

## SINTEZA I UMREŽAVANJE ALKIDNIH LAKOVA NA OSNOVU RICINOLNE KISELINE

*Sintetisane su alkidne smole sa velikim sadržajem hidroksilnih grupa direktnom esterifikacijom trimetilolpropana, anhidrida ftalne kiseline i ricinolne kiseline. Recepture za sintezu smola su izračunavane primenom alkidnog računa, tako da je sadržaj ricinolne kiseline u reakcionoj smeši bio 30, odnosno 40 mas%. Dobijene smole su karakterisane određivanjem hidroksilnog i kiselinskog broja, a struktura istih je potvrđena infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Zatim su alkidne smole umešavane sa komercijalnim melaminskim smolama, u masenom odnosu čvrstih smola 70:30, s ciljem dobijanja lakova za „pečenje“. Umrežavanje smeša smola je istraživano metodom diferencijalne skanirajuće kalorimetrije (DSC), kao i određivanjem sadržaja gela. Određena je toplotna stabilnost, temperatura prelaska u staklasto stanje, tvrdoća, elastičnost i otpornost na udar umreženih filmova premaza dobijenih na osnovu smeša alkidna/melaminska smola.*

Danas se gotovo polovina sintetskih veziva u zaštitnim premazima zasniva na alkidima. Alkidne smole se, uglavnom, dobijaju na dva načina: direktnom esterifikacijom polihidroksilnih alkohola, dikarbonskih kiselina i monokarbonskih masnih kiselina (tzv. postupak masne kiseline) ili alkoholizom ulja pomoću glicerina (estarska izmena), pri čemu se dobijaju niži gliceridi masnih kiselina (mono- i digliceridi) koji zatim stupaju u reakciju sa dikarbonskom kiselinom ili njenim anhidridom [1–3]. Velik broj različitih vrsta alkidnih smola ostvaruje se variranjem vrste i količine ulja ili monokarbonskih masnih kiselina u njima. Prema sadržaju ulja alkidni se dele na: „kratkoulnje“, „srednjeuljne“ i „dugoulnje“, a prema vrsti prisutnih masnih kiselina u njihovom sastavu na „sušive“, „polusušive“ i „nesušive“. „Kratkoulnje“ (sadržaj ulja ili monokarbonskih masnih kiselina ispod 45 mas%) „nesušive“ alkidne smole, koje su predmet istraživanja u ovom radu, uglavnom se koriste u smešama sa amino smolama za dobijanje lakova koje karakteriše dobra elastičnost, hemijska otpornost i tvrdoća [4,5]. Amino smola predstavlja umrežavajuće sredstvo u smešama i dodaje se u manjim količinama nego alkidna smola. „Sušenje“ premaza na osnovu smeše alkidne i melaminske smole se odvija umrežavanjem preko funkcionalnih grupa u smolama na povišenim temperaturama [6–8].

Gan i Tan [8] sintetisali su „kratkoulnje“ alkidne smole na osnovu palminog ulja i iste umešavali sa komercijalnom melaminskom smolom radi dobijanja lakova koji umrežavaju „pečenjem“. Ispitivan je uticaj reakcionih parametara i koncentracije katalizatora na svojstva alkidnih smola dobijenih korišćenjem dehidratisanog ricinusovog ulja [2]. U radu Patel-a i saradnika [9] sintetisane su alkidne smole na osnovu repicinog ulja, glicerina, anhidrida ftalne i maleinske kiseline, pogodno kao vezivo u premazima za primenu u elektroindustriji.

