

SLOBODAN J. PRENĐŽOV
MAGDALENA M.
PRENĐŽOVA

Tehnološko–metalurški fakultet,
Skopje, R. Makedonija

NAUČNI RAD

678.652+667.633.26:66.095.2

UTICAJ FUNKCIONALNOSTI AKRILATNE SMOLE NA PROCES UMREŽAVANJA I OSOBINE AKRILATNO-HEKSAMETOKSI- METILMELAMINSKIH PREMAZA

U ovom radu ispitan je uticaj funkcionalnosti sintetiziranih termoreaktivnih akrilatnih smola (sa hidroksilnim i karboksilnim grupama) i temperature umrežavanja na proces umrežavanja i osobine premaza. Kao umreživač korišćena je metoksilirana melaminska smola, čija karakterizacija je izvršena pomoću 1H i ^{13}C NMR. Umrežavanje je praćeno pomoću infracrvene spektroskopije na osnovu određivanja konverzije funkcionalnih grupa i sol frakcije. Rezultati ovih ispitivanja pokazali su da kompozicije sa manjom funkcionalnošću akrilatne smole daju veću konverziju funkcionalnih grupa preko kojih se ostvaruju reakcije kokondenzacije (akrilatno–melaminskih umrežavanja) i to u širem temperaturnom području umrežavanja, a time i bolju kontrolu svojstva premaza. Stepem umrežavanja je u dobroj korelaciji sa sadržajem sol frakcije i tvrdoćom premaza.

Neophodno je da premazi, nezavisno od njihove namene, poseduju određene fizičko–mehaničke, zaštitne i druge osobine, koje će im obezbediti postojanost u dužem vremenskom periodu [1]. Prilikom formiranja premaza iz termoreaktivnih akrilatnih sistema dolazi do formiranja trodimenzionalne mreže, čija struktura je u direktnoj vezi sa reakcijama koje se odvijaju [2–4]. Iako ovi sistemi imaju primenu odavno, veza između reakcija koje se odvijaju kod umrežavanja i svojstava premaza nije u dovoljnoj meri proučena. Razlog za to je kompleksnost ovih sistema, zbog čega se na problemu najčešće prilazilo sa empirijskog gledišta.

Istraživanja na bazi alkidno–melaminskih sistema su pokazala da je prilikom umrežavanja osnovna reakcija između hidroksilnih grupa iz alkidne smole i alkoksilnih grupa iz melaminske smole [5,6]. Ukoliko se polimeri sa hidroksilnim i karboksilnim funkcionalnim grupama umrežavaju sa modificiranim melaminskim smolama koje sadrže u većoj meri metilolne i imino grupe, tada se paralelno, osim polimer–melaminskih umrežavanja, odvijaju i reakcije samokondenzacije melaminske smole [7–9]. Katalitičku ulogu u ovim sistemima igra karboksilna funkcionalna grupa [5,10,11]. Međutim, prilikom umrežavanja polimera koji sadrže hidroksilne i karboksilne grupe sa visoko alkoksiliranim melaminskim smolama, kakva je upotrebljena u ovom radu, neophodno je da se doda i katalizator, čija je uloga da se omogući nastajanje karbonijum jona (transformacijom melaminske smole) preko kojih teku reakcije kokondenzacije i samokondenzacije melaminske smole [3,8,12,13]. Umrežavanje je isto tako praćeno i infracrvenom spektroskopijom, promenom mase premaza i kvantitativnom analizom isparljivih produkata kod umrežavanja akrilatno–heksametoksi–metilmelaminskih sistema u prisustvu katalizatora [5,14]. Umrežavana su dva tipa metakrilatnih kopolimera: metil-

metakrilat/hidroksietilmetakrilat i metilmetakrilat/metakrilna kiselina, pri čemu je dokazano da hidroksilna grupa ima veći afinitet za umrežavanje u odnosu na karboksilnu grupu.

Kod dizajniranja svojstva premaza značajne faze su sinteza (kopolimerni sastav, funkcionalnost, molska masa i dr.), formuliranje i procesiranje umrežavanja. U ovom radu su prikazani rezultati ispitivanja uticaja funkcionalnosti akrilatnog kopolimera i temperature umrežavanja na reakcije umrežavanja i osobine premaza. Kao umreživač je korišćena visoko metoksilirana melamino–formaldehidna smola. Reakcije koje se odvijaju za vreme umrežavanja prikazane su u Tabeli 1.

Umrežavanje je praćeno određivanjem konverzije hidroksilnih i karboksilnih grupa iz akrilatne smole, koje stupaju u reakcije kokondenzacije sa funkcionalnim grupama melaminske smole, kao i praćenjem reakcije samokondenzacije heksametoksimetil–melaminske smole (HMM) – određivanjem koncentracije (OH+NH) grupe iz HMM. Isto tako određivana je i konverzija metoksilnih grupa iz HMM na odgovarajućim temperaturama umrežavanja. Relativna procena stepena umrežavanja je određivana i analizom sadržaja sol frakcije u filmovima. Na gotovim premazima ispitivane su fizičko–mehaničke i zaštitne osobine.

