

Russian Coatings Journal

ISSN 0130-9013

ЛКМ

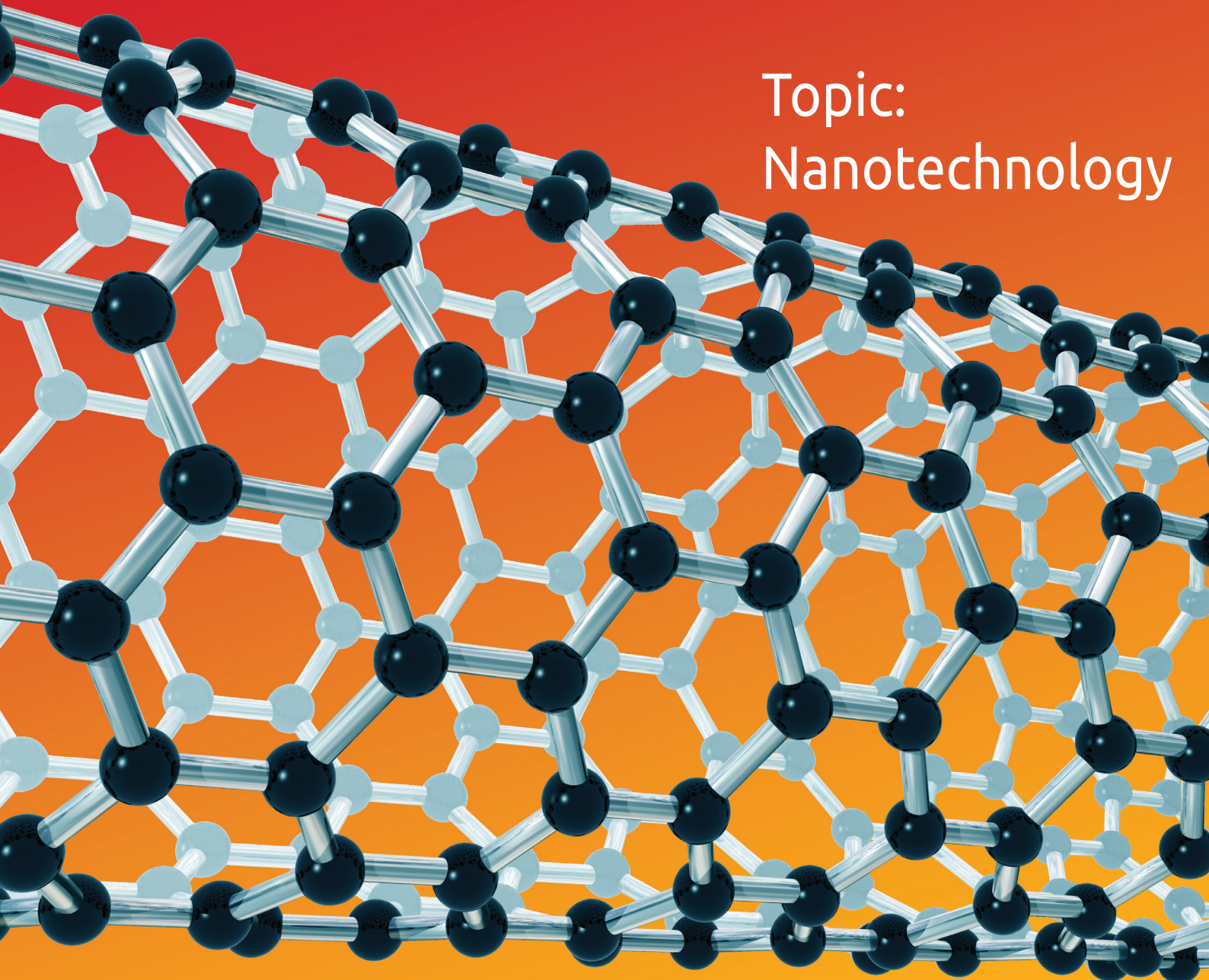


ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Lakokrasochnye Materialy i Ikh Primenenie

№ 11/2016 ♦ WWW.PAINT-MEDIA.COM, WWW.ЛАКИКРАСКИ.РФ ♦ ИЗДАЕТСЯ С 1960 ГОДА

Topic:
Nanotechnology



ЛКМ

RUSSIAN COATINGS
JOURNAL

№ 11
NOVEMBER 2016

Issued since 1960, monthly, double-blind peer-reviewed

www.paint-media.com ♡ journal@paint-media.com ♡ +7 499 272 45 70 ♡ 8 985 193 97 79

Editor-in-chief: Andrutskaia O.M. om@paint-media.com

Editorial Board:

Antipov E. M., Professor, Head of Department "Chemical technology of polymeric film-forming systems", D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, antipov@ips.ac.ru

Babkin O. E., Dr. tech. sci., Professor, head of Department "Technology of polymers and composites", St.Petersburg State University of Film and Television, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russian Federation, obabkin@rambler.ru

Indeikin E. A., Professor of the Department "Chemical technology of organic coatings" Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russian Federation, indeikinea@ystu.ru

Kaverinsky V.S., Ph.D. tech. sci., Consultant, Yaroslavl, Russian Federation, dvk1@rambler.ru

Kvasnikov M. Yu., Dr. tech.sci., Professor, Chemical technology of composite coatings, D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, kvasnikovm@mail.ru

Kudryavtsev, B. B., Ph.D. chem.sci., Consultant, Moscow, Russian Federation, bkudryavtsev@mail.ru

Kuleshova, I. D., Ph.D. chem.sci., Deputy General Director, LLC "Prime Top Industry", Moscow, Russian Federation, IrinaD_Kuleshova@mail.ru

Manerov, Vladimir B., Ph.D. chem.sci., RCSA (Russian Coating Scientific Association), Yaroslavl, Russian Federation, vmanerov@yarli.ru

Mashlyakovskiy, Leonid N., Ph.D. chem.sci., Professor, Head of Department "Chemical technology of organic coatings" St. Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russian Federation, orgpokr@lti-gti.ru

Menshikov V. V., D. tech.sci., Deputy Head of the Department "Innovative materials and corrosion protection" D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, a member of the coordinating Council of the Ministry of industry and science of the Russian Federation on priority areas "Chemistry and new technologies", "Fuel and energy". Honorary chemist of the Russian Federation, Moscow, Russian Federation

Semina R.A., Ph.D. chem.sci., Deputy General Director for science of LCC "Raduga Sintez", Moscow, Russian Federation, semina@raduga-sintez.ru

