

УДК 547.129: 547. 1' 127' 295.94: 547.1' 182' 295.94.

Вплив кількості і природи бортитанвмісного модифікатора на властивості алкідних захисних покриттів

С.М. Кузьменко¹, М.Я. Кузьменко¹, Н.М. Ласковенко², В.А. Гуменюк¹

¹ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

8, пр. Гагаріна, Дніпро, 49005, Україна

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Наведені результати досліджень впливу кількості і природи трис[три(бутоксид)титаноксид]борану та продуктів різного ступеня його переетерифікації стеариновою кислотою на властивості захисних плівок на основі лаку ПФ-060. Показано, що модифікація алкідного лаку продуктами переетерифікації трис[три(бутоксид)титаноксид]борану стеариновою кислотою дає змогу істотно підвищити міцність плівок на розтяг і практично в 2 рази їх стійкість за $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до води, 20 %-вого розчину H_2SO_4 та 4 %-вого розчину NaCl . Такий позитивний ефект можливий за рахунок інактивації в структурі полімерної плівки на основі алкідного олігомеру гідрофільних карбоксильних і гідроксильних груп, що одночасно підтверджується також зростанням крайового кута змочування плівок.

Ключові слова: алкідні смоли, лаки, герметики, емалі, захисні покриття, модифікатор, трис[три(бутоксид)титаноксид]боран і продукти його переетерифікації стеариновою кислотою.

Вступ.

Алкідні смоли, лаки, герметики та емалі на їх основі часто використовують для антикорозійного атмосферостійкого захисту металевих деталей, конструкцій, механізмів, будівельних матеріалів та споруд і об'єктів з них, деревини і ін. Особливо в широких масштабах використовують фталатні алкідні олігомери в машино-, приладобудуванні та будівельній галузі промисловості. Це пов'язано з розробкою та впровадженням у виробництво дуже простого, дешевого методу синтезу фталевого ангідриду. Однак, захисні покриття на основі алкідних смол, фталевого ангідриду та низькомолекулярних індивідуальних діолів, тролів і тетраолів, які на той час вже були відомі, виявились крихкими, мали низьку міцність на удар, вигин, адгезію і не відповідали вимогам до лакофарбових захисних матеріалів [1].

Для покращення властивостей поліестерних плівок на основі таких алкідних смол були розроблені методи їх модифікації (ще на стадії синтезу) тригліцеридами жирних кислот або безпосередньо жирними ненасиченими аліфатичними монокарбоновими кислотами [2]. За рахунок введення в структуру алкідних смол довгого аліфатичного ланцюга вдалося пластифікувати плівку з необхідною еластичністю. А впровадження для затвердіння таких модифікованих алкідних смол сикативів (солей жирних кислот і металів як окиснювально-відновних систем, які каталізують розкриття ненасиче-

ного зв'язку під дією кисню повітря за нормальних умов) дало можливість відмовитись від теплової обробки.

Разом з тим, при синтезі алкідних смол за реакціями поліконденсації або переетерифікації їх молекулярна маса коливається в межах 700–3000 од. і вони мають вільні кінцеві кислотні –COOH- та гідроксильні –ОН-групи, які в реакцію хімічної взаємодії між собою можуть вступати тільки при довготривалому прогріванні за температури $> 180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

А саме наявність у структурі олігомеру, а після затвердіння і в полімері цих гідрофільних груп зумовлює більш легку змочуваність поверхні захисної плівки вологою або розчинами хімічних сполук, набрякання полімерної захисної плівки і дифузю корозійних середовищ через плівку з наступним провокуванням підплівкової корозії металу або руйнуванням інших захисних матеріалів.

Виходячи з вищесказаного, було цікаво використати як модифікатор алкідні олігомери і полімери трис[три(бутоксид)-титаноксид]боран (ТТБТОБ) та продукти його переетерифікації стеариновою кислотою з різним ступенем заміщення бутокси-груп у структурі.

