



<https://doi.org/10.15407/polymerj.44.02.128>
УДК 544.522: 544.525

В.Г. СИСЮК,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
e-mail: sisyk.valentina@gmail.com
ORCID: 0000-0003-4371-337X

Н.В. ГУДЗЕНКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
e-mail: n.hudzenko@gmail.com
ORCID: 0000-0003-2363-4527

В.К. ГРИЩЕНКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0002-4951-936X

Н.Г. УГРО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0003- 4729-4512

Л.І. ЗЕЛЬ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0002-0663-8262

С.М. ОСТАПЮК,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0001-8436-9080

МОДИФІКАЦІЯ АЛКІДНИХ СМОЛ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИМИ ДІЄНОВИМИ РІДКИМИ КАУЧУКАМИ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ ПОКРИТТІВ З ПОКРАЩЕНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Модифіковано існуючі лакофарбові матеріали (ЛФМ) на основі алкідних і меламіноалкідних смол, створено нові плівкоутворювачі за допомогою функціоналізованих олігомерів з метою покращення властивостей матеріалів при їх експлуатації. Для отримання нових полімерних матеріалів використовували рідкий олігобутадієновий каучук з кінцевими гідроксильними групами, марки НТРВ. Для отримання нових ЛФМ модифікували пентафталевий лак ПФ-060, а також меламіноформальдегідну смолу К-421-02 додаванням олігобутадієнового каучуку та триізоціанату на основі триметилпропану й ізофорондіізоціанатної смоли за різних співвідношень.

Аналіз ІЧ-спектрів розроблених ЛФМ показав, що процес полімеризації в тонкій плівці на повітрі формує просторово-сітчастий полімер і проходить через стадію утворення розчинних полімерів, які є розгалуженими продуктами з подальшою кополімеризацією компонентів з киснем повітря та утворенням структурованої твердої полімерної плівки. Визначено оптимальний вміст каучуку у складі модифікованого ЛФМ, що становить 10 мас. % для алкідного лаку ПФ-060 і 7–10 мас. % для меламіноформальдегідної смоли К-421-02 і при застосуванні триізоціанату забезпечує прискорення процесу висихання покриттів на повітрі, високі значення поверхневої твердості, адгезії, стійності до згину, водопоглинання. Розроблені модифіковані ЛФМ характеризуються підвищеною життєздатністю, терміном зберігання понад 6 міс., однорідністю, дають змогу отримувати прозорі якісні покриття з високими фізико-механічними характеристиками і можуть бути рекомендовані для практичного застосування в різних технологіях створення покриттів.

Ключові слова: лакофарбовий матеріал, плівкоутворювач, модифікація, алкідна смола, функціоналізовані дієнові рідкі каучуки.

Цитування: Сисюк В.Г., Гудзенко Н.В., Грищенко В.К., Угро Н.Г., Зель Л.І., Остапюк С.М. Модифікація алкідних смол функціоналізованими дієновими рідкими каучуками для створення полімерних покриттів з покращеними властивостями. *Полімерний журнал*. 2022. **44**, № 1. С. 128—136. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.02.128>

Вступ

Серед олігомерних плівкоутворювачів, що модифіковані рослинними оліями [1] або їх жирними кислотами [2], застосовуються алкідні смоли та лаки, а також матеріали на основі аміноформальдегідних смол, пластифікованих поліетерами (алкідними смолами), для утворення полімеру сітчастої структури (меламіноформальдегідні ЛФМ). Вагомим недоліком алкідних ЛФМ є тривалий час висихання на повітрі (один шар – понад добу), незадовільні декоративні та захисні показники покриттів, їх нестабільна стійкість до дії атмосфери та впливу різних середовищ [3, 4]. Меламіноалкідні ЛФМ витримують більш тривалі та агресивні атмосферні впливи, але процес їх тверднення відбувається за високих температур зі значними енерговитратами, трудомісткий і непридатний для сучасних технологій збирання приладів, машин, інженерних споруд у поєднанні з різними за природою матеріалами [5]. Перспективним напрямом покращення властивостей меламіноалкідних ЛФМ може бути їх модифікація сполуками з великим вмістом полярних груп і здатних до утворення хімічних та фізичних зв'язків з активними групами, які містяться в алкідних смолах [6]. Для того, щоб підвищити властивості алкідів проводять модифікацію їх іншими речовинами, такими як епоксидна смола [7], акрилати [8], безізоціанатні поліуретани [9, 10], вінілові складові [11] або силосани [12], для формування алкідних гібридів [13].

