

ПОЛУЧЕНИЕ ЛАКОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ВОДРАЗБАВЛЯЕМЫХ ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация. В работе получали водоразбавляемые пленкообразующие вещества на основе эпоксидных олигомеров. Отработаны методы синтеза и модификации водоразбавляемых материалов на основе эпоксидных олигомеров. Получены покрытия на их основе и исследованы их свойства. Отработаны режимы и методы нанесения полученных материалов.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, водоразбавляемые материалы, электроосаждение.

**SOROKOV A.V., PHD, ASSOCIATE
PROFESSOR, KAZAN NATIONAL
RESEARCH TECHNOLOGICAL
UNIVERSITY, KAZAN**

PREPARATION OF LACQUER COATINGS BASED ON WATER-BASED EPOXY MATERIALS

Annotation. Water-based film-forming substances based on epoxy oligomers were obtained. Methods of synthesis and modification of water-soluble materials based on epoxy oligomers have been developed. Coatings based on them are obtained and their properties are investigated. Modes and methods of applying the obtained materials were worked out.

Keywords: epoxy oligomers, water-based materials, electrodeposition.

Лакокрасочные материалы на основе эпоксидных олигомеров обладают комплексом таких ценных свойств, как высокая адгезия к металлическим и не-

металлическим поверхностям, стойкость к действию воды, щелочей, кислот, ионизирующего излучения, малая пористость, незначительная влагопоглощаемость и высокие диэлектрические показатели, их применяют для получения ответственных покрытий самого различного назначения, в том числе в машиностроении.

В связи с ужесточением требований по охране окружающей среды, в последнее время становятся все более актуальными водоразбавляемые и воднодисперсионные пленкообразующие вещества. Поэтому задачей данных исследований явилось создание водоразбавляемого пленкообразующего вещества на основе эпоксидных олигомеров.

По методике описанной в [1, с. 256-258] для придания эпоксидным олигомерам способности растворяться в воде в них вводят свободные карбоксильные группы по реакции с малеиновым или фталевым ангидридом. Затем полученный продукт растворяют в монобутиловом эфире этеленгликоля, нейтрализуют раствором аммиака и разбавляют водой.

Известно, что аминные группы также позволяют получать водоразбавляемые материалы. Поэтому в нашей работе проводили взаимодействие эпоксидного олигомера с диэтаноломином по пропиленокисдным группам. Предварительно эпоксидный олигомер растворялся в этилцеллозольве при температуре 60-70 °С. Затем загружали расчетное количество диэтаноламина (или диэтиламина). Температуру повышали до 60-70 °С и выдерживали в течении 3 часов, полученный продукт нейтрализовали уксусной кислотой, разбавляли дистиллированной водой и вводили отвердитель. Отверждение проводилось при различных температурах.

Необходимым требованием для перевода эпоксидного олигомера в водоразбавляемое состояние было то, что продукт реакции должен иметь аминное число в диапазоне 55-100 мг КОН/г. Поэтому с учетом молекулярной массы эпоксидного олигомера и доступности в качестве последних использовались олигомеры марки Э-40 и Э-44. В качестве отвердителя использовался водоразбавляемый отвердитель марки Luwipal 073.

На первом этапе исследований проводили определение необходимого количества отвердителя. Для этого определяли гель-фракцию отвержденных пленок с различным содержанием отвердителя. В результате было получено, что оптимальная степень сшивки достигается при соотношении продукт:отвердитель – 70:30 по массе в пересчете на сухое вещество. Снижение количества отвердителя приводит к значительному снижению гель-фракции - более 50 %.

На втором этапе исследовали влияние температуры на степень отверждение полученного продукта. Был проверен диапазон температур от 130 до 180 °С и времени отверждения от 20 до 60 минут. Степень отверждения также определялась по гель-фракции пленок на основе полученных продуктов [2]. Время отверждения и температура влияют на степень сшивки аналогично, т.е. с увеличением температуры и времени отверждения она возрастает. Однако после 30 минут отверждения гель-фракция возрастает не более 3-5 %. При изменении температуры отверждения от 130 до 150 °С гель-фракция значительно увеличивалась (более 40%), однако последующие увеличение до 180 °С не приводит к значительному увеличению гель-фракции (не более 10%). Поэтому в дальнейшем проводили отверждение полученных продуктов в течении 30 минут при 150 °С, результаты приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы, покрытия на основе продукта 1 обладают высокой степенью сшивки и твердостью, но имеют низкую эластичность. Покрытия на основе второго продукта напротив, обладают хорошей эластичностью, но низкой твердостью. Было предложено смешением этих продуктов улучшить показатели покрытий на их основе. В результате было получено, что введение продукта 2 в продукт 1 снижает твердость получаемых покрытий (приблизительно на 0,1) и гель-фракцию (приблизительно на 30%), однако эластичность при этом не увеличивается (таблица 1).