Istraživanjem umrežavanja alkida melaminskom smolom zaključeno je da se dodatkom 30 mas% melaminske u alkidnu smolu postiže poboljšanje prijanjanja, tvrdoće, sjaja i otpornosti na kiseline filma premaza u kojem je ta smeša korišćena kao vezivno sredstvo, u odnosu na pomenuta svojstva filma premaza na osnovu čiste alkidne smole [6]. U radu Atimuttigul-a i saradnika [10] ispiti van je uticaj vrste ulja (kukuruzno, suncokretovo, sojino, dehidratisano ricinusovo ulje) na svojstva alkidnih premaza za primenu u brodogradnji. Vargha i Kiss [11] izučavali su umrežavanje „kratkoulnjih“ alkida melaminformaldehidnim smolama termogravimetrijskom analizom, te su konstatovali da tokom umrežavanja smeša smola teku paralelno hetero- i homopolikondenzacije. Nađeno je da stepen umreženosti i tvrdoća filma premaza rastu sa porastom udela *n*-butilovane melaminske smole u smeši sa alkidnom [4]. Razvijen je kinetički model koji opisuje zavisnost stepena umreženosti od vremena umrežavanja i odnosa alkid/melaminska smola [12]. Jovičić i saradnici [7] istraživali su umrežavanje alkida na osnovu dehidratisanog ricinusovog i sojinog ulja melaminskom smolom, DSC metodom u izotermnim i dinamičkim uslovima, a dobijene vrednosti za kinetičke parametre ukazuju na složenost ovih reakcija. Istraživana je toplotna stabilnost alkidnih lakova u koje je dodavan reciklirani poletilentereftalat (PET), te je zaključeno da maksimalna koncentracija PET-a može iznositi 2%, a da se svojstva filma ne pogoršaju [13]. Na osnovu smeša alkidne smole modifikovane organoglinom i amino smola dobijeni su filmovi premaza dobrih fizičkih svojstava i odlične hemijske otpornosti [14]. Hiperrazgranate alkidne smole na osnovu ricinusovog ulja su umrežavane melaminskom smolom radi projektovanja sastava i strukture lakova sa manjim sadržajem organskih rastvarača u odnosu na premaze u kojima se koriste klasične alkidne smole [15]. Sintetisane su hiperrazgranate alkidne smole polazeći od hiperrazgranatog poliestra 4. generacije i masnih kiselina iz talovog ulja [16]. Filmove premaza dobijene iz pomenutih smola karakteriše odlično prijanjanje, elastičnost, sjaj i hemijska otpornost.

U ovom radu sintetisane su alkidne smole sa velikim sadržajem hidroksilnih grupa esterifikacijom trimetilolpropana, anhidrida ftalne kiseline i čiste ricinolne kiseline. Sintetisani alkidi su umešavani sa komercijalnim melaminskim smolama različite reaktivnosti, u masenom odnosu čvrstih smola 70:30, radi istraživanja uticaja vrste alkidne smole na umrežavanje smeša smola i mogućnosti njihove primene za dobijanje lakova. Umrežavanje smeša smola je istraživano DSC metodom sa programiranim zagrevanjem, kao i određivanjem sadržaja gela. Ispitan je uticaj vrste smola na toplotnu stabilnost, temperaturu prelaska u staklasto stanje, tvrdoću, elastičnost i otpornost na udar umreženih filmova premaza dobijenih iz smeša alkidna/melaminska smola.

## EKSPERIMENTALNI DEO

### Materijali

Sintetisane su dve vrste alkidnih smola na osnovu trimetilolpropana (Perstorp Specialty Chemicals AB, Švedska), anhidrida ftalne kiseline (Henkel, Nemačka) i ricinolne kiseline (99%, Sigma Aldrich). Recepture za sintezu smola izračunavane su primenom alkidnog računa, tako da je sadržaj ricinolne kiseline kod prve smole (alkid 30) iznosio 30 mas%, a kod druge (alkid 40) 40 mas%.

Triizobutoksimetil melaminska smola kao 55% rastvor u izobutanolu, komercijalnog naziva Maprenal MF 580/55IB (Ineos melamine GmbH, Frankfurt, Nemačka): viskoznost na 23 °C: 750–1500 mPa s; gustina na 20 °C: 0,98 g/cm<sup>3</sup>; indeks boje: 1; sadržaj suve materije: 54–56 mas%; sadržaj formaldehida: 0,4 mas%.

Heksametoksimetil melaminska smola u tečnom stanju, komercijalnog naziva Cymel 303 (Cytac Industries Inc., West Paterson NJ, SAD): viskoznost na 23 °C: 2600–5000 mPa s; gustina na 20 °C: 1,2 g/cm<sup>3</sup>; indeks boje: 1; sadržaj suve materije: > 98 mas%; sadržaj formaldehida: 0,5 mas%.