Припускалось, що за рахунок хімічних реакцій між бутокси-групами у атомів титану модифікатора та вільними –COOH- і –ОН-групами алкідної смоли за

Таблиця 1. Структурні формули та умовний шифр сполук, які використовували як модифікатори зразки алкідної смоли

№	Назва сполуки	Структурна формула	Шифр сполуки
1	Тетрабутоксититан	$Ti(OC_4H_9)_4$	ТБТ
2	Трис[три(бутокси)титанокси]боран	$B \left[\text{—} \left[\text{—} \text{OTi}(OC_4H_9)_3 \right] \right]_3$	ТБТБОБ
3	Ди[три(бутокси)титанокси], [ди(бутокси)(стеаратацилокси)титанокси]боран	$B \begin{cases} \text{—} \left[\text{—} \text{OTi}(OC_4H_9)_2 \text{—} (OOC_{17}H_{35}) \right] \\ \text{—} \left[\text{—} \text{OTi}(OC_4H_9)_3 \right]_2 \end{cases}$	ТБТБОБ-1
4	Ди[ди(бутокси)(стеаратацилокси)титанокси], [три(бутокси)титанокси]боран	$B \begin{cases} \text{—} \left[\text{—} \text{OTi}(OC_4H_9)_2 \text{—} (OOC_{17}H_{35})_2 \right] \\ \text{—} \left[\text{—} \text{OTi}(OC_4H_9)_3 \right] \end{cases}$	ТБТБОБ-2
5	Трис[ди(бутокси)(стеаратацилокси)титанокси]- боран	$B \text{—} \left[\text{—} \text{OTi} \text{—} (OC_4H_9)_2 \text{—} (OOC_{17}H_{35})_3 \right]_3$	ТБТБОБ-3
6	Ди[(стеаратацилокси), ди(бутокси) титанокси]- [ди(стеаратацилокси), (бутокси)]боран	$B \begin{cases} \text{—} \text{OTi}(OC_4H_9)(OOC_{17}H_{35})_2 \\ \text{—} \left[\text{—} \text{OTi}(OC_4H_9)_2(OOC_{17}H_{35})_2 \right] \end{cases}$	ТБТБОБ-4
7	Ди[ди(стеаратацилокси)(бутокси)титанокси]- [(стеаратацилокси)ди(бутокси)титанокси]боран	$B \begin{cases} \text{—} \left[\text{—} \text{OTi}(OC_4H_9)(OOC_{17}H_{35})_2 \right] \\ \text{—} \text{OTi}(OC_4H_9)_2(OOC_{17}H_{35}) \end{cases}$	ТБТБОБ-5
8	Трис[(бутокси), ди(стеаратацилокси)титанокси]боран	$B \text{—} \left[\text{—} \text{OTi} \text{—} (OC_4H_9) \text{—} (OOC_{17}H_{35})_2 \right]_3$	ТБТБОБ-6
9	Трис[три(стеаратацилокси)титанокси]боран	$B \text{—} \left[\text{—} \text{OTi}(OOC_{17}H_{35})_3 \right]_3$	ТБТБОБ-9

рахунок інактивації останніх і додаткового структурування виникаючої полімерної матриці, а також за рахунок додаткової сітки фізичних взаємодій (координаційних зв'язків) між атомами комплексоутворювачами модифікатора бору і титану та атомами кисню естерних зв'язків вдається підвищити не тільки міцнісні характеристики плівок, а й гідрофобність самої плівки, що обов'язково вплине на її захисні властивості.

Експериментальна частина.

Як алкідну смолу використовували модифіковану пентафталеву смолу марки ПФ-060 за ТУ 6-10-612-76 виробництва ТОВ Лакофарбовий завод «Аврора» з такими показниками: колір лаку за йодометричною шкалою 15 мг J_2 /100 см³; умовна в'язкість лаку за вискозиметром типу ВЗ-4 за температури 20,0 ± 0,5 °С 80 с; сухий залишок 54,7 % мас.; кислотне число 15,1 мг КОН/г; відносна твердість плівки лаку 0,12 за МЕ-3; тривалість висихання до ступеня 3: за температури 80 ± 2 і 20 ± 2 °С протягом 2 і 24 год. відповідно.

Як окисно-відновну систему (сикатив) використовували добавку октоат марки «ПоліАр - 1.2.4.1» з характеристиками: колір лаку за йодометричною шкалою 30 мг J_2 /100 см³; сухий залишок 16,7 % мас.; сумарна масова частка металів (кобальт + марганець + кальцій) 2,82; сумісність з алкідним лаком – повна; активність 24 год.

Як модифікатор алкідного лаку використовували трис[три(бу-токси)титанокси]боран і продукти його пере етерифікації стеариною кислотою за різного співвідношення від 1:1 до 1:9 моль/моль.

Методика синтезу таких сполук і їхні фізико-хімічні константи оприлюднено в джерелі [3]. Структурні фор-

мули наведені в табл. 1.

Всі модифікатори вводили в лакову композицію у вигляді 50 %-ого розчину в бутанолі. Кількість кожного доданого модифікатора варіювали від 0 до 3,0 % мас. на 100 % речовини від сухого залишку лаку ПФ-060 з кроком через 0,25 % мас.

