить до утворення зворотньої сітчастої структури в дисперсійній системі, надає їй тиксотропних властивостей, що бажані для ЛФМ, з метою підвищення їх седиментаційної стабільності. При цьому підвищуються тиксотропні властивості матеріалу, які забезпечують можливість нанесення покриттів більшої товщини.

Проведено дослідження впливу вологості повітряної маси та її температурних параметрів на фізико-хімічні властивості модифікованого ЛФМ та експлуатаційні показники покриттів. Моделювання атмосферних параметрів вологості та температури здійснювалося кліматичною камерою НСР МЕММЕРТ. При цьому регулювалась інтенсивність горизонтальної примусової циркуляції повітря в порівнянні з природною його конвекцією та контроль над рівнем заходу та виходу повітря у обміннику.

Дослідження впливу температурних показників в діапазоні 20–45 °С на швидкість висихання та твердість покриття показали (як і слід було очікувати), що зростання температури приводить до скорочення часу висихання покриттів до ступеня 3 (табл. 2). Такий принцип дії фактора температури пояснюється механізмом формування покриттів, значне скорочення часу висихання досягається при застосуванні у складі аліфатичного поліізоціанату БС-20. Залежність показника твердості від температури сушки має екстремальний характер: для БС-20 максимальне значення досягається при температурі 30–35 °С, для БС-27 – при 35–40 °С.

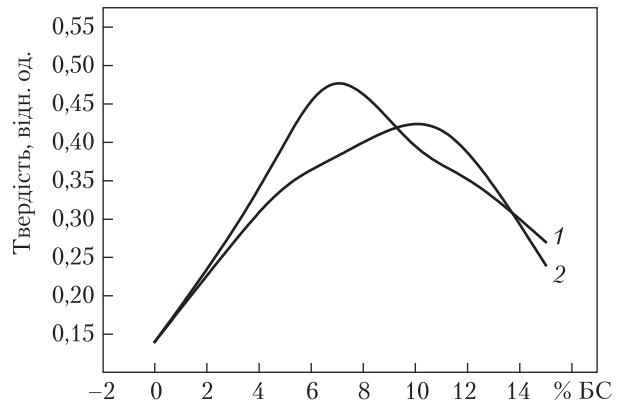


Рис. 4. Вплив концентрації модифікаторів на твердість покриттів: 1 – БС-20; 2 – БС-27.

Встановлено, що при зростанні вологості повітря процес висихання покриттів проходить більш повільно, особливо при використанні БС-27 (ароматична складова поліізоціанатного компоненту). При застосуванні БС-20 та вологості 35 % час висихання становив 1,5 год (до ступеня 3); при зростанні вологості до 85 % час висихання зростає до 4 год (ступінь 3). Такі результати пояснюються відсутністю в блоккополімерах вільних ізоціанатних груп і формуванням структурованих продуктів, що підтверджено ІЧ-спектроскопією. Процес тверднення матеріалу проходить за рахунок видалення летючих компонентів, утворення більшої маси полімеру при взаємодії ізоціанатних груп з ал-

ханья та твердість покриття показали (як і слід було очікувати), що зростання температури приводить до скорочення часу висихання покриттів до ступеня 3 (табл. 2). Такий принцип дії фактора температури пояснюється механізмом формування покриттів, значне скорочення часу висихання досягається при застосуванні у складі аліфатичного поліізоціанату БС-20. Залежність показника твердості від температури сушки має екстремальний характер: для БС-20 максимальне значення досягається при температурі 30–35 °С, для БС-27 – при 35–40 °С.

В табл. 3 наведені результати впливу вологості повітряної маси на час висихання та твердість покриттів модифікованого лаку ПФ-060. Встановлено, що при зростанні вологості повітря процес висихання покриттів проходить більш повільно, особливо при використанні БС-27 (ароматична складова поліізоціанатного компоненту). При застосуванні БС-20 та вологості 35 % час висихання становив 1,5 год (до ступеня 3); при зростанні вологості до 85 % час висихання зростає до 4 год (ступінь 3). Такі результати пояснюються відсутністю в блоккополімерах вільних ізоціанатних груп і формуванням структурованих продуктів, що підтверджено ІЧ-спектроскопією. Процес тверднення матеріалу проходить за рахунок видалення летючих компонентів, утворення більшої маси полімеру при взаємодії ізоціанатних груп з ал-

Таблиця 2

Вплив температури повітря і типу блоккополімерів-модифікаторів на час висихання та твердість покриттів модифікованого лаку ПФ-060 при вологості повітря 45 %

Температура, °С	Час висихання до ступеня 3, год		Твердість через 72 год, відн.од.	
	БС-20	БС-27	БС-20	БС-27
20	3,0	4,0	0,35	0,28
25	2,5	3,5	0,42	0,34
30	2,0	3,0	0,52	0,41
35	2,0	2,5	0,50	0,44
40	1,5	2,0	0,48	0,45
45	1,25	2,0	0,46	0,40

Таблиця 3

Вплив вологості повітря, і типу блоккополімерів-модифікаторів на час висихання та твердість покриттів модифікованого лаку ПФ-060 при температурі 30 °С

Вологість, %	Час висихання до ступеня 3, год		Твердість через 72 год, відн.од.	
	БС-20	БС-27	БС-20	БС-27
35	1,5	2,5	0,52	0,4
45	2,0	3,0	0,52	0,41
60	3,0	3,5	0,50	0,44
70	3,5	4,0	0,45	0,36
85	4,0	4,5	0,40	0,33

Таблиця 4

Вплив умов середовища на процес висихання покриттів модифікованого лаку ПФ-060 з БС-20 (T = 25 ± 1 °С, вологість 60 %)

Умови середовища	Час висихання покриття до ступеня 3, год	Твердість, відн.од.
Відкрите приміщення	2,5	0,45
Закрите приміщення	4,5	0,38
Збільшення потужності вентиляційного рівня на:		
30 %	2,0	0,50
50 %	1,5	0,52
75 %	1,0	0,54

кідною смолою, прискорення окислювальної полімеризації при утворенні водневих зв'язків між уретановими групами матеріалу.