EKSPERIMENTALNI DEO

Sinteza i karakterizacija akrilatnih smola

Modelne termoreaktivne akrilatne smole (A) sintetizirane su na osnovu dosadašnjih istraživanja i saznanja putem radikalne kopolimerizacije u smeši ksilen–butanol u prisustvu benzoil peroksida (proizvod Merck) kao inicijatora [4,15,16]. Za ova ispitivanja sintetizirana su četiri tipa A (A₁, A₂, A₃, A₄), sa funkcionalnošću f (f₁, f₂, f₃, f₄) na bazi hidroksietilmetakrilata, akrilne kiseline, butilakrilata, metilmetakrilata (svi proizvodi Merck, Nemačka) i stirena (proizvod Riedel–de Haen). Sinteze su vođene sa različitim udelom hidroksietilmetakrilata kod konstantnih količina ostala četiri monomera i konstantnih uslova vo-

Adresa autora: S. Prenđžov, Tehnološko–metalurški fakultet, 1000 Skopje, Rudera Boškovića 16, R. Makedonija
Fax: ++389 2 365389, Tel: ++389 2 364588
E–mail: magda@ereb1.mf.ukim.edu.mk
Rad primljen: Juli 03, 2002
Rad prihvaćen: Septembar 25, 2002

Tabela 1. Reakcije umrežavanja
Table 1. Crosslinking reactions

Reakcije akrilatno-melaminskog umrežavanja	
$=N-CH_2-O-C H_3 + HO-AC \xrightarrow{H^+} =N-CH_2-O-AC + CH_3OH$	(1)
$=N-CH_2-O-CH_3 + HOOC-AC \xrightarrow{H^+} =N-CH_2-O-CO-AC + CH_3OH$	(2)
$=N-CH_2-OH + HO-AC \xrightarrow{H^+} =N-CH_2-O-AC + H_2O$	(3)
$=N-CH_2-OH + HOOC-AC \xrightarrow{H^+} =N-CH_2-O-CO-AC + H_2O$	(4)
AC – ostatak iz akrilanog kopolimera	
Reakcije melamino-melaminskog umrežavanja (reakcije samokondenzacije)	
$=N-CH_2-OH + =N-CH_2-OH \xrightarrow{H^+} =N-CH_2-N= + CH_2O + H_2O$	(5)
$=N-CH_2-OH + =N-CH_2-OH \xrightarrow{H^+} =N-CH_2-O-CH_2-N= + H_2O$	(6)
$=N-CH_2-OH + =N-H \xrightarrow{H^+} =N-CH_2-N= + H_2O$	(7)

đenja kopolimerizacije. Promena udela hidroksietilmetakrilata je bila sa korakom od 2,7% mol. Na modelnim smolama (A_i) određivani su: viskozitet na 25°C na aparatu VR Cone and Plate, specifični viskozitet za 1% vol. rastvor na 25°C u cikloheksanonu i boja po Garden-Holdt (Tabela 2).

Tabela 2. Karakteristike akrilatnih smola
Table 2. Acrylic resin characteristics

Tip akrilatne smole	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
Viskozitet (mPa.s)	210	210	190	200
Specifični viskozitet	0,107	0,106	0,104	0,106
Boj a		<1	<1	<1

Molske mase (M_n oko 11000 i M_w oko 19000) određivane su hromatografijom na gelovima prema polistirenskoj kalibraciji dobijene od serije monodisperznih polistirenskih standarda. Sistem za određivanje molskih masa sastoji se od pumpe visokog pritiska Varian 850, injektor UGK (Waters), diferencijalnog detektora R.401 (Waters), set kolone 2x500Å, 2x1000Å (Waters). Ispitivana su izvedena na sobnoj temperaturi sa protokom 1 cm³/min tetrahidrofurana kao eluenta.

Zavisnost funkcionalnosti (f) akrilatnih smola od molskog udela hidroksietilmetakrilata za četiri tipa smole (A) prikazana je u Tabeli 3.

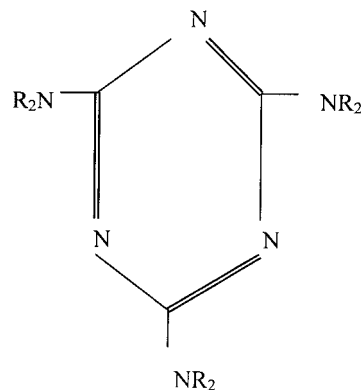
Tabela 3. Zavisnost funkcionalnosti akrilatnih smola od sadržine hidroksietilmetakrilata

Table 3. Effect of the hydroxyethyl methacrylate content on the functionality of the acrylic resins

Tip A	Hidroksietilmetakrilat (% mol)	f (mol OH+ COOH)/ /mol A
A ₁	20,62	23,54
A ₂	17,92	21,15
A ₃	15,22	18,72
A ₄	12,52	16,28

Karakterizacija melaminske smole

U ovom radu, kao umreživački agens upotrebljena je metoksilirana melamino-formaldehidna smola (HMM), proizvod Cyanamid, SAD. Da bi se dobila jasna predstava o funkcionalnim grupama, urađena su ispitivanja sa ¹H i ¹³C nuklearnom magnetnom rezonancom. Relativni molski procenti pojedinih funkcionalnih grupa i fragmenta određivane su protonskom nuklearnom rezonancom, a ¹³C NMR je korišćen za kvalitativnu uporednu metodu [4, 17, 18]. Analize su napravljene na NMR spektrometru Varian VXR 300MHz. Osnovne funkcionalne grupe i pojedini fragmenti HMM mogu se predstaviti sledećom strukturom (slika 1).