Stepin S. N., D. chem. sci., Head of Department Kazan National Research Technological University, Department of Chemical Technology of Varnishes and Paint Coatings, Kazan, Russian Federation, stepin@kstu.ru

СОДЕРЖАНИЕ

4, 47 **НОВОСТИ**

ВОПРОСЫ И ОТВЕТЫ

8 **Вопросы колористу**

НАНОТЕХНОЛОГИИ

9 **Наноалмазы для улучшения свойств полимерных материалов**

12 **Антикоррозионные свойства покрытий с наночастицами**

ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ

16 **Дозаторы COROB™ MODULA и станции перемешивания MIXING STATION для промышленной колеровки и фасовки лакокрасочных материалов**

ПРОДУКТЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ

18 **Повышение седиментационной устойчивости эпоксидных цинкнаполненных грунтовок посредством поверхностной модификации цинковых частиц — д.х.н., проф. С. Н. Степин, к.т.н. С. И. Толстосеева**

28 **Алкилированные винилтолуолом алкидные олигомеры в фотополимерных лакокрасочных композициях — д.т.н. О. Э. Бабкин, В. В. Ильина, Д. В. Панькин, Л. А. Бабкина, И. В. Седова**

СОБЫТИЯ

22 **Время для инноваций**

25 **Услышать потребителя — О. М. Андруцкая**

40 **Международная выставка «Химия-2016»**

43 **В Москве успешно прошел IV Международный химический форум**

ТОЧКА ЗРЕНИЯ

34 **Диоксид титана — канцероген?!**

ЭКОЛОГИЯ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

37 **Новая технология уменьшения количества растворителя**

44 **ВАШ НАВИГАТОР**

CONTENT

4, 47 **NEWS**

QUESTIONS AND ANSWERS

37 **Ask the colorist**

NANOTECHNOLOGY

9 **Nanodiamonds to improve the properties of polymeric materials**

12 **Anti-corrosive properties of coatings with nanoparticles**

TECHNOLOGIES AND EQUIPMENT

16 **Dispensers COROB™ MODULA and the MIXING STATION for industrial tinting and packing paints**

PRODUCTS AND RESEARCH

18 **An enhancement of the sedimental stability of epoxy zinc-filled primers by means of the surface modification of zinc particles — Ph. D. S. N. Stepin, Ph. D. S. I. Tolstosheeva**

28 **Alkylated by vinyl toluene alkyd oligomers for paint photopolymerizable compositions — Ph. D. O. E. Babkin, V. V. Il'ina, D. V. Pankin, L. A. Babkina, I. V. Sedova**

EVENTS

22 **Time for innovations**

25 **To hear customer — O. M. Andrutskaia**

40 **International exhibition Chemistry-2016**

43 **The IV International Chemical Forum**

POINT OF VIEW

34 **Is titanium dioxide carcinogen?!**

SUSTAINABILITY AND RESOURCE EFFICIENCY

37 **New technology of solvent reduction**

44 **YOUR NAVIGATOR**

INCREASE OF SEDIMENTATION STABILITY OF EPOXY ZINC-FILLED PRIMERS BY SURFACE MODIFICATIONS OF ZINC PARTICLES

Ph. D., Professor Stepin S. N.¹, Ph. D. Tolstosheeva S. I.²

¹ Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

² NPP Spektr LLC

E-mail: stepin@kstu.ru

Zinc-containing protective primers are widely used for corrosion protection in highly corrosive environments. Their drawback, however, is the tendency to sedimentation due to high content of zinc powder. This work studies the way to reduce sedimentation by forming chains of pigment particles through modification of their surface. As the basis for test formulation was used epoxy oligomer cured by polyethylenepolyamine. The surface of zinc powder particles was modified with glycidoxypropyltrimethoxysilane because of the alkoxy silanes ability to establish the bonding between polymer matrix and filler particles. The silanol groups bind with the surface of the filler particle while oxirane ring enhances affinity to epoxy binder. The sedimentation and rheology tests proved the presumption that introducing alkoxy silanes in the formulation can build up more viscosity and help zinc particles form voluminous structures that are labile and destroyed with shear stress. This work proved the efficacy of modification of zinc particles in zinc-rich epoxy primers in reducing sedimentation which leads to more zinc particles in the applied coating.

Keywords: epoxy oligomer, zinc-rich primers, sedimentation stability, glycidoxypropyltrimethoxysilane, alkoxylation, surface modification

Протекторные грунтовки, содержащие цинковый порошок в качестве жертвенного металла широко используются в качестве защитных покрытий объектов, эксплуатируемых в жестких условиях коррозионного воздействия [1]. К недостаткам цинкнаполненных композиций относится седиментационная неустойчивость, обусловленная высокой плотностью цинкового порошка.

В работах С. Н. Толстой с соавт., обобщенных в [2], было показано, что посредством дозированной модификации поверхности пигментов в суспензиях с целью ее частичной лиофилизации по отношению к дисперсионной среде можно стимулировать формирование цепочечных структур из пигментных частиц. Эксперименты показали, что их образование и объединение в сетку-каркас в объеме полимерной матрицы способствует усилению прочностных характеристик лакокрасочной пленки. При формулировании цели данной работы полагали, что в случае подобного стимулирования образования цепочек из частиц цинкового порошка можно снизить его склонности к оседанию.

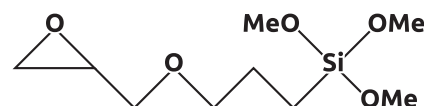
В качестве пленкообразующей основы покрытий использовали эпоксидный олигомер (ТУ 2225-154-05011907-97), отверждаемый полиэтиленполиамином (ТУ 2413-357-00203447-99), в качестве среды, моделирующей эпоксидную пленкообразующую систему, — лапроксид-703 (ТУ 2226-029-10488057-98). Для седиментационных исследований и наполнения покрытий применяли цинковый порошок марки SMP 5 (производство Республики Корея), растворителем при изготовлении композиций служила смесь ацетона и ксилола в объемном соотношении 1:1.

Топографию поверхности покрытий изучали с помощью конфокального микроскопа «Olympus LEXT OLS4000», позволяющего получать изображения

высокого разрешения в 3D-режиме.

Реологические свойства в осцилляционном режиме исследовали с помощью реометра «Physica MCR-101» фирмы «Anton Paar», имеющего высокую чувствительность, позволяющую работать в очень широком диапазоне скоростей сдвига — от 0,01 до 10⁴ с⁻¹.