Результати дослідження впливу конвекції повітряної маси на показники лакового покриття наведені в табл. 4. В кліматичній камері циркуляція повітряної маси регулювалася потужністю вентилятора в діапазоні 0–100 %. При цьому порівнювались умови з природною конвекцією повітря та заданою примусовою його циркуляцією.

Встановлено, що збільшення потужності вентиляційного рівня, як і слід було чекати, приводить до зростання швидкості висихання покриття та його твердості. Проведено порівня-

льні дослідження лаку ПФ-060 до та після модифікації. Результати показують, що промисловий лак при кімнатній температурі висихає дуже повільно: від «пилу» більше 2 год, тому якість покриття не може бути високою — більше 3 діб проходить формування покриття і його легко можна пошкодити. Після модифікації плівка лаку не липне через 30–40 хв, за 2–2,5 год формується поверхнева плівка, за 3 год покриття стає повністю сухим, а процес глибинного висихання всього шару проходить за 5–6 год, після чого покриття вже не руйнується. Проведені дослідження дають можливість вибрати оптимальні умови для нанесення та висихання шару модифікованих ЛФМ.

Розроблені модифіковані ЛФМ були опробовані на ряді підприємств мм. Києва та Львова при виготовленні виробничих замовлень. Були надані рекомендації щодо технологічних режимів нанесення та формування покриттів (температура, вологість, вентиляційний рівень). Одержано позитивні результати випробувань, що свідчать про перспективність впровадження модифікованих ЛФМ на підприємствах України.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Гольдберг М.М.* Матеріали для лакофарбових покриттів. — М: Хімія, 1972. — 344 с.
2. *Сорокин М.Ф.* Хімія і технологія пленкообразующих веществ. — М: Хімія, 1989. — 316 с.
3. *Патон Т.К.* Технологія алкидных смол, составление рецептуры и расчеты: Пер. с англ. — М: Хімія, 1970. — 126 с.
4. *Дубровинский Л.А., Руцкий И.В.* Производство алкидных лаков. Настоящее и будущее // Лакофарбові матеріали і їх применение. — 2005. — № 5. — С. 3–4.
5. *Майорова Н.В., Карякина М.И., Оганджанян Б.Г.* Процесс пленкообразования уралкидных смол // Лакофарбові матеріали і їх применение. — 1974. — № 6. — С. 35–37.
6. *Сисюк В.Г. та ін.* Дослідження напрямків модифікаційного перетворення алкидных плівкотворних // Полімерний журнал. — 2006. — Т. 28, № 3. — С. 233–237.
7. *Бубнова А.С., Сисюк В.Г., Грищенко В.К., Баранцова А.В.* Синтез і дослідження властивостей композиційних матеріалів на основі функціоналізованих ізоціанатних олігомерів та алкидных смол // Вопросы химии и химической технологии. — 2007. — № 2. — С. 121–125.

8. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. — М.: Научный мир, 2007. — 367 с.
9. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. — Л.: Химия, 1989. — 384 с.

*В.Г. Сысюк, В.К. Грищенко, В.М. Гранчак,
А.С. Бубнова, П.М. Давискиба, В.В. Шевченко.*

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ УСКОРЕННОЙ ВОЗДУШНОЙ
СУШКИ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ
АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Разработаны модифицированные лакокрасочные материалы воздушной сушки с улучшенными свойствами на основе уретаналкидных и уретанмеламиноалкидных блоксополимеров, применяющиеся для создания защитных антикоррозионных покрытий металлических конструкций различного назначения. Изучено кинетику взаимодействия изоцианатсодержащих олигомеров и функционализированных алкидных смол при получении блоксополимеров-модификаторов. Осуществлена оптимизация составов синтезированных модификаторов с определением основных характеристик, влияющих на свойства лакокрасочного материала. Изготовлен ряд модифицированных лаков и эмалей различного назначения с улучшенными физико-механическими свойствами, проведены исследования опытной партии материала на производстве.

Ключевые слова: модификаторы, лакокрасочный материал, реакционноспособный олигомер, блоксополимер,

кинетики, воздушная сушка, алкидные смолы, адгезия, защитное покрытие, атмосферостойкость.

*V.G. Sysyuk, V.K. Grishchenko, V.M. Granchak,
A.S. Bubnova, P.M. Davyskyba, V.V. Shevchenko*

THE MODIFIED PAINTWORK MATERIALS
WITH FORCED AIR DRYING FOR PROTECTIVE
RUST-PREVENTIVE COATINGS

The modified paintwork materials with forced air-drying and perfected characteristic based on the urethane-alkyd and urethane-melamine-alkyd block copolymers which are used in protective anticorrosive coatings of different metallic constructions are designed. The kinetics of isocyanate oligomers and functional alkyd resins interaction during block copolymers-modifier synthesis is studied. The synthesized modifier composition was optimized along with the determination of the main characteristics influencing upon paintwork materials' properties. The assortment of modified varnishes and enamels for different purposes with improved physical-mechanical characteristics are made; industry investigations of the experimental batch of the materials were conducted.

Key words: modifiers, paintwork materials, reactive oligomer, block copolymer, kinetics, air-drying, alkyd resin, adhesion, protective coating, atmosphere resistance.

Надійшла до редакції 27.04.09