Gde je R: -H; -CH₂OH; -CH₂OCH₃; -CH₂- (metilenski most).

Slika 1. Tipične grupe u metoksimetilmelamino-formaldehidnoj smoli

Figure 1. Typical groups in the methoxymethylmelamine-formaldehyde resin

Assignacija signala je urađena preko praćenja osnovnih signala (u relativnoj TMS-δ skali):

- karakteristični signal za OH na oko 5,5 ppm,
- signali između 5,4 i 4,5 ppm karakteristični za N-CH₂O ili N-CH₂-N,
- karakteristični signal za O-CH₃ na oko 3,2 ppm,
- signal za =N-CH₂O- na 5,1 ppm,
- signal za -NCH₂OCH₂N- na 4,96 ppm.

Na osnovu integralnih kriva odgovarajućih signala određeni su relativni molski procenti odgovarajućih grupa i isti su prikazani u Tabeli 4.

Tabela 4. Funkcionalne grupe i jedinice kod metoksimetilmelamino-formaldehidne smole

Table 4. Functional groups and units of the methoxymethylmelamine-formaldehyde resin

Grupa	Relativni molski, %
-CH ₂ OCH ₃	93,10
-CH ₂ OH	2,98
=N-CH ₂ -N= =N-CH ₂ OCH ₂ -N= -(CH ₂ -O)*-	3,92

*Jedinka iz paraformaldehida

Iz analize može se zaključiti da HMM je visoko metoksilirana melaminska smola, sa minimalnom zastupljenošću metilolnih grupa i sasvim minimalnim udelom od niskomolekularnih samokondenzacionih jedinica. Na osnovu ovih zaključaka je upotrebljena i odgovarajuća količina katalizatora za umrežavanje [4].

Priprema kompozicije i formiranje premaza

Kompozicije za pripremanje nepigmentiranih premaza (lakova) imale su 25,76 % mas veziva u odnosu na ukupnu masu rastvarača. Odnos akrilatna/melaminska smola bio je 85/15 % mas. Pripremljene kompozicije su nanošene pištoljem za raspršivanje na stakla i dekapirane limove sa aplikatorom. Umrežavanje filmova je vršeno u peći u kojoj cirkulira vazduh na temperaturama 70, 90, 110, 130, 150, 170 i 190°C u vremenu 20 min i u prisustvu katalizatora (0,6% p-toluensulfonske kiseline, TSK).

Određivanje sol frakcije

Metoda se bazira na ekstrakciji acetonom: oko 1 g umreženog filma se stavlja u patron zatim u Soksletov ekstraktor, a u kolbu aceton. Ekstrakcija se izvodi 5 časova. Sol frakcija je određivana prema izrazu (8):

$$Z = \frac{G_0 - G_n}{\alpha} \times 100 (\%) \quad (8)$$

gde je:

- G₀ – masa patrona i filma pre ekstrakcije,
- G_n – masa patrona i filma posle ekstrakcije,
- α – početna masa filma.

Određivanje fizičko-mehaničkih i zaštitnih svojstva premaza

Određivana su sledeća svojstva:

- Tvrdoća po Konigu (DIN 53157);
- Elastičnost (DIN 53156) određena na aparatu Erichsen;
- Jačina na udar, određena analizom fizičkog oštećenja filma kao rezultat udara tega od 1 kg koji pada sa

visine od 50 cm na udarnu površinu sa prečnikom od 3,5 mm. Vrednosti su rangirane prema sledećoj skali: 5 – bez promene, 4 – neznatna promena, 3 – delimično pucanje i 2 – pucanje premaza u celosti;

– Atezijska, određena metodom rešetke, gde rangiranje označava: 5 – bez promene, 4 – neznatno ljuštenje, 3 – srednje ljuštenje i 2 – ljuštenje sa najvećim procentom;

– Postojanost prema metiletilketonu (MEK), ispitivana je nanošenjem nekoliko kapljica rastvarača (MEK) na lakove nanosene na staklo i praćenjem promene posle 10 sekundi (3 – bez promene, 2 – lak omekšava ili neznatno porumeni, 1 – lak je nepostojan, rastvara se, gužva ili intenzivno porumeni).

Infracrvena spektroskopska ispitivanja

Za ova ispitivanja kompozicije su nanošene na specijalna staklenca, a zatim umrežavani na temperaturama 70 do 190°C. Infracrveni spektri su snimljeni na Perkin Elmer 398 spektrofotometru u području od 4000 do 2500 cm⁻¹.

