

Авторы:

Волков Алексей Александрович

аспирант

Пузенко Екатерина Евгеньевна

аспирант

Курашов Михаил Вячеславович

магистрант

ФГБОУ ВО «Российский государственный
аграрный университет – МСХА им. К.А. Тимирязева»
г. Москва

ЛИОФОБИЗАЦИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация: авторами разработаны методы синтезирования модификаторов на основе фтора для придания новых свойств лакокрасочным материалам. Использование полученных фторсодержащих добавок в лаки позволит получать покрытия с высокими водо-, маслоотталкивающими свойствами.

Ключевые слова: фтор, лиофобность, модификаторы, эфир, полукеталь.

Химия фтора и производство фторсодержащих химикатов и материалов являются одной из наиболее быстро развивающихся отраслей химической науки и промышленности. Присутствие фтора в химических соединениях позволяет создавать материалы с необычными свойствами и открывает новые пути модификации.

Столетие, прошедшее после открытия фтора, чрезвычайно расширило области использования соединений этого элемента – от космической техники до кухонной утвари. В этом ряду следует отметить и фторсодержащие покрытия, сыгравшие значительную роль в развитии различных отраслей промышленности. Эти покрытия, обладающие чрезвычайно высокой стойкостью к химическим реагентам, нашли широкое применение для защиты внутренних поверхностей химических аппаратов и трубопроводов и сделали возможным развитие новых хи-

мических производств, имеющих дело с коррозионно-агрессивными жидкостями и газами. Антиадгезионные свойства фторсодержащих соединений позволили существенно повысить эффективность переработки пластмасс за счет более легкого отделения формованных изделий от пресс-форм. Лифобность в сочетании с антиадгезионными свойствами и низким коэффициентом трения обеспечили высокое качество электронных копий при нанесении на валики электронных копировальных устройств. Антифрикционные свойства фторсодержащих покрытий при использовании в подшипниках и других деталях машин и механизмов позволили увеличить время пробега без смены масла и существенно уменьшить шумы. Кроме того, низкий показатель преломления фторсодержащих смол открывает для них новые области использования в оптико-электронных устройствах, где их применяют в составе оболочек для оптических волокон. В настоящее время важной задачей становится также сохранение в течение длительного времени крупногабаритных строительных конструкций, используемых, например, при строительстве высотных зданий и мостов. Для выполнения этой задачи необходимы ультраатмосферостойкие покрытия на основе стабильных фторсодержащих смол [2, с. 48; 3, с. 26; 6, с. 35; 14].

Анализ научно-технической и патентной информации за последние годы показал, что ведущая роль в разработке технологий получения и применения фторсодержащих соединений принадлежит фирмам Японии. К ним относятся такие компании, как «Асахи гласе», «Охара палладиум», «Нихон юси», «Никка кагаку» и другие.

Этими фирмами разработаны модификаторы поверхности смол. Эти вещества представляют собой олигомеры акрилатов или метакрилатов, содержащих перфторалкильные группы, с молекулярной массой 3000–10000. При введении их в смолы перфторалкильные радикалы ориентируются во внешнюю сторону, а совместимые со смолой группы – внутрь смолы, поэтому при небольших количествах модификатора в полимерной массе вблизи поверхности создается высокая плотность этой добавки и проявляется высокая износостойкость материала в целом [10, с. 12; 11, с.18; 12, с. 39; 13, с. 101].

Эти фторсодержащие модификаторы можно использовать в качестве добавок к краскам для покрытий, веществ, предотвращающих слипание пленок, смазывающих агентов и т. д. [1].

Разработка отечественных технологий получения и применения фторсодержащих поверхностно-активных веществ в качестве модифицирующих добавок в лакокрасочные материалы представляет большой интерес.

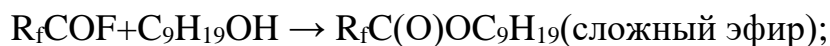
Специалистами Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН и фирмы «Автокониинвест» были разработаны способы получения и синтезированы модифицирующие добавки на основе суммарных фторангидридов полиперфтор-пропиленоксида для придания лакокрасочным материалам повышенных защитных свойств [15].