Кількість сикативу в усіх дослідах становила 3 % мас. від маси товарного розчину.

Лакові композиції (базову та дослідні зразки) готували шляхом гомогенізації розрахованої кількості лаку ПФ-060, сикативу без модифікатора або з модифікатором у стакані протягом 1–2 хв. і наносили на підлоги для визначення кожного показника.

Такі зразки витримували в горизонтальному положенні на спеціальному столику у витяжній шафі 2–3 год. для випаровування основної маси розчинника, а потім поміщали в термошафу для затвердіння прискореним методом за $T = 100$ °С, контролюючи процес затвердіння до зупинки зміни показника відносної твердості виникаючої плівки через кожні 2 год. Потім зразки виймали з термошафи, охолоджували їх протягом 2-х год. до кімнатної температури і вимірювали: відносну твердість за допомогою приладу МЕ-3; міцність на вигин за допомогою приладу ШГ-1; міцність на удар за допомогою приладу У1-А та гель-фракцію плівок за допомогою екстрактора Соклета в парах ацетону протягом 6-ти год. З вільної плівки готували зразки на розтяг і досліджували через 24 год. після виготовлення з використанням розривної машини РМ-250 за швидкості руху затискачів 20 мм/хв. (з п'яти паралельних досліджень на кожну точку графіків брали середню величину, виключаючи ті три з них, які дуже відрізнялись).

Таблиця 2. Властивості захисних покриттів на основі лаку ПФ-060, затверділих за різних температури і часу витримання

Склад лаку ПФ-060	T затвердіння, °C	t затвердіння, год.	Міцність покриття на вигин за ШГ- 1, мм	Міцність покриття на удар за У1-А, прямий/зворотній кГс	Відносна твердість покриття за МЕ-3	Гель-фракція (Сокслет), % мас.
Основа лаку ПФ-060 100 г. Розчинник, 82,81 г. Сикатив «ПоліАр - 1.2.4 – 1» - 3 г.	20	72,0	1,0	50/50	0,23	76,0
	50	20,0	1,0	50/50	0,26	82,0
	80	8,0	1,0	50/50	0,61	84,0
	100	3,0	1,0	50/50	0,72	86,0
	120	2,0	1,0	50/45	0,70	87,0
	140	1,5	1,0	50/40	0,48	84,0
	150	1,0	1,0	50/30	0,32	79,0

Крайовий кут змочування вимірювали за методикою, оприлюдненою в джерелі [4].

Результати дослідження та їх обговорення.

Оскільки повне сикативне структурування плівки з алкідного лаку під дією кисню повітря триває 72 год. за $T = 20$ °C, то на початковому етапі досліджень з метою прискореного отримання об'єктивних результатів експерименту було відпрацьовано вплив температури затвердіння та тривалості витримання за цієї температури до досягнення максимальних значень таких показників плівки як відносна твердість покриття та його гель-фракція.

Зупинка зміни цих показників захисних покриттів у процесі термозатвердіння свідчить однозначно, що процеси структурування в полімерній матриці закінчилися. Такі дані наведено в табл. 2.

Як видно з наведених даних, найбільш оптимальними умовами для прискореного затвердіння плівки на основі лаку ПФ-060 є $T = 100$ °C і $\tau = 3$ год. Затвердіння плівки за вищої температури (120, 140 і 150 °C) супроводжується потемнінням захисного покриття, яке посилюється з її підвищенням. А це перша ознака початку перебігу термоокиснювальних деструктивних процесів.

У подальшому всі експерименти з модифікації лаку ПФ-060 проводили за оптимальних умов.

Оскільки метою досліджень є вивчення впливу добавок трис[три(бутоксид)титаноксид]борану та його похідних зі стеариновою кислотою в алкідному лаку ПФ-060 на властивості отриманих захисних плівок на його основі, на першому етапі було цікавим вивчення впливу на властивості плівок складових цих сполук (тетрабутоксититану (ТБТ), стеаринової кислоти, ТБТОВ), з яких синтезовані вихідні сполуки.

На рис. 1 наведені експериментальні дані властивостей захисних плівок дослідних зразків на основі алкідного лаку ПФ-060, модифікованого стеариновою кислотою.

Зі збільшенням долі стеаринової кислоти в складі алкідного лаку ПФ-060 як відносна твердість покриття, так і гель-фракція поступово зменшуються. Цей факт свідчить про те, що стеаринова кислота в тривимірному структуруванні плівки участі не бере, а виступає звичайним пластифікатором, поступово розпушуючи надмолекулярні угруповання. А починаючи з введення її в лак у кількості 1,5 % мас. і більше знижується значення показника спротив удару – зворотний з 50 до 20 кГс·см (при введенні 3 % мас.).