Umrežavanje je praćeno preko sledećih reakcija:

– reakcije kokondenzacije između hidroksilnih i karboksilnih grupa akrilatne smole sa metoksilnim grupama HMM, merenjem apsorpcije hidroksilnih i karboksilnih traka akrilatne smole, odnosno preko njihovih OH valentnih vibracija;

– reakcije samokondenzacije preko merenja apsorpcije traka OH i NH valentnih vibracija (iz HMM).

Za ove grupe karakteristično je što se njihove valentne vibracije javljaju u jednom užem frekventnom području, radi čega se veći deo njihovih traka preklapaju [16,19,20]. Na ovom problemu radio je veći broj istraživača [4,21,22] i njihov uzajamni odnos je rešen ne tako davno pri čemu je izvršena asignacija traka odgovarajućih valentnih vibracija i to: (OH) iz akrilatne smole na 3510 cm⁻¹; (OH) ili (OH+NH) iz melaminske smole na 3370 cm⁻¹ i (COOH) iz akrilatne smole na 3200 cm⁻¹.

Na osnovu intenziteta apsorpcije pojedinih grupa iz infracrvenih spektra, izračunate su odgovarajuće apsorbanse (a_i) t.j. A, B, C i D [19, 23].

$$(OH) \text{ iz akrilatne smole na } 3510 \text{ cm}^{-1} \quad (A)$$

$$(OH+NH) \text{ iz melaminske smole na } 3370 \text{ cm}^{-1} \quad (B)$$

$$(COOH) \text{ iz akrilatne smole na } 3200 \text{ cm}^{-1} \quad (C)$$

$$(ST) - \text{stiren iz akrilatne smole na } 3020 \text{ cm}^{-1} \quad (D)$$

Krajnji proračuni apsorbanca pojedinih traka označeni su sa (I) i njihova uzajamna dejstva, odnosno razdvajanje je definisano sledećim odnosima:

$$I_{OH} = A - 0,07 I_{MeI} \quad (9)$$

$$I_{MeI} = B - 0,46 I_{OH} - 0,58 I_{COOH} \quad (10)$$

$$I_{COOH} = C - 0,33 I_{OH} - 0,30 I_{MeI} \quad (11)$$

$$I_{ST} = D - 0,23 I_{OH} - 0,19 I_{MeI} - 0,92 I_{COOH} \quad (12)$$

Dalji proračuni za određivanje apsorbanca izvršeni su rešavanjem prve tri jednačine, a zatim, zamenom ovih vrednosti u jednačinu (12) određena je apsorbanca stirena. Stiren koji je zastupljen u akrilatnom kopolimeru u infracrvenom spektru ima traku na 3020 cm^{-1} , koja na temperaturama umrežavanja ne trpi promene [24]. ApSORPCIONA traka stirena je proporcionalna debljini filma tj. ovde stiren služi kao unutrašnji standard za debljinu filma.

Korekcija dobijenih apsorbanaca je izvršena preko sledećih izraza (13):

$$I_{\text{OH}}^k = \frac{I_{\text{OH}}}{I_{\text{ST}}}, I_{\text{mel}}^k = \frac{I_{\text{mel}}}{I_{\text{ST}}}, I_{\text{COOH}}^k = \frac{I_{\text{COOH}}}{I_{\text{ST}}} \quad (13)$$

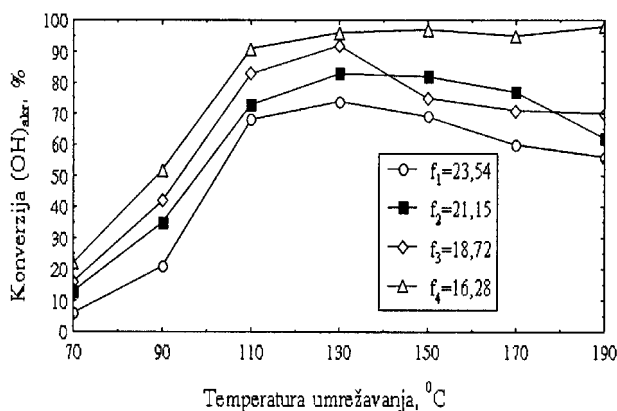
Vrednosti za I_{OH}^k su određene sa greškom od 5 %, dok vrednosti za I_{mel}^k i I_{COOH}^k od 5 do 9 %.

Na osnovu korigovanih vrednosti apsorbanca određene su konverzije odgovarajućih funkcionalnih grupa. Sadržaj karboksilnih grupa određivan je takođe i titrimetrijskom metodom [5].