В качестве модификатора поверхности частиц цинкового порошка был выбран глицидоксипропилтриметоксисилан Z-6040 производства Dow Corning (ГМС):



Выбор основывался на известной способности алкоксисиланов обеспечивать химическую связь наполнителей с полимерной матрицей. В данном случае силанольные группы, образующиеся в результате легкопротекающего гидролиза алкоксильных групп, обеспечивают образование хемосорбционной связи модификатора с поверхностью частиц цинка, а фрагмент, содержащий оксирановое кольцо, повышает сродство к эпоксидному пленкообразователю (делает поверхность лиофильной). В процессе формирования покрытия эпоксидная группа модификатора химически связывается с эпоксиаминой матрицей в процессе структурирования связующего (рис. 1).

При неполном покрытии привитыми молекулами модификатора поверхность цинковых частиц приобретает мозаичный характер, выражающийся в чередовании лиофильных и лиофобных участков. При формулировании цели этого раздела работы полагали, что такое изменение топографии поверхности повлечет уменьшение способности частиц участвовать

в образовании межчастичных контактов и, как след-

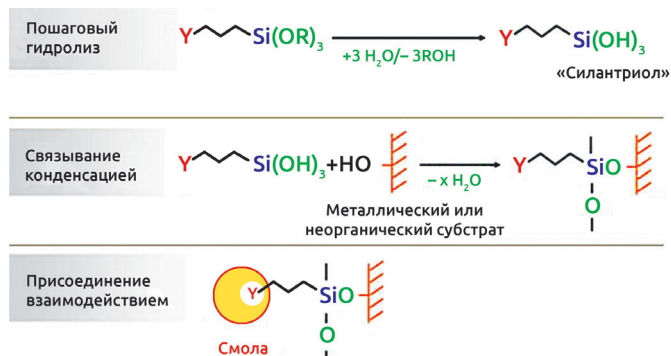


Рис. 1. Схема выполнения алкоксисиланами роли промоторов межфазной адгезии в наполненных покрытиях. Y — в данном случае эпоксидная группа, неорганический субстрат — частично окисленная поверхность цинковых частиц

ствие, изменение характера коагуляционного взаимодействия цинковых частиц: на смену хаотическому структурообразованию придет выстраивание частиц в цепочки. Схематично этот принцип образования коагуляционных контактов между частицами представлен на рис. 2.

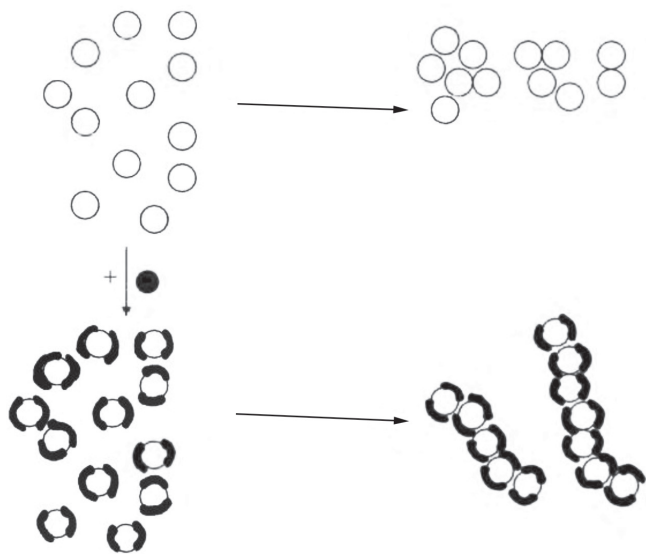


Рис. 2. Схема коллоидно-химического стимулирования образования цепочек цинковых частиц

Для оценки влияния добавки на процесс седиментации порошка суспензии были помещены в стеклянные пробирки и оставлены в состоянии покоя. Фотография пробирок через 30 суток седиментации приведена на рис. 3. Оценка состояния суспензий позволяет сделать вывод о значительном замедляющем влиянии добавки на процесс оседания частиц дисперсной фазы. Объяснить этот феномен с точки зрения повышения стабильности суспензии и уменьшения размеров агрегатов частиц невозможно, так как в этом случае, по законам коллоидной химии, должно наблюдаться уплотнение (уменьшение

объема) осадка. В то же время видно, что объем полностью сформированного осадка в пробирке с суспензией без добавки заметно меньше, чем в пробирке с далекой от полного оседания суспензией, содержащей модификатор. Следовательно, изменение скорости седиментации в результате добавки ГМС может быть объяснено лишь особенностью структурообразования дисперсной фазы, что подтверждает высказанное выше предположение.

На рис. 4 и 5 приведены результаты исследования влияния добавки ГМС на реологические свойства суспензии цинкового порошка в 75%-ном растворе эпоксидного олигомера Э-40 (содержание цинка в нелетучих веществах 70% мас.). Анализ реологических профилей, приведенных на рис. 4, позволяет сделать вывод о том, что включение в состав суспензии алкоксисилана вызывает повышение ее вязкости.

Результаты более детального исследования реологических характеристик указанных композиций в осцилляционном режиме представлены на рис. 5. Измерения проводили при различных амплитудах деформаций и круговых частотах, что позволило оценить значения комплексной вязкости η^* и комплексного модуля сдвига, связанных следующим соотношением:

$$G^* = [(G')^2 + (G'')^2]^{0.5},$$

где G' — модуль упругости или модуль накопления, G'' — модуль потерь.

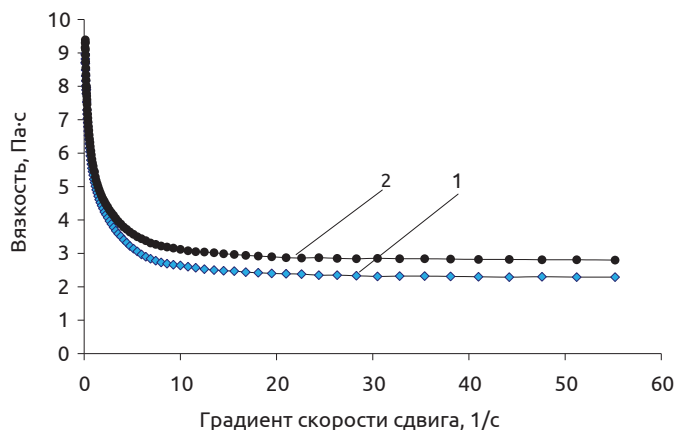


Рис. 4. Реологические профили суспензий цинкового порошка в растворе олигомера Э-40 без добавки (1) и с добавкой ГМС (2)



Рис. 3. Результаты 30-дневной седиментации суспензий цинкового порошка в лапроксиде-703 с добавкой (а) и без добавки ГМС (б)

Соотношение G' и G'' характеризует текучесть исследуемой системы: при значениях G'' более высоких, чем G' , она обладает текучестью, в обратном случае ее деформация носит эластический характер. Последнее означает, что исследуемый материал структурирован и обладает свойствами геля.