Указанная смесь была подвергнута этерификации метанолом. При этом были получены сложные эфиры и полукетали, условно названные «Эфир 1», по схеме:

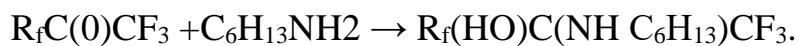


Затем фторуглеродный слой был промыт водой до нейтральной реакции, и низкомолекулярные соединения были отогнаны на роторном испарителе при 100°C / 10 мм рт. ст. Выход 55%. Полученная смесь по данным титрования имела среднюю молекулярную массу 1074. В ИК-спектре эфира 1 присутствовала полоса поглощения при 1780 см⁻¹, характерная для сложных эфиров перфторкарбоновых кислот, а также две полосы при 3620 и 3505 см⁻¹, характерные для метокси – и гидроксильной групп в полукеталах – продуктах взаимодействия фторкетонов со спиртом.

Аналогичным образом при этерификации исходной смеси н-нониловым спиртом была получена смесь сложных эфиров и полукеталей «Эфир 2» – производных перфторполиэфирокарбоновых кислот по схеме:



При взаимодействии эфиров и полукеталей с гексиламином были получены соответствующие продукты аминирования (условно названные «Амид-1») по схеме:



Кроме того, из метилового эфира тримера окиси гексафторпропилена и гексиламина был синтезирован «Амид-2» по схеме:



Синтезированные продукты были введены в лак МЛ-001110, представляющий собой смесь меламиноформальдегидной и глифталевой смол. Полученные модифицированные лаки для их гомогенизации подвергали обработке в ультразвуковой бане при частоте 38 КГц в течение 30 минут, после чего они были нанесены на предметные стекла, а также на загрунтованные металлические пластины. Образцы лаков помещались в сушильный шкаф и термостатировались при 120° в течение 2 часов. После охлаждения были определены краевые углы смачивания водой и моторным маслом отвержденных лаковых пленок. Результаты определения краевых углов смачивания приведены в таблице [4, с. 40; 5, с. 43; 7, с. 128; 8, с. 26; 9, с.11].

Таблица 1

Зависимость краевых углов смачивания водой и моторным маслом лаковых пленок от количества модифицирующей добавки

№ п/п	Добавка	Количество добавки, %	Угол смачивания по воде, °	Угол смачивания по маслу, °
1	Нет	Нет	57	Масло растекается, угол менее 30
2	Амид-1, лак на стекле	20,49	97	51
3	Амид-1, лак на стекле	10,81	90	51
4	Амид-1, лак на стекле	4,93	90	43

5	Амид-1, лак на стекле	2,62	81	-
6	Амид-1, лак на стекле	0,84	102	57
7	Амид-1, лак на стекле	0,2	88	Менее 30
8	Амид-1, лак на металле	20,49	97	53
9	Амид-1, лак на металле	10,81	87	-
10	Амид-1, лак на металле	4,93	91	-
11	Эфир-2 на стекле	0,57	96	55
12	Амид-2 на стекле	10,8	97	55
13	Амид-2 на стекле	5,75	97	55
14	Амид-2 на стекле	3,06	97	55

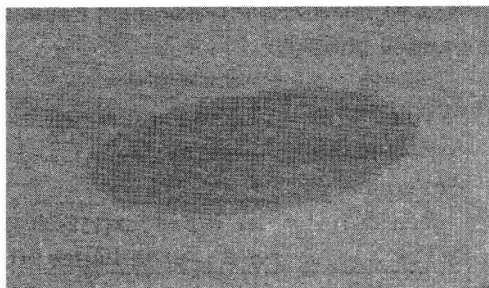
Из таблицы видно, что краевые углы смачивания лаковых пленок по воде мало зависят от количества модифицирующих добавок, введенных в лак МЛ-001110. Для достижения угла смачивания по воде около 90° достаточно введения всего 0,2% модифицирующей добавки, при этом происходит заметное уменьшение краевого угла смачивания покрытия по маслу.

На «Черкесском химическом производственном объединении» им. З.С. Цахилова была изготовлена опытная партия эмали МЛ-1110–1 на основе модифицированного лака МЛ-001110.