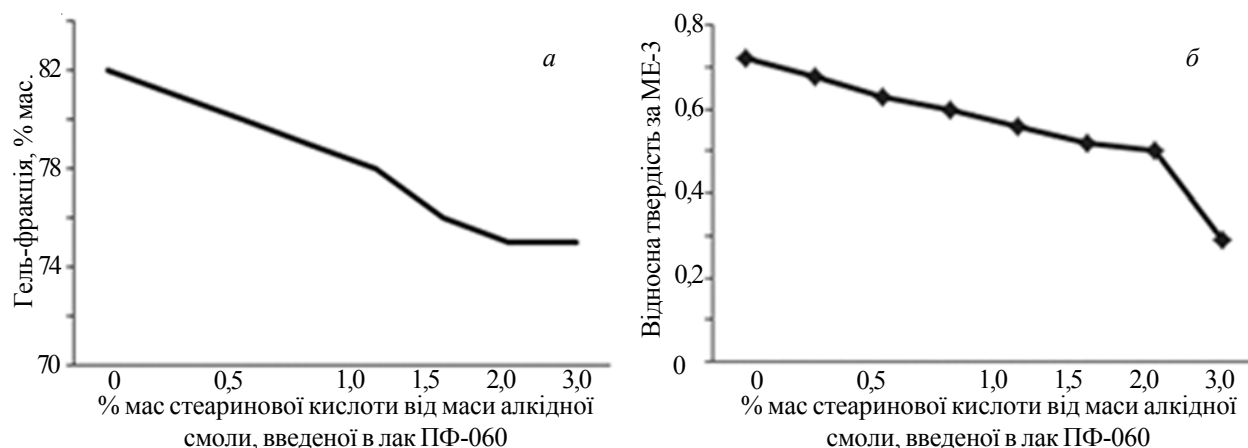


Рис. 1. Графік залежності: гель-фракції (а) та відносної твердості (б) покриття від кількості стеаринової кислоти, введеної в лак ПФ-060 ($T_{\text{затверд.}} = 100$ °C, $\tau_{\text{затверд.}} = 3$ год.)

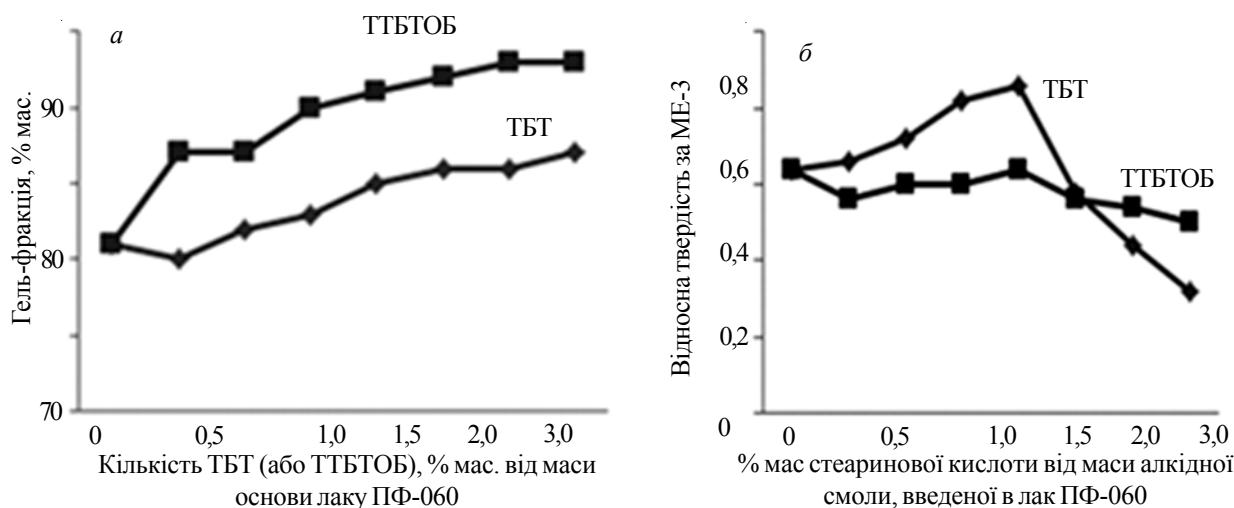


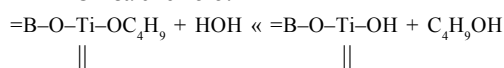
Рис. 2. Графік залежності: гель-фракції (а) та відносної твердості (б) покриття від кількості введеного в алкідну смолу ПФ-060 модифікатора ТБТ або ТТБТОБ. ($T_{\text{затверд.}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{затверд.}} = 3\text{ год.}$)