Останнім часом як плівкоутворювачі застосовуються рідкі вуглеводневі каучуки на основі дієнів [14, 15]. Значна увага до рідких каучуків у лакофарбовому виробництві зумовлена тим, що їх виробництво базується на багатотоннажній доступній та дешевій нафтохімічній сировині при поступовому скороченні доступності рослинної сировини, в тому числі і рослинних олій. Важливий також високий вміст у ланцюзі цих олігомерів подвійних зв'язків, здатних до різних хімічних перетворень, у тому числі і окиснювальної полімеризації, що робить їх особливо цінним вихідним продуктом для різноманітних ЛФМ. Здатність до плівкоутворення за рахунок окиснювальної полімеризації визначає застосування рідких каучуків як замінників рослинних олій. Істотним фактором

є мала в'язкість рідких каучуків, що дає можливість отримання на їх основі ЛФМ з високим вмістом основної речовини. Також вони добре суміщаються з усіма оліями (крім касторової), алкідами, фенолоформальдегідними та меламіноформальдегідними смолами, добре розчиняються в аліфатичних та ароматичних вуглеводневих розчинниках. Здатність до плівкоутворення (ко) олігодієнів корелює з такими параметрами як склад і мікроструктура полімерного ланцюга, а також із вмістом сполучених подвійних зв'язків. У випадку одігобутадієнів мікроструктура полімерного ланцюга має значний вплив на здатність до плівкоутворення. При полімеризації каучуку СКДН-Н за $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в плівках беруть участь подвійні зв'язки лише в *цис*-положенні, а в *транс*-положенні залишаються практично не задіяними [16–18]. Рідкі каучуки подібно до висихаючих рослинних олій здатні отвердівати в тонкому шарі на повітрі з утворенням покриттів з покращеними фізико-механічними властивостями.

Недоліком покриттів на основі олігобутадієнових каучуків є погана атмосферостійкість, схильність до швидкого старіння з погіршенням фізико-механічних і захисних властивостей, що зумовлено високим ступенем ненасиченості покриттів. Проведення модифікації цих матеріалів може значною мірою усунути ці недоліки. Висока реакційна здатність рідких каучуків дає змогу проводити їх модифікацію як за подвійними зв'язками, так і за β -метилєновими групами, створюючи таким чином можливість отримання принципово нових матеріалів [16, 18].

Проведені дослідження спрямовані на удосконалення існуючих ЛФМ на основі алкідних і меламіноформальдегідних смол та створення нових плівкоутворювачів за допомогою олігобутадієнового каучуку з метою покращення властивостей матеріалів при їх експлуатації [19, 20].

Експериментальна частина

Для створення плівкотвірної системи ЛФМ використовували алкідний пентафталевий лак ПФ-060 на основі модифікованої рослинною олією пентафталєвої смоли в органічному розчиннику (суміш уайт-спіриту та ксилолу). Олігомерний продукт характеризується

Таблиця 1. Основні характеристики лаку ПФ-060

Найменування показника	Значення показника	
	за стандартом	визначене
Масова доля нелетких речовин, %	53±2	54
Умовна в'язкість за ВЗ-246, с	70–50	95
Кислотне число, мгКОН/г не більше	12	8,5
Час висихання до ступеня 3 за T= 20±2 °С, год.	24	72

наявністю основних функціональних груп: гідроксильних і складноетерних. Основні характеристики лаку ПФ-060 наведені в табл. 1.

Для модифікації алкідного лаку використано олігобутадієновий каучук з кінцевими гідроксильними групами марки НТРВ. Вміст гідроксильних груп становить 1,16 %, молекулярна маса продукту 3300 г/моль.

Композицію для ЛФМ готували додаванням до зразка лаку ПФ-060 10, 20, 30 мас. % рідкого каучуку, до складу композиції також додавали сикатив – 0,5 мас. % октоату кобальту. В табл. 2 показано вплив модифікатора на зовнішній вигляд матеріалу та на процес висихання покриття на повітрі залежно від вмісту каучуку.

Для покращення властивостей ЛФМ на основі досліджуваних матеріалів проведені роботи з введенням до складу композиції триізоціанату, який є 50 %-вим розчином у бутілацетаті аліфатичного триізоціанату на основі триметилпропану й ізофорондіізоціанатної

смоли. Проведені дослідження з приготування композицій ЛФМ із 10 %-вим вмістом каучуку, а також додаванням 1,5; 3,0; 5,0 мас. % триізоціанату. В табл. 3 наведені результати досліджень фізико-механічних властивостей модифікованих ЛФМ за різної концентрації триізоціанату.