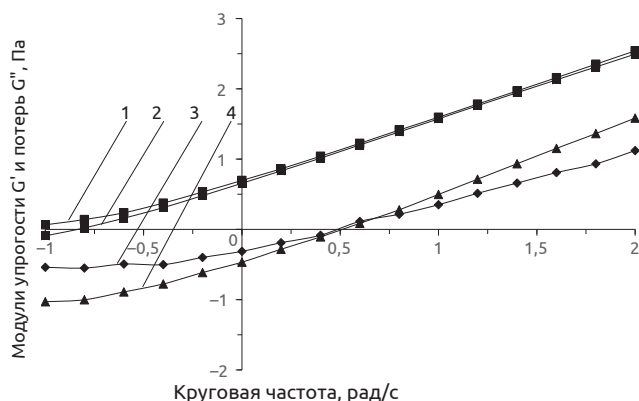


Рис. 5. Частотные зависимости модулей упругости (1, 2) и потерь (3, 4) суспензий цинкового порошка в растворе олигомера Э-40 с добавкой (1, 3) и без добавки ГМС (2, 4)

Анализ кривых, представленных на рис. 5, свидетельствует о близости частотных зависимостей G'' для обеих композиций, однако добавка алкоксисилана приводит росту значений G' при низких частотах и, наоборот, к их снижению при высоких. Иными словами, включение ГМС в состав суспензии способствует образованию объемных структур цинковых частиц, лабильных при усилении разрушающего воздействия. Это хорошо согласуется с результатами седиментационного эксперимента.

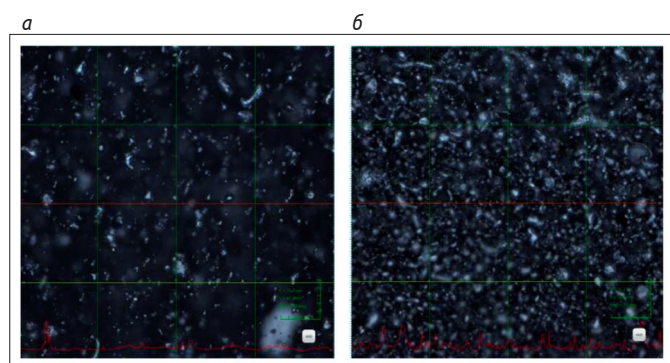


Рис. 6. Фотографии ($\times 100$) поверхности цинкнаполненных эпоксисинтетических покрытий, не содержащих (а) и содержащих 0,5% к массе цинкового порошка ГМС (б)

Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования ГМС для решения проблемы седиментационной неустойчивости цинкнаполненных протекторных грунтовок, связанных с высокой плотностью частиц дисперсной фазы. Это подтвердило микроскопическое исследование топографии поверхности покрытий (содержание цинкового порошка 70% мас.), сформированных на основе эпоксисинтетических грунтовок. Полученные снимки, представленные на рис. 6, свидетельствуют о более высоком содержании цинковых частиц на поверхности покрытия, включающего

добавку ГМС, что позволяет сделать вывод о замедлении седиментации цинковых частиц в процессе пленкообразования.

REFERENCES:

- Stepin S.N., Tolstosheeva S.I., Svetlakov A.P. Protekturnye cinknapolnennye gruntovki. Vliyanie komponentov na protivokorroziionnyu ehffektivnost'. Chast' 1 [Protective zinc-filled primers. Influence of components on anticorrosive efficiency. Part 1]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan National Research Technological University, Part.1], 2016, Vol. 19, no 9, pp. 122–128. (In Russ.)
- Tolstaya S.N., Shabanova S.A. *Primenenie poverhnostno-aktivnyh veshchestv v lakokrasochnoj promyshlennosti* [Application of surfactants in the paint and coatings industry]. Moscow, Khimiya publ., 1976, 176 p.

ALKYD OLIGOMERS ALKYLATED BY VINYL TOLUENE FOR UV-CURING COATINGS

Ph. D. Babkin O. E.¹, Il'ina V. V.¹, Pankin D. V.², Babkina L. A.¹, Sedova I. V.¹

¹St.Petersburg State University of Film and Television, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russia

²St.Petersburg State University, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russia

E-mail: obabkin@rambler.ru

Alkyds, modified with vinyl-toluene, (vinylated alkyd oligomers) can be used as binders in UV-curing formulations. The advantage in using this type of binders is the possibility to produce alkyds from renewable materials (plant oils). This article reveals the study of the photopolymer compositions with vinyl toluene alkylated alkyd oligomers received from various plant oils. We proved the hypothesis that vinyl alkyd oligomers form different supramolecular structures and investigated the influence of these structures on the properties of coatings. We studied vapour permeability, adhesion strength, resistance to salt spray of coatings based on alkyds from three types of plant oils. As the result we defined the optimum content of vinyl-toluene for modification of alkyds of varied nature. It has been proved that vinylated alkyds are promising raw materials for the production of UV-cured coatings, and their use in combination with a trifunctional monomer allows to obtain coatings characterized by high resistance to salt spray (400 h for coatings with 50 μm thickness). These binders also enable to apply coatings with small thickness of just $20 \pm 5 \mu\text{m}$.

Keywords: UV-curing, vinyl toluene, vinyl alkyd oligomers, photopolymer, film formation, binders

ВВЕДЕНИЕ

Нанесение лакокрасочных покрытий (ЛКП) технологией ультрафиолетового отверждения (УФ-отверждения) является востребованным и перспективным способом окраски по различным поверхностям [1–3]. УФ-отверждением можно создавать покрытия различного назначения: влагозащитные, антивандальные, антикоррозионные, огнезащитные интумесцентные, декоративные, назначение которых зависит от состава лакокрасочных композиций: как от пленкообразователя, так, в равной мере, и от выбора активного разбавителя и функциональных добавок [2–5].

Выбор пленкообразователей для технологии УФ-отверждения достаточно широк, и каждый представленный на рынке класс соединений имеет свои достоинства и недостатки. Например, покрытия на основе уретанаакрилатов характеризуются высокой абразивной стойкостью, но при этом их реакционная способность значительно ниже, чем у полиэфиракрилатов и эпоксиакрилатов. Высокреактивные эпоксиакрилаты дают химически стойкие, твердые покрытия, которые при этом малоэластичны в сравнении с теми же уретанаакрилатами и полиэфиракрилатами на основе простых полиэфиров, а также они проигрывают по показателям «прочность на истирание» и «адгезия». В целом, можно констатировать, что выбор пленкообразователя в значительной мере определяет назначение покрытия. При этом стоит указать, что российский рынок пленкообразователей насыщен продуктами импортного производства, а доля отечественных олигомеров крайне невелика. Поэтому любой продукт, появляющийся на рынке, требует комплексной оценки и анализа перспективности использования в качестве сырья для развития отечественной лакокрасочной промышленности.