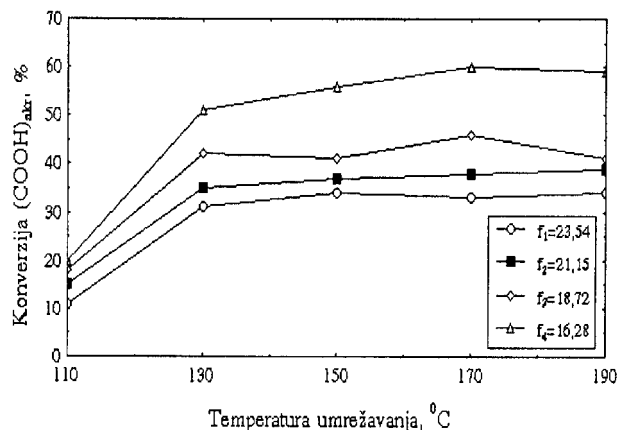
Kod ovih ispitivanja takođe su snimljeni i celi infracrveni spektri (od 4000 do 200 cm^{-1}) filmova za određivanje konverzija metoksilne grupe ($-\text{OCH}_3$) iz HMM, na osnovu trake deformacionih vibracija iz metoksilne grupe na frekvenciji od 920 cm^{-1} i trake na 815 cm^{-1} karakteristične za triazinski prsten (TP) od HMM, tj. na bazi odnosa $D\delta_{\text{metoksilne grupe}}/D_{\text{TP}}$.

REZULTATI I DISKUSIJA

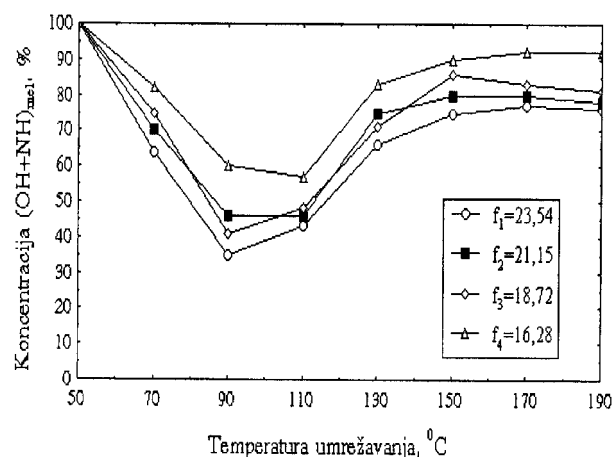
Modelne akrilatne smole pojedinačno su formulirane sa HMM kod odnosa 85/15% mas, odnosno bile su pripremljene kompozicije A_1 -HMM, A_2 -HMM, A_3 -HMM i A_4 -HMM, koje su umrežavane na temperaturama 70, 90, 110, 130, 150, 170 i 190°C u vremenu od 20 min u prisustvu 0,6% TSK kao katalizatora. Umrežavanje je praćeno preko određivanja konverzije hidroksilnih i karboksilnih grupa iz akrilatne smole (slike 2 i 3) i koncentracije (OH + NH) grupe iz HMM u lakovima (slika 4).



Slika 2. Zavisnost konverzije (OH)_{akr} grupa u filmovima od funkcionalnosti akrilatne smole i temperature umrežavanja
Figure 2. Effect of acrylic resin functionality and cure temperature on the conversion of (OH)_{akr} groups in the films



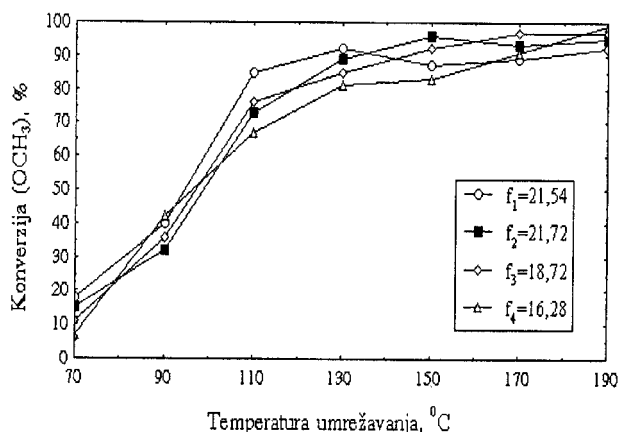
Slika 3. Zavisnost konverzije (COOH)_{akr} grupa u filmovima od funkcionalnosti akrilatne smole i temperature umrežavanja
Figure 3. Effect of acrylic resin functionality and cure temperature on the conversion of (COOH)_{akr} groups in the films



Slika 4. Zavisnost koncentracije (OH+NH)_{mel} grupe u filmovima od funkcionalnosti akrilatne smole i temperature umrežavanja
Figure 4. Effect of acrylic resin functionality and cure temperature on the concentration of (OH+NH)_{mel} groups in the films

Zavisnost konverzije metoksilnih grupa od funkcionalnosti akrilatne smole i temperature umrežavanja je prikazana na slici 5.