При використанні ТБТ і ТТБТОБ як модифікатора алкідного лаку ПФ – 060 (рис. 2), картина впливу кількості модифікатора на властивості захисних плівкових покриттів інша: вже при введенні 0,25 % мас. ТБТ в алкідний лак починає зростати показник відносна твердість покриття. І чим більша кількість такої добавки введена в лакову композицію, тим вищий цей показник. Максимальне значення фіксується при введенні 1 % мас. ТБТ і становить 0,83. Одночасно з відносною твердістю зростає показник гель-фракції плівок, але знижується значення показника спротив удару за У1-А (зворотний) з 30 до 10 кГс·см.

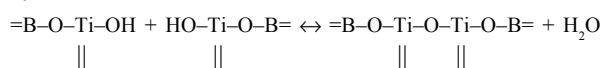
При введенні в лак ПФ-060 більшої кількості ТБТ гель-фракція плівки продовжує зростати, а спротив зворотному удару за У1-А та відносна твердість за МЕ-3 зменшується. Аналогічна закономірність спостерігається і при використанні практично такої ж кількості ТТБТОБ як модифікатора лаку ПФ-060.

Однак, максимальні значення вимірних показників трохи вищі. Пояснити такий факт тим, що: за умов виконання експерименту мають місце хімічні реакції бутокси-груп в атомах титану в ТБТ (або ТТБТОБ) з вільними ($-\text{COOH}$) та ($-\text{OH}$) групами алкідної смоли, що призводить до їх інактивації, а саму плівку до додаткового структурування. Введення в рецептуру лаку ПФ-060 ТТБТОБ в кількості більшій 1 % мас. від маси основи лаку призводить до того, що частина вільних бутокси-груп в атомах титану залишається не використаною і в реакції подальшого структурування не вступає. Це і зумовлює перегин на кривих 1 та 2. Якщо в структурі ТБТ таких вільних бутокси-груп у 2 рази менше, ніж у структурі ТТБТОБ, то і перегин на кривих фіксується за більшої кількості модифікатора ТБТ (2 % мас.). Для зразків лаку з ТТБТОБ, цей перегин для кривої залежності відносної твердості від кількості модифікатора відбувається вже при введенні 1 % мас. ТТБТОБ. Вільні бутокси-групи в атомах титану, які не вступили в хімічну

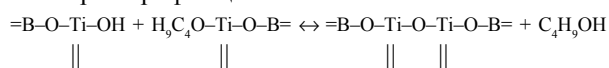
реакцію з $-\text{COOH}$ і $-\text{OH}$ -групами, повільно гідролізуються вологою повітря на прикладі використання ТТБТОБ за схемою:



і вступають між собою в реакції конденсації за схемою 2:



або переестерифікації за схемою 3:



що і пояснює перегин на кривих 1 і 2, (залежність % гель-фракції від кількості модифікатора), який спостерігається за більшої кількості ТБТ. Вищі значення показників відносна твердість покриття та гель-фракція при використанні ТТБТОБ (табл. 1, прод. №2) як модифікатора плівок на основі лаку ПФ-060 зумовлені реалізацією в плівці захисного покриття додаткової сітки, міцніших за водневі координаційних взаємодій між атомом бору модифікатора та киснем естерних зв'язків алкідну.

Цей фактор має місце і в всіх дослідних зразках захисних покриттів і при використанні модифікатора сполук ТТБТОБ – 1 \neq ТТБТОБ – 9. Однак, оскільки доля бору у таких сполуках на 1 % мас. добавки буде знижуватися, то буде пропорційно зменшуватися і доля координаційних зв'язків, які можуть бути реалізовані. Такий ефект постійно спостерігається практично у всіх випадках при порівнянні ефекту модифікуючої дії ТТБТОБ в інших класах полімерів. Наприклад, при модифікації карбамідо-формальдегідних зв'язуючих [5].