Интересны с точки зрения применимости в фотополлимерных композициях алкидные олигомеры, алкилированные винилтолуолом для улучшения технологических показателей. В частности процесс винилирования позволяет алкидным смолам легче

совмещаться с рядом олигомеров и полимеров [6], что технологически важно для использования алкидов в качестве адгезионных добавок рецептур композиций на основе пленкообразователей другой природы. Технологически обосновано введение алкидных адгезивов в количестве до 5–7 мас. %. К тому же покрытия на основе винилированных алкидов имеют ряд эксплуатационных преимуществ, в частности высокие защитные свойства, а по основным физико-механическим характеристикам они приближаются к эпоксиакриловым [7]. Винилированные алкиды уже активно внедряются на рынок наравне с алкидными олигомерами и являются хорошо зарекомендовавшими себя пленкообразователями для традиционных лакокрасочных материалов, отверждаемых сиккативами. Преимущественным фактором распространения алкидов в лакокрасочной промышленности является сырьевая база их производства, их можно полностью производить из отечественного сырья, причем часть его является возобновляемым (растительные масла, глицерин).

Учитывая перспективность применения винилированных алкидных олигомеров (BAO) в практике создания кровельных материалов [8], целью данной работы является изучение возможности использования их в технологии УФ-отверждения для создания защитных покрытий. Обладая ненасыщенными двойными связями, количество которых будет определяться жирными кислотами, входящими в состав олигомера при их синтезе, алкилированные алкиды могут стать перспективными пленкообразователями фотополлимерных лакокрасочных композиций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики эксперимента. В представленной работе исследованы фотополлимерные композиции с BAO, синтезированными способом поствинилирования по методике, описанной в работе [7]. При синтезе олигомеров использовали различные масла: подсолнечное,

Таблица 1. Характеристики растительных масел, используемых в синтезе [9–11]

Масло	Процентное содержание кислот в маслах, %		
	линоленовая кислота ($f=3$)	линолевая кислота ($f=2$)	олеиновая кислота ($f=1$)
Подсолнечное	0,0–9,0	41,3–63,1	25,1–50,2
Льняное	42,5–45,2	27,0–30,0	10,0–13,1
Рапсовое	2,0–3,0	9,4–14,0	0,0–20,0

льняное и рапсовое. Их сравнительные характеристики представлены в таблице 1.

Синтезированные олигомеры отличались содержанием привитого к алкиду винилтолуола, массовое содержание которого в олигомере составляло 18, 21, 25 и 30 мас. %, вне зависимости от использованного при синтезе масла.

Композиции с ВАО готовили в скоростном диссольвере в течение 10 мин. В таблице 2 представлена модельная рецептура композиции, состав которой был обоснован в предыдущих исследованиях [12].

Динамическую вязкость композиций определяли с помощью цифрового ротационного вискозиметра «Brookfield DV-E» по ISO 9001:2000. Покрытия получали нанесением композиции на подложки аппликационным методом и отверждали на установке ОРК-21М с ртутной лампой ДРТ 400. Интенсивность (H) УФ-излучения регистрировали с помощью спектрофотометра «Power Puck II»; она составляла: $HA=135$ мВт/см²; $HB=150$ мВт/см²; $HC=24$ мВт/см²; $HV=90$ мВт/см². Толщину покрытия измеряли с помощью прибора «Константа К5». Паропроницаемость полимерных пленок определяли весовым методом по количеству водяного пара, прошедшего через 1 см² свободной пленки в сутки [13]. Поверхностную энергию пленок определяли по значению краевого угла смачивания методом лежащей капли (в качестве жидкостей использовали воду и глицерин). Адгезионную прочность измеряли прибором «Neurtek KN-10» по ISO 4624. Защитные характеристики покрытий по критерию «Стойкость в камере соляного тумана» определяли по ГОСТ 20.50.406-81, метод 215-3, в камере «Dycometal SSC 140». Определение степени конверсии двойных связей по глубине образуемого покрытия проводили методом КР-спектроскопии на экспресс-рамановском спектрометре «SENTERRA» в научном парке Санкт-Петербургского государственного университета. Спектрометр «SENTERRA» (Bruker) имеет спектральный диапазон регистрации спектров КР: 80–4500 см⁻¹ при спектральном разрешении 3 см⁻¹; длины волн возбуждающих лазеров – 488 нм, 532 нм, 785 нм.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПРИВИТОГО ВИНИЛТОЛУОЛА В МОЛЕКУЛАХ ВАО, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАСЕЛ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ, НА ВЯЗКОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ

Сравнительное исследование вязкости композиций с ВАО, синтезированными с использованием различных масел (рапсового, льняного и подсолнечного), показывает, что увеличение содержания привитого винилтолуола в молекуле ВАО увеличивает вязкость композиции, при этом увеличение вязкости проявляется в композициях с ВАО по-разному, в зависимости от вида растительного масла, примененного при синтезе (рис. 1). Менее всего увеличение вязкости выражено в композициях, содержащих ВАО, синтезированного с использованием рапсового масла.

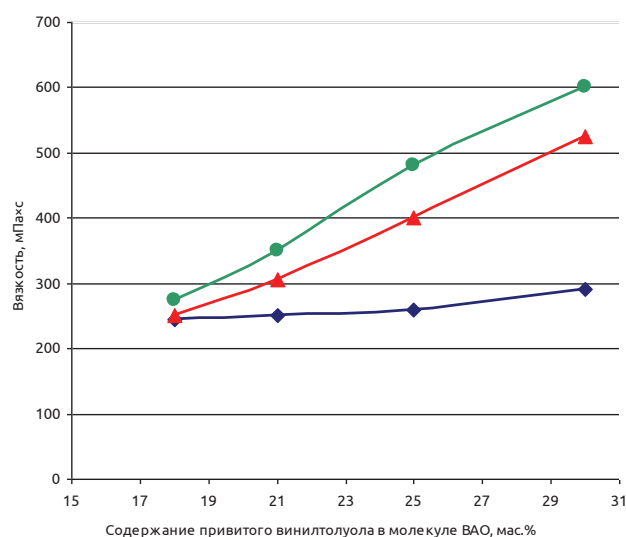


Рис. 1. Зависимость вязкости композиции (мПа·с) от содержания в молекуле алкилированного алкида привитого винилтолуола (мас. %), где ● – льняное масло; ▲ – подсолнечное масло; ◆ – рапсовое масло