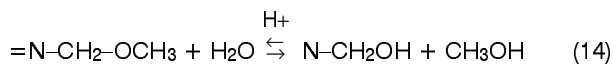
Rezultati prikazani na slikama 2 i 3 ukazuju da konverzija hidroksilnih i karboksilnih grupa (preko kojih se odvijaju reakcije kokondenzacije, naročito kod formulacija sa A_1 , A_2 i A_3 , tj. sa funkcionalnostima f_1 , f_2 i f_3), do oko 130°C postiže maksimalne vrednosti, a kod viših temperatura započinje da opada u odnosu na OH grupe akrilatne smole. Nezavisno od funkcionalnosti, kod nižih temperatura, reakcije kokondenzacije, koje teku preko OH grupa iz akrilatne smole, izrazitije su u odnosu na reakcije koji teku preko COOH grupa. Konverzije funkcionalnih grupa, koje učestvuju u akrilatno-melaminskim umrežavanjima, manje su u sistemima sa većom u odnosu na one sa nižom funkcionalnošću akrilatne smole. Smanjivanje ili stagniranje udela reakcije kokondenzacije kod viših temperatura umrežavanja u tesnoj vezi



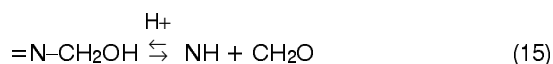
Slika 5. Zavisnost konverzije (OCH₃)_{mel} grupa u filmovima od funkcionalnosti akrilatne smole i temperature umrežavanja
Figure 5. Effect of acrylic resin functionality and cure temperature on the conversion of (OCH₃)_{mel} groups in the films

je sa započinjanjem reakcija samokondenzacije HMM (slike 4 i 5).

Kod kompozicija sa funkcionalnošću f₁, f₂ i f₃ na temperaturama umrežavanja većim od 130°C, ako se uporedi konverzija OH i COOH grupe (slike 2 i 3) sa konverzijama OCH₃ grupe (slika 5) može se zapaziti da konverzija OH i COOH grupe stagnira ili opada dok se konverzija OCH₃ stalno povećava. Iz ovog proizlazi zaključak da OCH₃ grupe nestaju (preko reakcija hidrolize i posledične reakcije) reakcijama samokondenzacije [4, 14]. Na slici 4 je uočljivo da se kod ove kompozicije u prisustvu 0,6% TSK, do 110°C, koncentracija metilolne grupe iz HMM smanjuje (pri čemu najverovatnije postoji mogućnost za odvijanje reakcija od 3 do 6). Ovo je potvrđeno i u infracrvenim spektrima [4, 15, 25] kod lakova umreženih na temperaturama od 110°C do 190°C, gde započinju da se formiraju trake od OH i NH iz HMM na 3370 cm⁻¹ u kojima dominira NH traka, posebno na višim temperaturama umrežavanja. Na osnovu toga može se zaključiti sledeće: voda koja se oslobađa preko odgovarajućih reakcija (tabela 1), pod uticajem TSK, uslovljava hidrolizu metoksilnih grupa u HMM (reakcija 14)

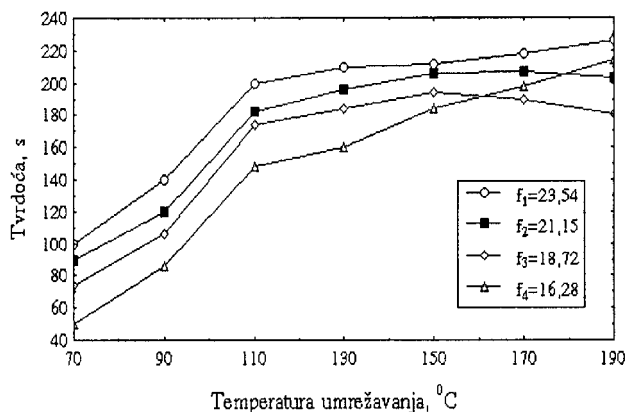


Imino grupe, koje nastaju reakcijom 15, omogućavaju da se samokondenzacija HMM, osim preko reakcija 5 i 6, odvija i preko reakcije 7.

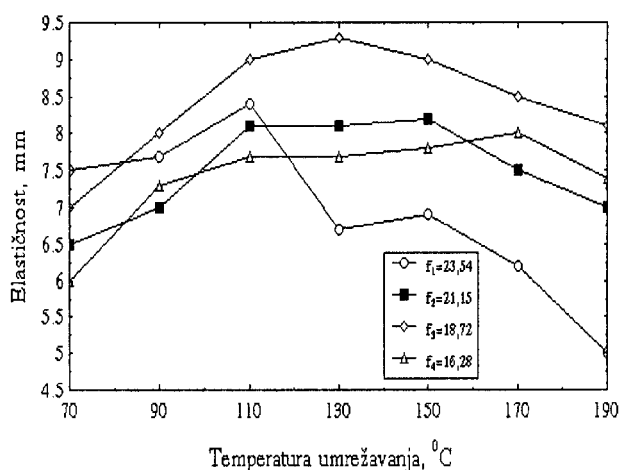


Zavisnosti tvrdoće, elastičnosti i sadržine sol frakcije od funkcionalnosti akrilatne smole i temperature umrežavanja prikazane su na slikama 6, 7 i 8 respektivno.