В наступній серії експериментів як модифікатор алкідного лаку ПФ-060 використовували продукти переестерифікації ТТБТОБ стеариновою кислотою за різного ступеня заміщення бутокси-груп в атомах титану на залишок стеаринової кислоти (табл. 1, сполуки

Таблиця 3. Властивості отриманих на основі лаку ПФ-060 плівок із вмістом 1 % мас. модифікатора ($T_{\text{затверд.}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{затверд.}} = 3\text{ год.}$)

№ модиф. з табл. 1 шифр	Міцність на вигин, мм	Міцність на удар, прям./зворотн. кГс·см	Відносна твердість плівки за МЕ-3	Гель-фракція, % мас.	Крайовий кут змочування (θ), $^{\circ}$
№ 2 ТТБТОБ	1,0	50/ 30	0,68	83,0	83,0
№ 3 ТТБТОБ-1	1,0	50/10	0,75	85,0	84,5
№ 4 ТТБТОБ-2	1,0	50/10	0,81	92,0	86,0
№ 5 ТТБТОБ-3	1,0	50/10	0,78	89,0	88,0
№ 6 ТТБТОБ-4	1,0	50/10	0,82		89,0
№ 7 ТТБТОБ-5	1,0	50/10	0,80		90,4
№ 8 ТТБТОБ-6	1,0	50/10	0,74	88,0	91,2
№ 9 ТТБТОБ-9	1,0	50/10	0,64	84,0	93,0

2–9).

У табл. 3 наведені властивості дослідних зразків захисних покриттів при використанні 1 % мас. таких сполук як модифікатора лаку ПФ-060. Одночасно на рис. 3 наведені графічні залежності зміни показників відносної твердості та гель-фракції затверділих захисних плівок з використанням таких модифікаторів залежно від кількості стеаратацилоксильних груп у них. Ці показники є одними із основних, що впливають на структуру та властивості покриття.

Як видно з рис. 3, значення показників відносна твердість і гель-фракція захисних покриттів поступово зростають зі збільшенням у молекулі використаного модифікатора кількості стеаратацилоксильних радикалів в атомах титану (синхронно зі зменшенням бутокси-груп) і досягають оптимальних значень за їх кількості в молекулі від 3 до 5, а максимальних – за на-

явності 4-х таких стеаратацилоксильних радикалів.

При використанні як модифікатора алкідного лаку сполук з більшою кількістю стеаратацилоксильних радикалів у атомів титану, починаючи з ТТБТОБ-5 (табл. 1, продукт № 7) навпаки, спостерігається поступове зниження цих показників. Такий характер отриманих кривих можна пояснити тим, що зміна в структурі модифікатора ТТБТОБ (табл. 1, продукт № 2) однієї бутокси-групи на стеаратацилоксильну і використання його як модифікатора алкідного лаку ПФ-060 призводить до невеликого зменшення величини відносної твердості покриття за рахунок більшого об'єму стеаратацилоксильного радикала в порівнянні з бутоксилиним. А це призводить до часткового «розпушування» надмолекулярних угруповань у сформованому покритті, що позначилось на зменшенні показників відносної твердості покриття.

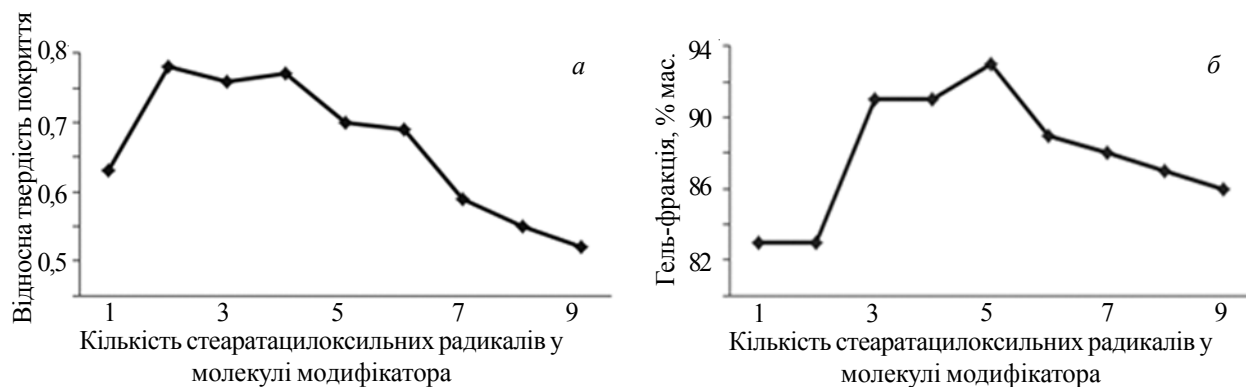


Рис. 3. Залежність величин показників: відносна твердість (а) і гель-фракція (б) покриття від кількості стеаратацилоксильних радикалів в атомах титану в структурі похідних ТТБТОБ за вмісту 1 % мас. модифікатора ($T_{\text{затверд.}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_{\text{затверд.}} = 3\text{ год.}$)