Адгезію до сталевій основі оцінювали в балах методом решітчастих надрізів (1 бал відповідає високій адгезійній міцності; 2, 3 бали – відповідне зниження адгезії до основи; 4 бали – погана адгезія з повним руйнуванням покриття) з використанням адгезіометра КН1 «Константа» відповідно до стандарту (ГОСТ 15140-78). Показник міцності при згині визначали в мм як стійкість поверхні до згину навколо металевих циліндрів різного діаметра. Твердість у відносних одиницях визначали за маятниковим приладом МЕ-3. Стійкість покриття до дії води визначали за показником водопоглинання в % протягом 1, 2, 5, 7 діб, а також за зміною адгезії покриття після випробувань. Дослідження стійкості покриттів до удару проводили на приладі У – 1А та умовно визначали числовим значенням максимальної висоти в см, при падінні з якої вантаж певної маси не пошкоджує поверхню зразка.

Досліджена можливість модифікації меламіноформальдегідних смол на основі використання бутоналізованої смоли К-421-02 (МЛ), що являє собою 50 %-вий розчин у бутанолі. Олігомерний продукт характеризується наявністю основних функціональних груп: гідроксильних, аміних, метилольних, бутоксильних. Отвердіння, зазвичай, відбувається за метилольними і бутоксильними групами та потребує високих температур [15].

Композицію для ЛФМ готували додаванням 5, 10, 20 мас. % зразка рідкого каучуку до смоли К-421-02, також до складу композиції додавали сикатив - 0,5 мас. % октоату кобальту. В табл. 3 показано вплив модифікатора на зовнішній

Таблиця 2. Вплив вмісту каучуку на процес висихання шару ЛФМ на основі ПФ-060

№п/п	Вміст каучуку, мас. %	Зовнішній вигляд	Час зникнення v =СН 3008 см ¹ , дні	Сушіння на повітрі, год.	
				ступінь 3	ступінь 5
1	0	однорідне прозоре	16	72	120
2	10	однорідне прозоре	8	48	72
3	20	однорідне прозоре	10	72	96
4	30	легке помутніння	18	120	144

Таблиця 3. Вплив вмісту каучуку на процес висихання шару ЛФМ на основі К-421-02

№ п/п	Вміст каучуку, мас. %	Зовнішній вигляд	Сушіння на повітрі, год.	
			ступінь 3	ступінь 5
1	0	однорідне прозоре	120	144
2	5	однорідне прозоре	96	144
3	10	однорідне прозоре	72	96
4	20	легке помутніння	108	120

вигляд матеріалу та на процес висихання покриття на повітрі залежно від вмісту каучуку.

Для покращення властивостей ЛФМ на основі досліджуваних матеріалів проведені роботи з введенням до складу композиції триізоціанату. Попередні дослідження показали, що додавання понад 3 мас. % триізоціанату приводить до скорочення життєздатності ЛФМ, матеріал полімеризується після двох днів зберігання. Тому, були проведені дослідження з приготуванням композицій ЛФМ із 7 чи 10 мас. %-вим вмістом каучуку, а також додаванням 1,5 і 2,0 мас. % триізоціанату. В табл. 5 наведені результати досліджень фізико-механічних властивостей модифікованих ЛФМ, а також властивостей ЛФМ без модифікаторів.

Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 1 наведено спектри модифікованих ЛФМ на основі лаку ПФ-060 із різним вмістом триізоціанату. Спектри характеризують кінцеві стадії отвердіння ЛФМ, тобто завершення процесу полімеризації, що визначали за зникненням смуги ν ($=\text{CH}$) в області 3008 cm^{-1} , а також ν ($-\text{CH}$) в області 2955 cm^{-1} .