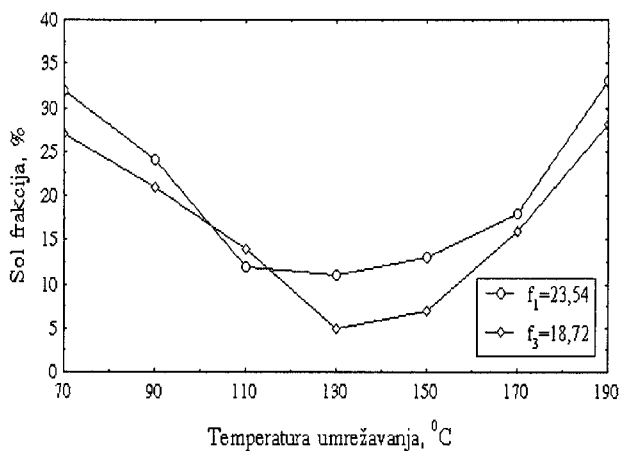
Nezavisno od funkcionalnosti akrilatne smole, povećanje temperature umrežavanja uslovljava povećanje



Slika 6. Zavisnost tvrdoće filmova od funkcionalnosti akrilatne smole i temperature umrežavanja
Figure 6. Effect of acrylic resin functionality and cure temperature on the hardness of the films



Slika 7. Zavisnost elastičnosti filmova od funkcionalnosti akrilatne smole i temperature umrežavanja
Figure 7. Effect of acrylic resin functionality and cure temperature on the extensibility of the films



Slika 8. Zavisnost sol frakcije filmova od funkcionalnosti akrilatne smole i temperature umrežavanja
Figure 8. Effect of acrylic resin functionality and cure temperature on the sol fraction of the films

tvrdooe lakova (slika 6). Kod istih temperatura umrežavanja lakovi sa većom funkcionalnošću pokazuju veću tvrdoću u odnosu na lakove sa manjom funkcionalnošću. Izuzetak od ovog je samo kod laka sa najnižom funkcionalnošću (f_4) kod koga se tvrdoća povećava i kod viših temperatura, približavajući se tvrdoći lakova sa većom funkcionalnošću akrilatne smole. Ovo ponašanje tvrdoće kod ovog laka veruje se da je u tesnoj vezi sa velikom konverzijom hidrosilne i karboksilne grupe iz akrilatne smole (slike 2 i 3).

Uticaj funkcionalnosti na elastičnost lakova (slika 7) je sasvim suprotna u odnosu na tvrdoću lakova. Lakovi na bazi akrilatne smole sa manjom funkcionalnošću pokazali su veću elastičnost u odnosu na lakove sa većom funkcionalnošću akrilatne smole, što je naročito izraženo kod viših temperatura umrežavanja.

Najveća elastičnost u jednom širem temperaturnom intervalu pokazala je kompozicija sa funkcionalnošću akrilatne smole f_3 , što je naročito važno kod kreiranja svojstva premaza.

Kod srednjih temperatura umrežavanja lakovi na bazi akrilatne smole sa manjom funkcionalnošću pokazali su najniži sadržaj sol frakcije (slika 8). Niske vrednosti sol frakcije na temperaturama umrežavanja 110 do 150°C (za kompoziciju sa funkcionalnošću f_1) i na 130 i 150°C (za kompozicije sa funkcionalnošću f_3) najverovatnije su posledica optimalnog hemijskog umrežavanja i specifičnosti nadmolekularne organizacije strukture ovih lakova.

Athezija, jačina na udar i postojanost na metiletilketonu kod temperatura umrežavanja 130–170°C su najbolji kod kompozicija sa najmanjom funkcionalnošću akrilatne smole (tabela 5).

Lakovi na bazi kompozicije sa funkcionalnošću akrilatne smole f_3 , umrežavani na temperaturama 130 i 150°C pokazali su optimalne osobine.

Tabela 5. Zavisnost osobine premaza od funkcionalnosti akrilatnih smola i temperature umrežavanja

Table 5. Effect of acrylic resin functionality and cure temperature on the properties of the coatings

Svojstva	Akrilatna smola	Temperatura umrežavanja, °C						
		70	90	110	130	150	170	190
Athezija	A1	2	3	4	4	4	3	3
	A2	2	2	3	4	5	5	4
	A3	2	3	4	5	5	4	4
	A4	2	2	3	4	5	5	5
Jakost na udar	A1	2	2	3	4	4	3	3
	A2	2	2	4	4	4	4	3
	A3	2	2	4	5	5	4	3
	A4	2	2	3	4	5	5	3
Postojanost na metiletilketonu	A1	1	1	1	2	3	3	2
	A2	1	1	2	3	3	3	2
	A3	1	1	2	3	3	2	2
	A4	1	1	2	3	3	3	3

ZAKLJUČCI

1. Kod dizajniranja svojstva premaza na bazi termoreaktivnih akrilatnih smola, pored temperature umrežavanja, bitan uticaj pokazala je i funkcionalnost akrilatne smole.

2. Kompozicije sa manjom funkcionalnošću akrilatne smole pokazale su veće konverzije funkcionalnih grupa (preko koje se ostvaruju reakcije kokondenzacije; akrilatno–melaminsko umrežavanje) u širem temperaturnom području umrežavanja, a time i njihovu bolju kontrolu, tj. svojstva premaza.

3. Nezavisno od funkcionalnosti akrilatne smole, kod nižih temperatura umrežavanja, reakcije kokondenzacije, koje teku preko OH grupa iz akrilatne smole, su izrazitije u odnosu na iste koje teku preko COOH grupa.