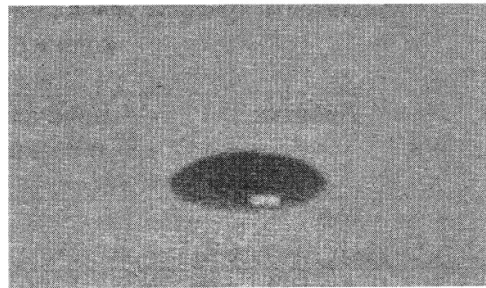
На стальные пластины, загрунтованные вначале фосфатирующей грунтовкой ВЛ-023 (ГОСТ 12707–77) – 1 слой толщиной 15–18 мкм, затем грунтовкой ГФ-0119 (ГОСТ 23343–78) – 1 слой толщиной 15–20 мкм, наносили контрольные и опытные образцы эмали (по 2 слоя толщиной 32–36 мкм каждый). Покрытия отверждали при температуре 130°C в течение 30 мин.

На каждое из полученных покрытий наносили каплю индустриального масла И-20А.

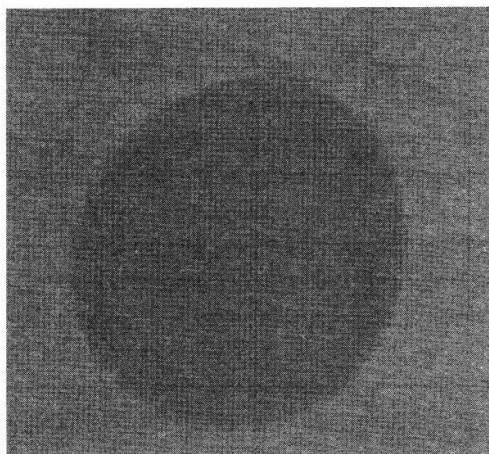
Представленные фотографии (рисунок 1) хорошо иллюстрируют растекание масла на контрольных покрытиях (варианты А-1, А-2, А-3) и высокие маслоотталкивающие свойства модифицированных покрытий (варианты Б-1, Б-2, Б-3). Специалисты отрасли уверены, что новая продукция будет пользоваться повышенным спросом у потребителей благодаря своим уникальным водо- и маслоотталкивающим свойствам.



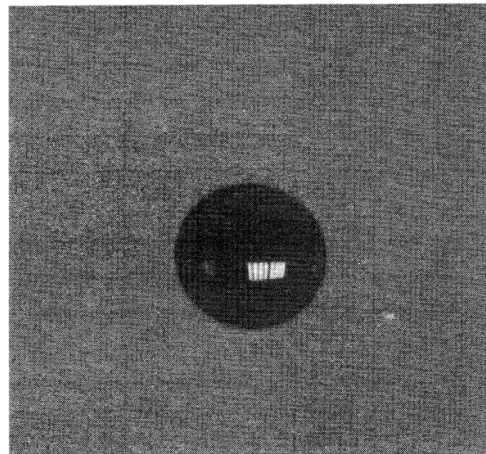
А-1



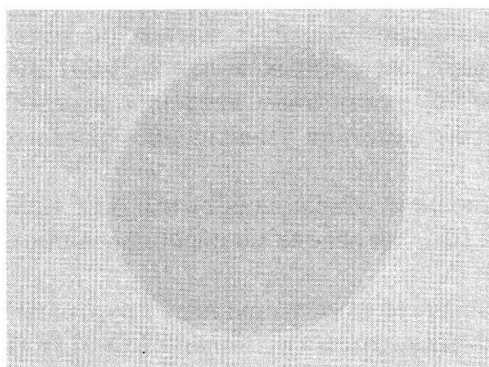
Б-1



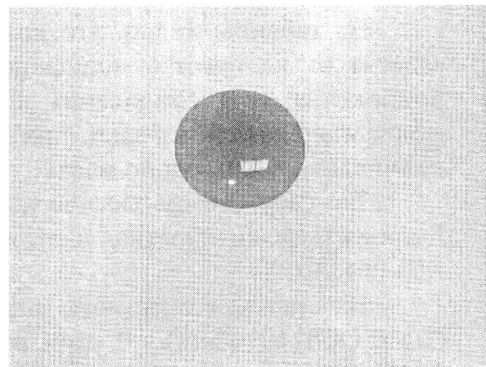
А-2



Б-2



А-3



Б-3

Рис. 1. Иллюстрация маслоотталкивающих свойств
полученных лакокрасочных покрытий

А-1, А-2, А-3 – контрольные покрытия; Б-1, Б-2, Б-3 – модифицированные покрытия.