Рапсовое масло изначально содержит меньшее количество ненасыщенных связей. В нем преобладает олеиновая кислота [7, 10], в составе которой одна

Таблица 2. Рецептура модельных композиций УФ-отверждения

Компонент	Содержание, мас. %
80%-ный раствор алкилированного винилтолуолом алкида в винилтолуоле	25
Этоксированный триметилпропантриакрилат	67
1-гидрокси-циклогесилфенилкетон	5
Бензофенон	3

ненасыщенная функциональная С=С-связь, по которой может идти как полимеризация, так и алкилирование винилтолуолом $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$. Поэтому в алкидах, синтезированных с использованием рапсового масла, количество двойных связей меньше, чем при использовании, например, льняного масла, в котором преобладает линоленовая кислота с тремя функциональными ненасыщенными С=С-связями в молекуле $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$. К тому же расположение ненасыщенных связей в молекулах различных масел отличается.

Молекулы алкидных олигомеров изначально имеют разветвленную форму [7], а процесс алкилирования винилтолуолом, содержащим в молекуле двойную связь и крупный неактивный заместитель по одному из водородов, приводит к образованию различных надмолекулярных структур, получаемых ВАО. При этом вид образуемых структур будет зависеть как от количества и расположения двойных связей в алкилируемом олигомере, так и от процентного содержания связанного винилтолуола в молекуле ВАО. В случае алкидов, при синтезе которых использовалось льняное масло, близко расположенные соседние ненасыщенные связи, по которым может идти реакция алкилирования, определяют развернутую пространственную структуру образующегося ВАО с преимущественно синдиотактическим расположением привитых групп винилтолуола. Более удаленные ненасыщенные связи рапсового масла предполагают возможное изотактическое расположение привитых групп винилтолуола и, как следствие, образование глобулярных структур. В итоге для алкидов, синтезированных на льняном или на подсолнечном масле, алкилирование приводит к образованию развернутых структур глобулярно-фибрилярного типа, и вязкость таких композиций значительно выше.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПРИВИТОГО ВИНИЛТОЛУОЛА В МОЛЕКУЛАХ ВАО, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАСЕЛ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ, НА АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ ПОКРЫТИЙ

Химический состав используемого при синтезе растительного масла определяет и технологические характеристики покрытий, получаемых из композиций, содержащих ВАО: на рис. 2 показано изменение адгезионной прочности покрытий, содержащих ВАО, синтезированных с использованием различных масел с разной степенью алкилирования.

УФ-излучение инициирует распад фотоинициаторов и приводит к сополимеризации ингредиентов композиции: происходит полимеризация трехфункционального этоксилированного триметилпропантриакрилата с прививкой ВАО за счет оставшихся после алкилирования ненасыщенных связей и находящегося в композиции винилтолуола с образованием трехмерной пространственной сетки. При этом на размер ячеек («рыхлость») сетки будет влиять как степень алкилирования, определяющая разветвленность структуры ВАО, так и химическая природа масла,

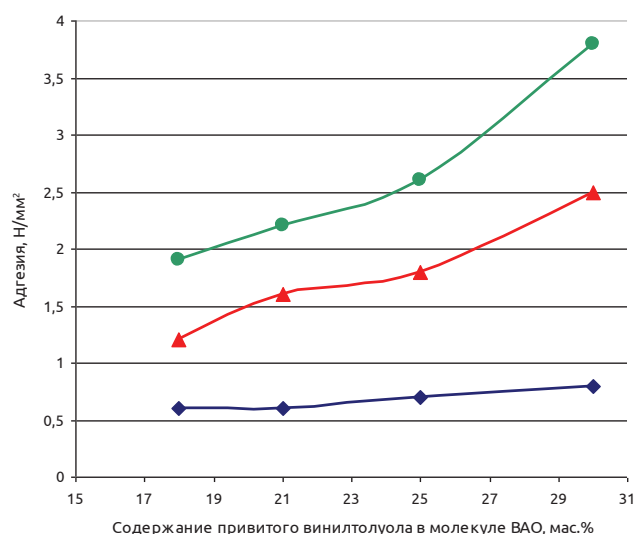


Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности покрытия (Н/мм²) от содержания в молекуле алкилированного алкида привитого винилтолуола (мас. %), где ● – льняное масло; ▲ – подсолнечное масло; ◆ – рапсовое масло

используемого при синтезе ВАО, определяющая тип образующихся надмолекулярных структур ВАО. В случае алкидов, синтезированных с использованием рапсового масла, при алкилировании которых образуются глобулярные структуры, прививка ВАО при сополимеризации происходит менее эффективно. Глобулярные структуры фактически исключают межмолекулярное взаимодействие и взаимодействие с покрываемой поверхностью, вследствие этого наблюдается низкая адгезионная прочность покрытий. ВАО, синтезированные с использованием рапсового масла, фактически не выполняют функцию промотора адгезии: адгезионная прочность покрытия остается практически неизменной. Наиболее эффективно увеличивает адгезию покрытий добавка ВАО, синтезированного с использованием льняного масла. При этом при содержании в ВАО привитого винилтолуола 30 мас. % наблюдается максимальное увеличение адгезионной прочности (в 2 раза).

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПРИВИТОГО ВИНИЛТОЛУОЛА В МОЛЕКУЛАХ ВАО, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАСЕЛ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ, НА ПАРПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОКРЫТИЙ

На рис. 3 показано изменение парпропицаемости покрытий, содержащих ВАО разной степени алкилирования. Из представленных данных следует, что наибольшей парпропицаемостью обладают покрытия из композиций с ВАО, полученными с использованием льняного масла, при этом увеличение содержания привитого винилтолуола в молекуле ВАО более 25 мас. % приводит к резкому увеличению парпропицаемости.