Збільшення концентрації триізоціанату приводить до змін поглинання в області ($3100\text{--}3700$) cm^{-1} , яка характеризує ($\text{OH} + \text{NH}$)-групи і поступово змінюється з появою максимуму 3415 cm^{-1} за 5 мас. %-вого вмісту модифікатора, за вмісту 3 мас. % – максимум 3442 cm^{-1} , за вмісту 1,5 мас. % – максимум 3485 cm^{-1} . Такий характер змін свідчить про зменшення вільних

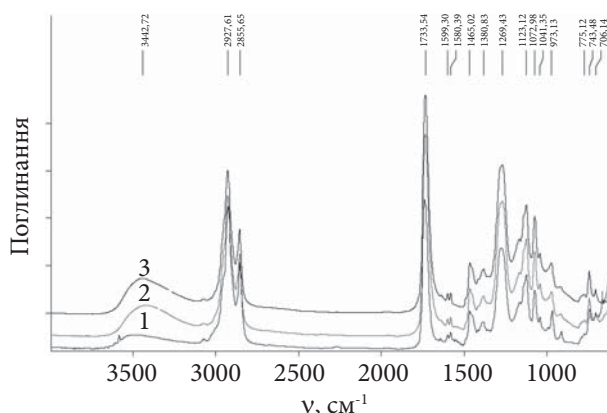


Рис. 1. ІЧ-спектри ЛФМ із вмістом триізоціанату: 5,0 (1); 3,0 (2); 1,5 % (3)

ОН-груп, збільшення зв'язаних груп і NH-груп уретану при зростанні вмісту триізоціанату. Також при збільшенні вмісту триізоціанату змінюються деформаційні коливання CH -груп, зростає дуплетна смуга в області 1465 cm^{-1} , 1449 cm^{-1} з появою нової смуги 1390 cm^{-1} та її зростанням, що свідчить про збільшення структурних перетворень полімеру. Отже, можна констатувати модифікаційне структурування матеріалу з наявністю у структурі уретанових, амідних, естерних груп.

На рис. 2 подано ІЧ- спектри в області поглинання $3000\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$ модифікованого ЛФМ, у складі якого 10 мас. % каучуку та 5 мас. % триізоціанату. Спектри отримували в процесі полімеризації матеріалу. Як смуги порівняння обрано площинні коливання бензольного кільця в області $1600\text{--}1580 \text{ cm}^{-1}$.

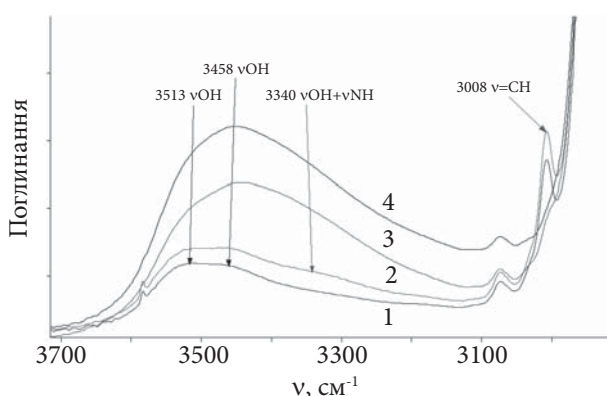


Рис. 2. Кінетика полімеризації модифікованого ЛФМ на основі лаку ПФ-060 в області спектра $3000\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$: 1 – початок взаємодії; 2, 3 – через 4 і 18 год. відповідно; 4 – через 4 доби

В області 3100–3700 cm^{-1} , яка характеризує (ОН + NH)-групи з максимумом 3513 і 3458 cm^{-1} , поступово змінюється розташування максимумів у бік коротших хвиль, відбувається зростання смуги в області 3458 cm^{-1} , а також з'являється новий максимум за 3340 cm^{-1} , що поступово зростає в процесі полімеризації. При завершенні полімеризації (крива 4) збільшується кількість зв'язаних ОН-груп і NH-груп уретану зі структуроутворенням матеріалу, збільшенням функціональних груп. Зміни конфігурації, інтенсивності, розташування смуг поглинання ОН-груп відповідають появі пероксидних, карбонільних і гідроксильних груп при окиснювальній полімеризації каучуку. В області 2900–3100 cm^{-1} з максимумом 3008 cm^{-1} ($\nu =\text{CH}$) спостерігається його поступове зменшення та зникнення при завершенні полімеризації (крива 4). Також, максимум 2955 cm^{-1} ($\nu -\text{CH}$) у процесі полімеризації зменшується та зникає після закінчення процесу, що характеризує перерозподіл у структурі полімеру після розкриття подвійних зв'язків. У процесі структуроутворення зменшується кількість подвійних зв'язків у *цис*-положенні з переходом у *транс*-положення та їх зростанням, тобто формується структурований полімер. У табл. 2 час зникнення $\nu =\text{CH}$ в області спектра з максимумом 3008 cm^{-1} корелює із прискоренням висихання покриття та швидкістю плівкоутворення.