4. Kod istih temperatura umrežavanja, lakovi sa većom funkcionalnošću pokazali su veću tvrdoću u odnosu na lakove sa manjom funkcionalnošću akrilatne smole. Uticaj funkcionalnosti na elastičnost lakova je sasvim suprotna u odnosu na tvrdoću lakova (na višim temperaturama umrežavanja). Lakovi na bazi kompozicije sa funkcionalnošću akrilatne smole f_3 (18,72), umreženi na temperaturama 130 i 150°C pokazali su optimalne osobine.

5. Praćenje reakcija umrežavanja, njihovo usmeravanje i kontrolisanje preko funkcionalnosti akrilatne smole i temperature umrežavanja može da da veliki doprinos kod kreiranja svojstva ovih premaza.

LITERATURA

- [1] A.D. Jakovlev, Himija i tehnologija lakokrasičnih pokrićia, "Himija", Leningrad, 1989
- [2] T. Nakamichi, M. Ishidoya, Journal of Coatings Technology, **60** (766) (1988) 33.
- [3] W. Blank, W. Hensley, J. of Paint Technol., **46** (1974) 46.
- [4] S.J. Prendžov, Doktorska disertacija, Skopje (1992).
- [5] R. Saxon, J. Daniel, J. of Appl. Pol. Science, **8** (1964) 325.
- [6] H. Wahnisch, Org. Coatings and Plastics Chem., **20** (1960) 53.
- [7] R. Seidler, H.J. Greatz, VI FATIPEC–Congres (1962) 282.
- [8] J.V. Zuylen, J. Oil Colour Chem. Assoc., **52** (1969) 86.
- [9] R. Seidler, H.G. Stolzenbach, Farbe und Lack **81** (1975) 281.
- [10] Patent SAD 3438600 (1969)
- [11] S.J. Prendžov, D.N. Popović, Hemijska industrija, **34** (1980) 307.
- [12] A. Berge, B. Kvaeven, J. Ugelstat, Europe Pol. J., **6** (1970) 981.
- [13] K.H. Daehrc, Plastik und Kautschuk, **23** (1976) 923.
- [14] R. Saxon, F.C. Lestiene, J. of Appl. Pol. Science, **8** (1964) 475.
- [15] S.J. Prendžov, M.M. Prendžova, International Symposium on "Selectivity in Basic and Applied Organic Chemistry", Jerusalem (1995) 116.
- [16] S. Prendžov, M. Prendžova, M. Stojčeski, Đ. Petrov, Hemijska industrija **51** (10) (1997) 396.
- [17] S. Prendžov, 12. Jugoslovenski simpozijum o hemiji i tehnologiji makromolekula, Herceg Novi, Zbornik radova, (1996) 160.

- [18] W. Dankelman, *Angew. Makromol. Chem.* **54** (1976) 187.
- [19] J. Dechant, R. Danz, W. Kimmer, *Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren*, Berlin (1972)
- [20] O. Ohe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12** (1968) 213.
- [21] D. Anderson, J. Domenic, J. Tessari, *J. of Paint Technol.*, **42** (1970) 119.
- [22] J. Urbanski, W. Czerwinski, H. Zowall, *Handbook of Analysis of Synthetic Polymers*, Halstead-Wiley, New York (1977)
- [23] J.F. Rabek, *Ekspierimentalne metodi v himii polimerov*, MIR, Moskva (1983) 249.
- [24] D.G. Anderson, E.J. Murphy, W.R. Schehr, *J. of Paint Technol.*, **47** (1975) 57.
- [25] S.J. Prendžov, M.M. Prendžova, *SIAS'95, Varna* (1995) 54.

SUMMARY

THE EFFECT OF ACRYLIC RESIN FUNCTIONALITY ON THE CURING PROCESS AND PROPERTIES OF ACRYLIC-HEXAMETHOXYMETHYLMELAMINE COATINGS

(Scientific paper)

Slobodan J. Prendžov, Magdalena M. Prendžova
Faculty of Technology and Metallurgy, Skopje, FRY Macedonia

In this paper the effect of the functionality of synthesized thermosetting acrylic resins (with hydroxy and carboxy groups) and the cure temperature on the process of crosslinking and properties of the coatings was investigated. Methylated melamine resin, characterized by ^1H and ^{13}C NMR was used as the crosslinking agent. The degree of crosslinking was studied by infrared spectroscopy by determining the conversion of functional groups and the sol fraction. On the basis of the results obtained it was found that compositions with lower functionality of the acrylic resin had a higher conversion of functional groups, during which cocondensation reactions occurred (acrylic melamine crosslinks) in a wide temperature crosslinking range. Consequently better control of the coating properties was achieved. The degree of crosslinking was in good correlation to the sol fraction content and the resin hardness.

Key words: Coating • Acrylic resin
• Functionality • Curing process •
Properties •

Ključne reči: Premaz • Akrilatna
smola • Funkcionalnost • Proces
umrežavanja • Svojstva •