В построении пространственной сетки ВАО участвуют оставшимися после алкилирования двойными связями. При низком содержании привитого винилтолуола

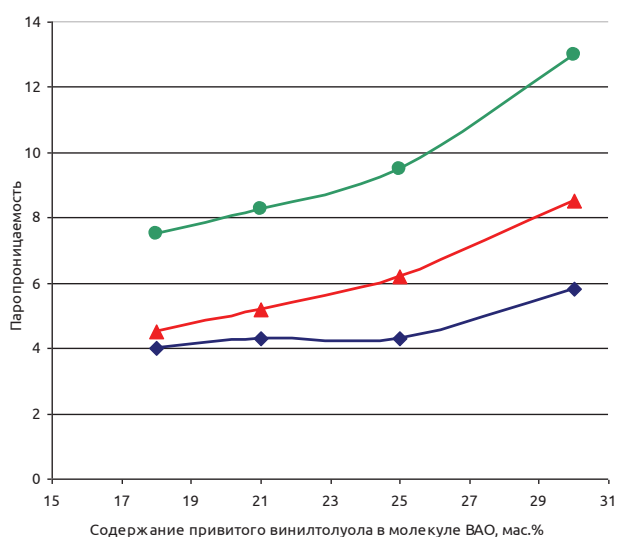


Рис. 3. Зависимость паропроницаемости покрытия ($\text{мг/сут} \times \text{м}^2$) от содержания в молекуле алкилированного алкида привитого винилтолуола (мас. %), где ● – льняное масло; ▲ – подсолнечное масло; ◆ – рапсовое масло

в молекулах ВАО остается значительное количество свободных ненасыщенных связей для последующей фотоиницируемой полимеризации в комплексе с активным разбавителем. При большом количестве вводимого винилтолуола (в рассматриваемой работе — до 30 мас. %) возможно прохождение двух параллельных реакций: реакции присоединения винилтолуола к алкиду и винилтолуола к винилтолуолу с образованием блоков молекул, которые при изотактическом присоединении дают глобулы, наполненные агломератом молекул винилтолуола. Это объясняет низкую паропроницаемость покрытий из композиций с ВАО, синтезированных на рапсовом масле, по сравнению с использованием льняного и, в меньшей степени, подсолнечного масел.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПРИВИТОГО ВИНИЛТОЛУОЛА В МОЛЕКУЛАХ ВАО, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАСЕЛ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ, НА СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ В КАМЕРЕ СОЛЯНОГО ТУМАНА

На рис. 4 показано изменение стойкости покрытия к соляному туману в зависимости от содержания винилтолуола в молекуле ВАО. Видно, что в случае ВАО, синтезированных с использованием льняного и подсолнечного масел, зависимости имеют экстремальный характер.

Стойкость покрытий к воздействию соляного тумана также объясняется образующимися надмолекулярными структурами молекул ВАО. Глобулярные структуры ВАО, синтезированных с использованием рапсового масла, при сополимеризации с этоксилированным триметилпропантриакрилатом оставшимися ненасыщенными связями дают неоднородную пространственную структуру, в которой только часть ячеек заполнена блоками молекул винилтолуола. При использовании в фотополимерной композиции ВАО, синтезированных с использованием льняного и подсолнечного масел, разветвленные структуры ВАО

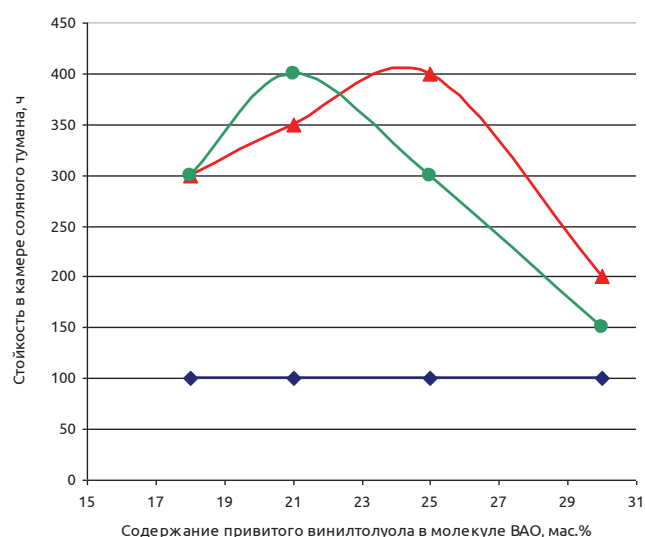


Рис. 4. Зависимость стойкости покрытия к соляному туману (ч) от содержания в молекуле алкилированного алкида привитого винилтолуола (мас. %), где ● – льняное масло; ▲ – подсолнечное масло; ◆ – рапсовое масло

эффективно прививаются к трехфункциональному полимеризующемуся мономеру с образованием более регулярных сеток, заполненных блоками молекул винилтолуола. Критериальные значения содержания винилтолуола в молекуле ВАО, при которых наблюдается максимальная стойкость покрытий к воздействию соляного тумана, зависят от количества ненасыщенных связей, оставшихся после алкилирования алкидов.

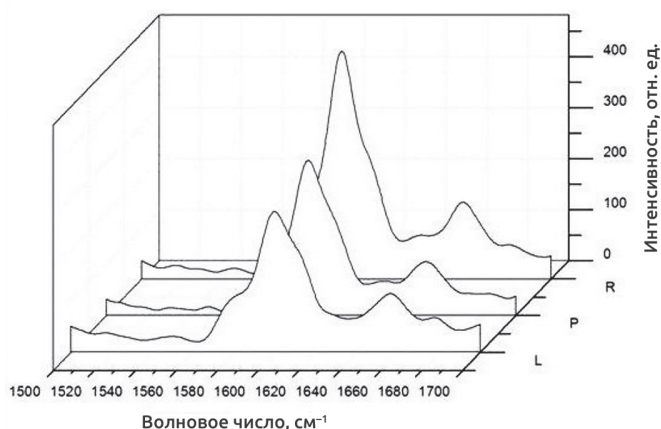


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света покрытиями из композиций с ВАО на глубине 20 мкм, где L — льняное масло, P — подсолнечное масло, R — рапсовое масло

Гипотезу об образовании различных надмолекулярных структур ВАО, полученных с использованием различных масел, подтверждают данные КР-спектроскопии. На рис. 5 пик интенсивности, соответствующий степени конверсии двойных связей в молекуле, максимален для композиций с ВАО на рапсовом масле, что свидетельствует как о значительном содержании оставшихся ненасыщенных связей в молекуле после прохождения полимеризации, так и о том, что, несмотря на значительное количество привитого винилтолуола, остались свободные ненасыщенные связи. Следовательно, в процессе алкилирования

реализовался механизм двух параллельных реакций присоединения: винилтолуола к алкиду и винилтолуола к винилтолуолу с образованием блоков молекул винилтолуола.