У спектральній області 1300–1000 cm^{-1} в процесі полімеризації змінюється конфігурація, інтенсивність і положення смуг поглинання у зв'язку з появою смуг поглинання ОН- і СО-зв'язків у пероксидних, карбоксильних і гідроксильних групах, що утворюються при окиснювальній полімеризації. Також спостерігаються зміни в області 1230–1300 cm^{-1} і при

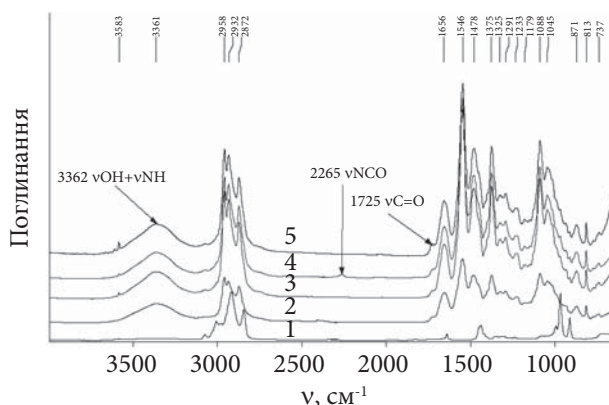


Рис. 3. ІЧ-спектри у процесі приготування ЛФМ на основі мелаїноформальдегідної смоли: 1 – смола К-421; 2 – каучук НТРВ; 3 – суміш К-421 і НТРВ; 4 – після додавання триізоціанату; 5 – після 24 год. зберігання ЛФМ

формуванні плівки змінюється конфігурація, профіль смуг поглинання з появою нових максимумів. Ці смуги поглинання відповідають С–О–С, С–О-групам естерів, з їх утворенням процесі окиснювальної полімеризації, а також за рахунок ущільнення структури. Такі ж зміни спостерігаються в деформаційних коливаннях СН- розгалужених груп структури матеріалу, що зумовлено зміною *цис*-положення СН-груп і переходом у *транс*-положення при утворенні сітчастої структури полімеру.

Дослідження ЛФМ на основі лаку ПФ-060 та олігобутадієнового каучуку показали, що процес полімеризації в тонкій плівці на повітрі формує просторово-сітчастий полімер і проходить через стадію утворення розчинних полімерів, які є розгалуженими продуктами, з подальшою кополімеризацією компонентів з киснем повітря та утворенням структурованої твердої полімерної плівки.

Таблиця 4. Вплив вмісту триізоціанату на фізико-механічні властивості ЛФМ на основі лаку ПФ-060

№ п/п	Вміст триізоціанату, мас. %	Характеристики матеріалу та покриттів				
		Час зникнення $\nu =\text{CH}$ 3008 cm^{-1} , дні	Сушіння покриття, год.	Твердість покриття через 5 днів, відн.од.	Адгезія, бали	Стійкість до згину, мм
1	0	8	48	0,11	2	3
2	1,5	7	16	0,18	2	3
3	3,0	4	7	0,26	1	1
4	5,0	2	4	0,34	1	1

Таблиця 5. Вплив складу ЛФМ на основі К-421-02 на фізико-механічні властивості

№ п/п	Вміст модифікаторів (каучук+триізоціанат), мас. %	Висихання, год.		Твердість, бал		Адгезія, бал	Стійкість до згину, мм
		ступінь 3	ступінь 5	24 год.	72 год.		
1	0	120,0	144,0	-	-	4	8
2	7 + 1,5	2,0	3,0	0,17	0,28	1	1
3	7 + 2,0	1,5	2,5	0,19	0,36	1	1
4	10 + 1,5	2,5	4,0	0,11	0,22	2	3
5	10 + 2,0	2,0	3,5	0,15	0,26	1	3

На рис. 3 наведено спектри в процесі приготування модифікованого ЛФМ на основі мелаіноформальдегідної смоли К-421-02 та при його зберіганні.

Аналіз досліджень показав, що в процесі модифікації мелаіноформальдегідної смоли олігобутадієновим каучуком його гідроксильні групи взаємодіють із NH-групами смоли з утворенням амідів, з'являються $\nu\text{C}=\text{O}$ амідів I в області 1725 см^{-1} . При додаванні триізоціанату з'являється смуга νNCO в області 2265 см^{-1} (крива 4), яка при взаємодії компонентів швидко зникає при утворенні уретанових груп. Також зростає область $\nu\text{C}=\text{O}$ амідів I за 1725 см^{-1} , яка характеризує амідні групи уретану з плечем 1735 см^{-1} і відповідає $\text{C}=\text{O}$ естерної групи (COO). Збільшується область $\nu(\text{OH}+\text{NH})$ з широкою смугою $3150\text{--}3620\text{ см}^{-1}$ та максимумом 3362 см^{-1} , що зумовлено появою додаткових NH-груп уретану та зростанням їх кількості в

процесі структурування композиційного матеріалу. Отже, можна констатувати модифікаційне структурування матеріалу з наявністю у структурі уретанових, амідних і естерних груп.