Проведенные исследования показали, что покрытия, полученные на основе синтезированных пленкообразующих вещества, имеют недостатки, в частности низкая твердость (Э-40) и эластичность (Э-44). Кроме того, смеше-

нием этих продуктов не удастся исключить эти недостатки. Поэтому было предложено провести пластификацию продукта 1 широко используемыми пластификаторами в качестве которых использовали дибутилфталат (ДБФ) и касторовое масло. Другим способом, изменения свойств полученных продуктов, было предложено модифицировать продукты химическим взаимодействием с ЖКТМ. Однако продукты взаимодействия Э-44, диэтанолamina и ЖКТМ образуют геле – образное вещество при растворении водой. При взаимодействии продукта 2 с ЖКТМ получилось водорастворимое пленкообразующие вещество, однако проведенная модификация не улучшила свойства получаемых покрытий (таблица 1), поэтому от химической модификации пришлось отказаться.

При введении ДБФ более 10% заметно снижаются относительная твердость и содержание гель-фракции, однако увеличивается эластичность (таблица 1). Введение касторового масла снижает относительную твердость и содержание гель-фракции, но повышает прочность при изгибе. При содержании в пленке 5 % касторового масла покрытия обладают удовлетворительными свойствами, однако дальнейшее увеличение касторового масла приводит к резкому ухудшению свойств покрытий, что связано, по видимому, с плохой совместимостью компонентов композиции. Поэтому становится возможным использовать ДБФ и касторовое масло в качестве пластификаторов для водоразбавляемого пленкообразующего вещества, синтезированного на основе эпоксидного олигомера Э-44.

Таблица 1 – Свойства покрытий

Компоненты		Относительная твердость на маятниковом приборе, усл. ед.	Прочность при изгибе по ШГ, мм	Содержание гель-фракции, %
Э-44 + диэтанолamin (продукт 1)		0,74	более 20	99
Э-40 + диэтанолamin (продукт 2)		0,14	1	77
продукт 1 + продукт 2	50 50	0,3	1	43
	60 40	0,66	Более 20	65
	70 30	0,66	Более 20	67
	80 20	0,69	Более 20	72

Продукт ЖКТМ	2	+		0,19	1	25
Продукт ДБФ	1	+	5	0,88	20	92
			10	0,87	20	91
			13	0,54	15	67
			15	0,49	1	56
Продукт касторовое масло	1	+	5	0,67	3	85
			7	0,42	15	66
			10	Не совмещается		

Одним из не маловажных этапов создания лакокрасочного материала является отработка методики его нанесения, особенно это относится к вододисперсионным и водоразбавляемым материалам. Поэтому на следующем этапе работы проводили отработку методов нанесения. В настоящее время существует множество методов нанесения лакокрасочных материалов, однако из всех существующих было выбрано три метода: наливом, пневмонанесение и электроосаждение.

Первый метод является одним из самых простых с точки зрения инструментальной базы, однако при использовании этого метода для пленкообразующих веществ содержащих воду возникают трудности связанные с растеканием материала по подложке, особенно по металлу и стеклу. Представленные материалы не были исключением, но проблему частично удалось решить посредством уменьшения содержания воды в композиции, т.е. увеличением содержания основного вещества до 40-45%.

Второй метод позволял получать покрытия с более однородной поверхностью, по сравнению с первым, однако возникали трудности с нанесением многослойных покрытий.

Третий метод сложнее с точки зрения выполнения, но достаточно широко используемой в промышленности, особенно в автомобильной. При нанесении электроосаждением различают катодфорезные и анодофорезные материалы, синтезированные продукты относятся к катодфорезным материалам. Для нанесения этим методом приготавливали 15 % растворы и нейтрализовали их диэтаноломином до pH 7.5-8. Затем проводили электроосаждения на заранее зачищенных пластинках при различном значении напряжения и продолжительности

осаждения. После получения покрытия его сушили в печи в течении 1 часа, а затем отверждали при различных температурах.

В процессе нанесения в некоторых случаях на поверхности покрытия наблюдалось выделение пузырей, что по видимому связано с «пробоем» формируемых покрытий. Для решения этой проблемы необходимо более точно подбирать параметры нанесения, а именно, напряжение подаваемое на образец и содержание в растворе основного вещества.

В таблице 2 приведены результаты исследования свойств покрытий полученных электроосаждением при различных параметрах нанесения. Критерием по которому оценивались покрытия было выбрано содержание гель-фракции.

Данные приведенные в таблице подтверждают высказанные выше проблемы, кроме того, в результате нанесения получались термопластичные покрытия.

Таблица 2 – Свойства покрытий, полученных электроосаждением

Система	Время осаждения, сек.	Температура отверждения, 0С	Напряжение, В	Содержание гель-фракции, %
Э-44 с д.э.а. + 10% ДБФ + отвердитель	10	150	50	24,6
	30	150	50	9,7
	30	150	30	42,0
	60	150	30	25,1
	30	150	10	53,0
	60	150	10	30,8

В результате проведенных исследований показано, что синтезированные продукты можно наносить методом электроосаждения, но требуется дальнейшая проработка метода.

Список использованных источников

1. Сорокин, М.Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ. Учебник для вузов / М.Ф. Сорокин, Л.Г. Шодэ, З.А. Кочнова. – М.: Химия, 1981. – 448 с.
2. Карякина, М.И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Карякина. – М.: Химия, 1989. – 208 с.