Таблиця 4. Порівняльні дані хімічної стійкості плівок на базі алкідного лаку ПФ-060 (базовий варіант і варіант, модифікований сполукою ТТБТОБ-4) за $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

Склад	Час експозиції в середовищі (τ), год.	Міцність плівок на розтяг (σ), МПа після експозиції в:			
		H ₂ O	20 %-вий р-н H ₂ SO ₄	20 %-вий р-н NaOH	4 %-вий р-н NaCl
Базовий зразок Лак ПФ-060 + сикатив (3 % мас. від осн.)	0	1,40	1,4	1,4	1,4
	10	1,10	0,95	розчинились	0,8
	20	0,69	0,65		0,4
	30	0,30	0,25		0,3
Дослідний зразок Лак ПФ-060 + сикатив (3 % мас. від осн.) + ТТБТОБ-4	0	2,10	2,10	2,1	2,1
	10	1,70	1,80	розчинились	1,95
	20	1,50	1,55		1,72
	30	1,30	1,36		1,56

Використання сполук з більшою кількістю таких стеаратацилоксильних радикалів у атомів титану повинно було привести до ще більшого «розпушування» надмолекулярних угруповань, руйнування ще більшої частки когезійних взаємодій між молекулами або сегментами макромолекул покриття і обов'язково проявитись у поступовому зниженні показника відносна твердість покриття.

Однак, в реально формуємії просторовій полімерній матриці покриття відбуваються процеси і протилежного напрямку: одночасно спостерігається додаткове структурування полімерної матриці за рахунок реакцій вільних бутокси-груп в атомах титану модифікатора з гідроксильними або карбоксильними алкідної смоли. Це приводить до формування в покритті густішої сітки хімічних зв'язків і, як наслідок, зростають показники відносної твердості і гель-фракції покриття. Причому, на першій ділянці кривої реакції хімічного структурування плівки превалюють саме процеси додаткового хімічного структурування.

Починаючи з використання як модифікатора сполук ТТБТОБ-5, ТТБТОБ-6, та ТТБТОБ-9, у структурі молекул яких наявні 5, 6 і 9 стеаратацилоксильних радикалів відповідно, в полімерній матриці накопичується більша кількість жирних стеаратацилоксильних радикалів, які ще більше «розпушують» надмолекулярні угруповання в полімерній матриці. В той же час процеси хімічного структурування за рахунок реакцій між бутокси-групами модифікатора і –ОН або –COOH-групами алкідної смоли уповільнюються, а потім і припиняються через зменшення, а потім і повну відсутність у молекулі модифікатора вільних бутокси-груп. Це призводить до превалювання в процесі формування тривимірної структури покриття процесів «розпушування» за рахунок збільшення кількості об'ємних стеаратацилоксильних радикалів у атомів титану модифікатора, що провокує поступове зниження показників

відносної твердості і гель-фракції покриття.

Таке пояснення підтверджується також зростанням значення крайового кута змочування сформованих захисних покриттів.

Зразки з використанням вільної просторово-структурованої плівки, отриманої при модифікації алкідного лаку ПФ-060, сполукою ТТБТОБ-4 (табл. 1) затверділої за $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 3$ год. зразки були досліджені на хімічну стійкість прискореним методом за $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ в різних середовищах (20 %-вому розчині NaOH, 20 %-вому розчині H₂SO₄, 4 %-вому розчині NaCl та дистильованій H₂O) протягом 30 год. (табл. 4).

Як видно з даних табл. 4, дослідні зразки захисних плівок на основі алкідного лаку ПФ-060, які модифіковані бортитан(алкокси)- (ацилокси)вмісними сполуками, мають у 2–3 рази вищу стійкість в агресивних середовищах у порівнянні з базовим зразком.

Висновки.

В результаті проведених досліджень встановлено, що:

- використання бортитанвмісних сполук із стеаратацилоксильними групами в атомах титану як модифікаторів алкідних смол є позитивним і перспективним з метою підвищення як міцнісних характеристик захисних покриттів на їх основі, так і стійкості таких покриттів до дії ряду корозійних середовищ;
- найкращі показники відносної твердості, гель-фракції, міцності на удар, міцності на вигин і розтяг, а також стійкості до дії H₂O, 20 %-вого розчину H₂SO₄, 4 %-вого розчину NaCl досягнуті при використанні як модифікатора алкідної смоли ПФ-060 похідних трис[три(бутокси)титанокси]борану, в якому три- або чотири бутокси-групи заміщені на залишки стеаринової кислоти;
- наявність сировинної і промислової бази виготовлення вихідних компонентів для таких модифікаторів дає підставу сподіватися, що вони будуть затребувані для широкого застосування в лакофарбовій промисловості.