Дослідження впливу модифікатора – триізоціанату в ЛФМ на основі лаку ПФ-060 на фізико-механічні властивості полімерних покриттів (табл. 4) показали значний вплив модифікаторів на процес висихання покриття та його фізико-механічні і технічні характеристики. Збільшення вмісту триізоціанату значно прискорює процес формування структури та висихання покриття. Також покращуються фізико-механічні характеристики: поверхнева твердість, адгезія, стійкість до згину. Найкращі показники покриттів отримані з використанням ЛФМ із 5 мас. %-вим вмістом триізоціанату. Подальше збільшення його концентрації не доцільне, оскільки значно скорочує життєздатність матеріалу.

Таблиця 6. Стійкість покриттів на основі лаку ПФ-060 до статичної дії води

Вміст триізоціанату, %	Показник водопоглинання %, доба				Зміна адгезії, бал
	1	2	5	7	
0	3,51	6,25	11,85	24,63	3
1,5	0,51	1,73	2,92	4,26	2
3	0,43	0,48	0,52	0,61	1
5	0,63	0,86	1,45	1,84	1

Таблиця 7. Стійкість покриттів на основі смоли К-421-02 до статичної дії води

Вміст модифікаторів (каучук+триізоціанат), мас.%	Показник водопоглинання %, доба				Зміна адгезії, бал
	1	2	5	7	
0	3,51	6,25	11,85	24,63	4
7 + 1,5	0,51	0,73	0,92	1,26	1
7 + 2,0	0,43	0,48	0,52	0,61	1
10 + 1,5	0,63	0,86	1,45	1,84	2
10 + 2,0	0,56	0,68	0,89	1,41	2

Фізико-механічні характеристики полімерних покриттів ЛФМ на основі мелаїноформальдегідної смоли К-421-02 залежно від вмісту модифікаторів подано в табл. 5, із якої видно значний вплив модифікаторів на процес висихання покриття. При введенні до складу ЛФМ 7 мас. % каучуку та 2 мас. % триізоціанату швидкість висихання зростає майже в 60 разів. При додаванні до складу ЛФМ 10 мас. % каучуку також досягнуто високу швидкість висихання, що відповідає технічним вимогам з експлуатації ЛФМ. Покриття на основі модифікованих ЛФМ характеризуються високими показниками твердості, адгезії, стійкості до згину. Оптимальні характеристики покриттів досягаються для ЛФМ із введенням до складу 7 мас. % каучуку та 2 мас. % триізоціанату.

Технічні характеристики модифікованих ЛФМ доповнюються дослідженнями із визначенням стійкості покриттів до статичної дії води (водопоглинання).

ЛФМ на основі лаку ПФ-060 готували із 10 мас. %-вим вмістом каучуку і додавали різну кількість триізоціанату. Результати (табл. 6) показали, що покриття, отримані без додавання триізоціанату, менш стійкі до дії води, відбувається набухання покриття, руйнування поверхні, значне погіршення адгезії (3 бали). При модифікації ЛФМ покриття стають більш водостійкими, значення показника водопоглинання лежить у межах норми, покриття не руйнуються в воді протягом 7 діб, зберігається висока адгезія. Найбільш водостійкі покриття із застосуванням модифікованих ЛФМ, оптимальний вміст каучуку становить 10 мас. %, триізоціанату 3–5 мас. %.

У табл. 7 наведено результати досліджень водопоглинання покриттів на основі смоли К-421-02. Покриття, отримані із немодифікованого ЛФМ, менш стійкі до дії води, відбувається набухання покриття, руйнування поверхні, зменшення адгезії (4 бали). При модифікації ЛФМ покриття стають більш водостійкими, значення показника водопоглинання лежить у межах норми, покриття не руйнуються у воді протягом 7-ми діб, зберігається висока адгезія. Найбільш водостійкими були покриття із застосуванням модифікованих ЛФМ, оптимальний вміст каучуку становить 7 мас. %, триізоціанату – 2 мас. %.