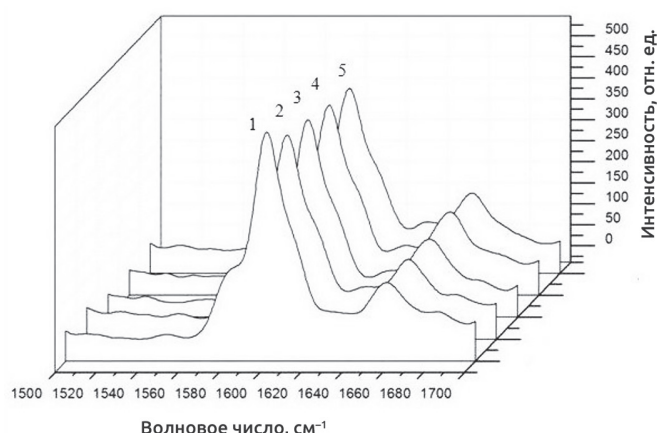


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния света покрытием из композиции с ВАО, полученного с использованием рапсового масла: 1 — на внешней поверхности, глубина 0 мкм; 2 — глубина 20 мкм; 3 — глубина 40 мкм; 4 — глубина 60 мкм; 5 — глубина 80 мкм

На рис. 6 приведены данные спектров комбинационного рассеяния покрытий, изготовленных из композиций по рецептуре (табл. 2) с ВАО, синтезированного с использованием рапсового масла, зарегистрированные по глубине покрытия, начиная с внешней поверхности (глубина 0 мкм) и вглубь с шагом 20 мкм. Выбранные глубины соответствуют стандартным толщинам лакокрасочных покрытий. Видно, что максимальная степень конверсии двойных связей наблюдается на глубине 20 мкм. Аналогичные спектры комбинационного рассеяния покрытий из композиций с ВАО, синтезированного с использованием подсолнечного масла, показывают, что максимальная степень конверсии двойных связей также наблюдается на глубине 20 мкм.

ВЫВОДЫ

1. Доказано, что винилированные алкиды являются перспективным сырьем для получения покрытий по технологии УФ-отверждения, и их использование в комплексе с трехфункциональным мономером позволяет получать покрытия, характеризующиеся высокой стойкостью к соляному туману (400 ч для покрытий толщиной 50 мкм).
2. Обосновано, что фотополимерные композиции с винилированными алкидами могут быть использованы для получения покрытий толщиной 20±5 мкм.
3. Показано, что химическая природа масел, используемых при синтезе алкидов, определяет свойства изготавливаемых композиций и свойства получаемых покрытий.
4. Представлено обоснование взаимосвязи свойств покрытий со структурой винилированных алкидов, синтезированных из различных масел и содержащих разное количество привитого винилто-

луола в молекуле.

5. Выявлено, что оптимальным содержанием привитого винилтолуола в молекуле ВАО является концентрация 25 мас. % для ВАО, синтезированного на основе льняного масла, и 21% для ВАО, синтезированного на основе подсолнечного масла.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества»/Scientific research were performed at the Center for Optical and Laser Research of Research park of St. Petersburg State University по соглашению № СО-НП-9 от 10.02.2016.

REFERENCES

1. Babkin, O.E., Babkina, L.A. Laki UF-otverzhdeniya [UV-curing varnishes]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2009, no. 5, pp. 33-35. (In Russ.)
2. Babkin O.E., Babkina L.A., Ilyina V.V. Kompozicii UF-otverzhdeniya dlya antikorroziionnoj zashchity [UV-curing compositions for anticorrosion protection]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2014, no. 3, pp. 70-72. (In Russ.)
3. Babkin O.E., Zhdanova A.V., Ilyina V.V., Mikhailov V.N. UF-otverzhdaemyj polimernyj material dlya sozdaniya replik difrakcionnyh opticheskikh ehlementov [UV-curable polymer material for making replicas of diffractive optical elements]. *Mir tekhniki kino*, 2014, no. 3 (33), pp. 32-36. (In Russ.)
4. Aikashcheva O.S., Babkin O.E., Babkina L.A., Esenovskiy A.G., Proskuryakov S.V. UF-otverzhdaemye pokrytiya s ispol'zovaniem silanov [UV-curable coatings using silanes]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2010, no 5, pp. 22-25. (In Russ.)
5. Silkina A. Yu., Babkin O. E., Babkina L.A., Esenovskiy A.G., Proskuryakov S.V. Vliyaniye aktivnogo razbavatelya na zashchitnye pokrytiya UF-otverzhdeniya [Influence of the active diluent on the UV protective coatings]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2012, no. 7 pp.42-46. (In Russ.)
6. Drinberg A.S. Primeneniye vinilirovannykh alkidnykh oligomerov dlya modifikatsii razlichnykh polimerov i oligomerov [Application of Vinylated Alkyd Oligomers for the Modification of Various Polymers and Oligomers]. *Uprochnyayushchiye tekhnologii i pokrytiya*, 2014, no. 10 (118), pp. 29-35. (In Russ.)
7. Drinberg A.S. Himiko-tekhnologicheskie osnovy sinteza vinilirovannykh alkidnykh oligomerov i primeneniye ih v lakokrasochnykh materialah: Diss. ... d-ra tekhn. nauk [Chemical-technological foundations for the synthesis of vinyl alkyd oligomers and their application in paint and varnish materials: Dr. tech. sci. diss., Saint-Petersburg, 2014 (In Russ.)
8. Drinberg A.S. *Vinilirovannyye alkidnyye oligomery* [Vinylated alkyd oligomers]. Moscow, LKM-press publ., 2014, 152 p.
9. GOST 5791-81 "Maslo l'nyanoe. Tekhnicheskie usloviya" [State standard 5791-81. Linen oil. Technical conditions]. Moscow, Standartinform Publ., 2007, 10 p. (In Russ.)
10. GOST R 53457-2009. "Maslo rapsovoe. Tekhnicheskie usloviya" [State standard R 53457-2009. Rape oil. Technical conditions]. Moscow, Standartinform Publ., 2010, 10 p.
11. GOST 1129-2013. "Maslo podsolnechnoe. Tekhnicheskie usloviya" [State standard 1129-2013. Sunflower-seed oil. Technical conditions]. Moscow, Standartinform Publ., 2014, 12 p.
12. Babkin O.E., Babkina L.A., Letunovich O.A., Yatsenko I.A. Vinilirovannyye alкиды v pokrytyakh UF-otverzhdeniya [Vinylated alkyds in UV-curing coatings], *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2014, no. 5, pp. 61-63. (In Russ.)
13. Karyakina M.I. *Ispytaniye lakokrasochnykh materialov i pokrytij* [Testing of paints and coatings]. Moscow, Khimiya publ., 1988, 272 p.