Література

1. *M.M. Goldberh* v kn.: *Materiali dlya lakokrasochnyih pokrytiy*. M.: Himiya, 1972, 344 p. (p.10).
2. *M.Ya. Kuzmenko, M.V. Burmyistr, Yu.M. Kobelchuk* v kn. *Tekhnolohiia vyrobnytstva ta pereroblennia vysokomolekuliarnykh spoluk* (kn. 2 Syntetychni smoly ta polimeru, m. Dnipropetrovsk: DVNZ «UDKhTU», 2015, 489 p. (p. 221).
3. *M.Ya. Kuzmenko, S.M. Kuzmenko, O.V. Skrinnik, D.M. Marchenko, O.O. Kolomiets*, *Sintez i fiziko, himicheskie svoystva [(butoksi)(stearatatsiloksi)titanoksi]boranov*, M.: Izv. VUZov RF. Ser. «Himiya i himicheskaya tehnologiya», 2015, v. 58, no.9: 10–14.
4. *A. Adamson*. *Fizicheskaya himiya*, A. Adamson: per. s angl. G. Abidora. M.: Mir, 1979, 568 p.
5. *M.Ya. Kuzmenko, S.M. Kuzmenko, A.V. Hrybenko*, *Vplyv pryrody i kilkosti tytan, ta tytanborvmisnoho modyfikatoru na mitsnist karbamidoformaldehydnoho polimeru.*, m. Dnipro: DVNZ «UDKhTU». «Voprosy himii i himicheskoy tehnologii», 2017, no.5 (114): 36–41.

Надійшла до редакції 2018 р.

Влияние количества и природы бортитаносодержащего модификатора на свойства алкідных защитных покрытий

S.N. Кузьменко¹, Н.Я. Кузьменко¹, Н.Н. Ласковенко², В.А. Гуменюк¹

¹ДВНЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»
8, пр. Гагарина, Днепр, 49005, Украина

²Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Приведены результаты исследований влияния количества и природы трис[три(бутокси)титанокси]борана и продуктов разной степени его переэтерификации стеариновой кислотой на свойства защитных пленок на основе лака ПФ-060. Показано, что модификация алкідного лака продуктами переэтерификации трис[три(бутокси)титанокси]борана стеариновой кислотой дает возможность существенно повысить прочность пленок на разрыв и практически в 2 раза их стойкость при T = 50 °C к воде, 20 %-ному раствору H₂SO₄, 4 %-ному раствору NaCl. Такой положительный эффект возможен за счет инактивации в структуре полимерной пленки на основе алкідного олигомера гидрофильных карбоксильных и гидроксильных групп, что одновременно подтверждается также увеличением краевого угла смачивания пленок.

Ключевые слова: алкідные смолы, лаки, герметики, эмали, защитные покрытия, модификаторы, трис[три(бутокси)титанокси]боран и продукты его переэтерификации стеариновой кислотой.

The influence of quantity and nature of bortitan-containing modifier on the properties of the alkyd protective coatings

S.N. Kuzmenko¹, N.Ya. Kuzmenko¹, N.N. Laskovenko², V.A. Gumenyuk¹

¹DVNZ “Ukrainian State Technological University”
8, Gagarin Avenue, Dnipro, 49005, Ukraine

²Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

The results of studies of the effect of the amount and nature of tris [tri (butoxy) titanoxyl] borane and the products of its transesterification degree with stearic acid on the properties of protective films based on PF-060 varnish are presented. It has been shown that the modification of alkyd lacquer by the products of esterification of tris [tri (butoxy) titanoxyl] boron stearic acid makes it possible to significantly increase the strength of films by breaking, practically twice their resistance at 500 °C to water; 20% H₂SO₄ solution; 4% NaCl solution. Such a positive effect is possible for a set of inactivation in the structure of a polymer film based on the alkyd oligomer of hydrophilic carboxyl and hydroxyl groups, which is also confirmed by an increase in the contact angle of the films.

Key words: alkyd resins, varnishes, sealants, enamels, protective coatings, modifier, tris [tri (butoxy) titanoxyl] borane and its transesterification products with stearic acid.