Проведені дослідження з модифікації ЛФМ на основі алкідного лаку ПФ-060 і мелаїноформальдегідної смоли К-421-02 дали змогу визначити оптимальну концентрацію модифікаторів і значно покращити їхні технічні та експлуатаційні характеристики.

Аналіз даних табл. 2–7 показав перспективність застосування у складі ЛФМ на основі пентафталевого лаку ПФ-060, а також на основі мелаїноформальдегідної смоли модифікаторів, таких як олігобутадієновий каучук і триізоціанат, для створення захисних, а також декоративних покриттів. Ці матеріали характеризуються високою життєздатністю, терміном зберігання понад 6 місяців, однорідністю, дають змогу отримувати прозорі якісні покриття з високими фізико-механічними характеристиками.

Висновки

Проведені дослідження з удосконалення існуючих ЛФМ на основі пентафталевого лаку ПФ-060 і мелаїноформальдегідної смоли К-421-02 з метою створення нових плівкоутворювачів за допомогою функціоналізованих дієнових олігомерів.

Для модифікації алкідних і мелаїноалкідних ЛФМ використано олігобутадієновий каучук марки НТРВ, триізоціанат на основі триметилпропану й ізофорондіізоціанатної смоли та створено ряд композиційних лакофарбових матеріалів.

Проведення модифікації із застосуванням каучуку привели до деякого скорочення термінів висихання покриттів. Введення до складу ЛФМ додатково 2–5 мас. % триізоціанату, залежно від природи плівкоутворювача, забезпечило високу швидкість висихання покриттів з досягненням покращених фізико-механічних властивостей.

Визначено оптимальний вміст каучуку (7–10 мас. %) та триізоціанату (2–5 мас. %) у складі модифікованих ЛФМ, що забезпечує високу швидкість висихання покриттів на повітрі, високі значення поверхневої твердості, адгезії, стійкості до згину та водопоглинання.

Аналіз ІЧ-спектрів розроблених ЛФМ показав, що в процесі полімеризації у тонкій плівці на повітрі спочатку утворюються розчинні полімери, які є розгалуженими продуктами, з подальшою кополімеризацією компонентів із киснем повітря, що приводить

до формування просторово-сітчастого полімеру та утворення структурованої твердої полімерної плівки.

Розроблені модифіковані ЛФМ характеризуються високою життєздатністю, терміном

зберігання понад 6 міс., однорідністю, дають змогу отримувати прозорі, якісні покриття з високими фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками.