Список литературы

1. Антикоррозионная грунтовочная композиция / С.М. Гайдар, А.А. Ярош, С.П. Круковский, М.М. Гурков, В.А. Худорожкова: пат. Рос. Федерация №2424266; заявл. 03.06.2010; опубл. 20.07.2011.

2. Гайдар С.М. Способ снижения образования низкотемпературных отложений во впускной системе двигателей внутреннего сгорания // Ремонт. Восстановление. Модернизация. – 2010. – №3. – С. 48–51.

3. Гайдар С.М. Характеристика и показатели наноматериалов // Механизация и электрификация сельского хозяйства. – Минск, 2010. – №2. – С. 26.

4. Гайдар С.М. Применение наномодификатора в качестве эмульгирующей добавки для органоразбавляемых лакокрасочных материалов / С.М. Гайдар, Е.В. Быкова // Техника и оборудование для села. – 2016. – №4. – С. 39–40.

5. Гайдар С.М. Применение препарата «Телаз» в качестве диспергирующей добавки для органоразбавляемых лакокрасочных материалов / С.М. Гайдар, Е.В. Быкова // Техника и оборудование для села. – 2016. – №5. – С. 42–44.

6. Гайдар С.М. Перспективы использования лакокрасочных материалов, модифицированных фторсодержащими поверхностноактивными веществами, для защиты сельхозтехники / С.М. Гайдар, Е.В. Быкова, М.Ю. Карелина // Техника и оборудование для села. – 2015. – №7. – С. 34–38.

7. Гайдар С.М. Новые лакокрасочные материалы для сельскохозяйственной техники / Гайдар С.М., Захаров И.А. // Вестник Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина». – 2010. – №2. – С. 128–130.

8. Гайдар С.М. Инновационное техническое средство для нанесения защитной молекулярной пленки на поверхность машин / С.М. Гайдар, М.Ю. Карелина // Техника и оборудование для села. – 2015. – №3 (213). – С. 26–28.

9. Гайдар С.М. Получение лакокрасочных материалов с высокими водо- и маслоотталкивающими свойствами / С.М. Гайдар, С.П. Круковский, А.А. Ярош // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2007. – №5. – С. 11–13.

10. Гайдар С.М. Эмульгатор «Телаз-15» и диспергатор «Телаз» – высокоэффективные добавки для органоразбавляемых лакокрасочных материалов / С.М. Гайдар, В.А. Худорожкова, М.М. Конова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2007. – №6. – С. 12–16.

11. Карелина М.Ю. Исследование эффективности триботехнических препаратов на основе наноматериалов / М.Ю. Карелина, С.М. Гайдар // Грузовик. – 2015. – №4. – С. 17–29.

12. Кононенко А.С. Адгезионная прочность герметиков и нанокомпозиций на их основе / А.С. Кононенко, С.М. Гайдар // Ремонт. Восстановление. Модернизация. – 2011. – №6. – С. 38–42.

13. Пучин Е.А. Применение молекулярной инженерии для повышения ресурса сельскохозяйственной техники / Е.А. Пучин, С.М. Гайдар // Вестник Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина». – 2010. – №2. – С. 101–106.

14. Способ получения антиадгезионного покрытия во впускной системе двигателя внутреннего сгорания / С.М. Гайдар: пат. Рос. Федерация №2408636. заявл. 06.10.2009; опубл. 10.01.2011.

15. Способ получения модификатора «Телаз-15» / С.М. Гайдар, А.С. Тарасов, В.А. Лазарев: пат. Рос. Федерация №2263697. Заявл. 12.10.2004; опубл. 10.11.2005.