REFERENCES

1. Pirita Rämänen/Sirkka Liisa Maunu. Structure of tall oil fatty acid-based alkyd resins and alkyd-acrylic copolymers studied by NMR spectroscopy. *Progress in Organic Coatings*. 2014. 77, no. 2: 361–368. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.10.013>
2. Ikhazuagbe H. Ifijen, Hamilton D. Odi, Muniratu Maliki, Stanley O. Omorogbe, Aireguamen I. Aigbodion, Esther U. Ikhuoria. Correlative studies on the properties of rubber seed and soybean oil-based alkyd resins and their blends. *J. Coat. Technol. Res.* November. 2020. <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00416-2>.
3. Holdbergh M.M. Materyaly dlia lakokrasochnykh pokrytyi. M.: Khymyia, 1972: 344.
4. Sorokyn M.F. Khymyia y tekhnolohyia plenkoobrazuiushchykh veshchestv. M.: Khymyia, 1989: 316.
5. Sysiuk V.H., Bubnova A.S. Doslidzhennia napriamkiv modyfikatsiinoho peretvorennia alkidnykh plivkotvirnykh. *Polimernyi zhurnal*. 2006. 28, no. 3: 233–237.
6. Figovalsky O., Shapovalov L., Leykin A. et al. Advances in the field of nonisocyanate polyurethanes based on cyclic carbonates. *Chemistry&Chemical Technology*. 2013. 7, no. 1: 79–87. <https://doi.org/10.23939/chcht07.01.079>.
7. Wang Q., Pellegrine B., Soucek M.D. Investigation of Methyl Methacrylate Grafting on Model Single Fatty Acid Alkyds. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. 57, no. 36: 12018–12028. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01941>.
8. Patil D.M., Phalag G.A., Mhaske S.T. Design and Synthesis of Bio-Based Epoxidized Alkyd Resin for Anti-Corrosive Coating Application. *Iranian Polymer Journal*. 2018. 27, no. 10: 709–719. <https://doi.org/10.1007/s13726-018-0646-1>
9. Shen Z., Li Zheng L., Liu Xiao C.G.Y., Wu S.J., Liu B., Zhang A. A comparison of Non-Isocyanate and HDI-Based Poly(Ether Urethane): Structure and Properties. *Polymer*. 2019. 175: 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.05.010>.
10. Hudzenko N.V., Sisyuk V.G., Grishchenko V.K., Ugro N.G., Zel L.I. Investigation of the properties of polymer coatings based on melamine alkyd resin and oligomeric urethane maleates. *Polym. J.* 2020. 42, no. 3: 183–190. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.03.183>.
11. Murillo E.A. Waterborne Star-shaped Styrene-alkyd Resins. *Journal of Applied Polymer Science*. 2019: 48386. <https://doi.org/10.1002/app.48386>.
12. Easton T., Poultney S. Waterborne Silicone-Organic Hybrid Coatings for Exterior Applications. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2007. 4, no. 2: 187–190. <https://doi.org/10.1007/s11998-007-9018-z>.
13. Chardon F., Denis M., Negrell C., Caillol S. Hybrid alkyds, the glowing route to reach cutting-edge properties? *Progress in Organic Coatings*. 2021. 151: 106025. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106025>.
14. Strohanov Y.V., Strohanov V.F. Osobennosti strukturoobrazovaniya y svoistva neyzotsyanatnykh epoksyuretanovykh polymerov. *Kley. Hermetyky. Tekhnolohyy*. 2005, no. 7: 12–17.
15. Shapovalov L.D., Fylovskiy O.L., Kudriavtsev B.B. Neyzotsyanatnye polyuretany. *Syntezy y prymerenye. Vopr. khym. y khym. tekhnol.* 2004, no. 1: 231–236.
16. Mohylevych M.M., Turov B.S., Morozov Yu.L., Ustavshchykov B.F. Zhydkye uhlevodorodnye kauchuky. M.: Khymyia, 1983: 200.
17. Petrov H.Y., Kalaus A.E., Belov Y.B. *Syntetycheskyi kauchuk*. L.: Khymyia, 1976: 480.
18. Mohylevych M.M., Plyss E.M. Okyslenye y oksylytelnaia polymeryzatsyia nepredelnykh soedyneni. M.: Khymyia, 1990: 238.
19. Korshak V.V. *Tekhnolohyia plastycheskykh mass*. M: Khymyia, 1985: 492.
20. Lyvshyts R.M., Semyna R.A., Poliakov M.N. *Plenkoobrazovanye nenasyshchennukh olihomerov. LKM y ykh prymerenye*. 1987, no. 1: 14–16.

Received 27.03.2022

N.V. Hudzenko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine,
e-mail: n.hudzenko@gmail.com

V.G. Sysyuk,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine,
e-mail: sisyk.valentina@gmail.com

L.I. Zel,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

N.G. Ugro,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

V.K. Grishchenko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

S.M. Ostapyuk,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

MODIFICATION OF ALKYD RESINS WITH FUNCTIONALIZED DIENE LIQUID RUBBERS TO CREATE POLYMER COATINGS WITH IMPROVED PROPERTIES

Modification of existing paints and varnishes based on alkyd and melamine alkyd resins as well as creation of new film formers with the help of functionalized oligomers in order to improve the properties of materials during their operation was carried out. Liquid oligobutadiene rubber with end hydroxyl groups, HTPB trend mark was used. Pentaphthalic varnish PF-060 and melamine-formaldehyde resin K-421-02 was modified by triisocyanate oligobutadiene rubber based on trimethylolpropane and isophorone diisocyanate resin in different ratios. Analysis of the FTIR spectra of the developed paints and varnishes showed that the process of polymerization in a thin film in air forms a spatially crosslinked polymer and passes through the stage of formation of branched soluble polymers, followed by copolymerization of components with oxygen and formation of structured solid polymer. The optimal content of rubber in the modified paints and varnishes was estimated. For alkyd varnish PF-060 it equals 10 wt.% and for melamine-formaldehyde resin K-421-02 is in the range 7-10 wt.%. Addition of triisocyanate accelerates the drying process of coatings on air, high values of surface hardness, adhesion, resistance to bending and water absorption were also received. Developed modified paints and varnishes are characterized by increased viability, shelf life of more than 6 months, homogeneity. Proposed scheme allows to obtain transparent coatings with high physical and mechanical characteristics and can be recommended for practical use in various coating technologies.

Key words: paint and varnish material, film former, modification, alkyd resin, functionalized diene liquid rubbers.