### Sinteza i karakterizacija alkidnih smola

U četvorogrli balon, koji je snabdeven mešalicom, termometrom, nastavkom za uvođenje azota, nastavkom za odvajanje vode i povratnim kondenzatorom, sipa se reakciona smeša. Ona se sastoji od trimetilolpropana, anhidrida ftalne kiseline i ricinolne kiseline. Smeša se postepeno greje do 160 °C, da bi se sve reakcione komponente istopile. Zatim se pusti u rad mehanička mešalica i postepeno podigne temperatura do 220 °C. Reakcija je praćena određivanjem kiselinskog broja, kao i količinom izdvojene vode. Posle oko 5 sati vođenja sinteze na 220 °C reakciona smeša se ohladi i doda joj se određena količina smeše ksilena i butanola (zapreminski odnos 3:1) kako bi se dobio 60% rastvor smole, pogođan za mešanje sa melaminskim smolama.

Kiselinski broj (KB) dobijenih smola određivan je prema standardnoj metodi ASTM D 1639-90, a hidroksilni broj (HB) prema ASTM E 1899-97. Za alkid 30 (30 mas% ricinolne kiseline) KB je 11,46 mg KOH/g, a HB iznosi 283,12 mg KOH/g, a za alkid 40 (40 mas% ricinolne kiseline) KB je 8,49 mg KOH/g, a HB iznosi 241,78 mg KOH/g. Da bi se potvrdila struktura sintetisanih alkidnih smola snimani su FTIR spektri istih na spektrofotometru Perken Elmer, Waltham, MA Spectrum-1000, u opsegu talasnih brojeva 4000–500 cm<sup>-1</sup>.

### Pripremanje smeša smola

Alkidna i melaminska smola su umešavane na sobnoj temperaturi u masenom odnosu čvrstih smola 70:30. Pripremljene su četiri smeše:

- Smeša 1: Alkidna smola sa 30 mas% ricinolne kiseline/triizobutoksimetil melaminformaldehidna smola.
- Smeša 2: Alkidna smola sa 30 mas% ricinolne kiseline/heksametoksimetil melaminska smola.
- Smeša 3: Alkidna smola sa 40 mas% ricinolne kiseline/triizobutoksimetil melaminformaldehidna smola.
- Smeša 4: Alkidna smola sa 40 mas% ricinolne kiseline/heksametoksimetil melaminska smola.

### Praćenje umrežavanja smeša smola DSC metodom

Umrežavanje smeša smola praćeno je DSC metodom sa programiranim zagrevanjem. Korišćen je diferencijalni kalorimetar DSC Q20 TA Instruments i hermetičke posude za uzorke. Pre hermetičkog zatvaranja posudice sa uzorcima su stavljanje u vakuum sušnicu na 30 °C da bi otpario rastvarač. Umrežavanje je vršeno od sobne temperature do 250 °C, brzinom zagrevanja od 10 °C/min.

### Određivanje sadržaja gela

Smeše smola su nanošene na staklene pločice tako da daju moker film premaza približno iste debljine, oko 100 μm. Nakon otparavanja rastvarača u vakuumu na sobnoj temperaturi pločice sa premazom su ostavljene u sušnici, u kojoj cirkuliše vazduh, 1 sat na 150 °C. Posle „pečenja“ uzorci su ohlađeni na sobnu temperaturu i mereni na analitičkoj vagi, a zatim potapani u aceton. Ekstrakcija sola je vršena 24 sata, a zatim su uzorci ponovo izmereni. Na osnovu mase uzorka pre potapanja u aceton i nakon ekstrakcije određen je sadržaj gela.

### Termogravimetrijska analiza

Tanak sloj smeše smola je nanosen na staklenu pločicu. Umrežavanje premaza je izvođeno u sušnici 1 sat na 150 °C. Zatim je dobijeni suvi film pažljivo odvojen od pločice. Toplotna stabilnost filmova premaza je ispitana primenom termogravimetrijske analize, kori-

šćenjem TGA instrumenta, model Q50, TA Instruments. Merenja su izvođena u atmosferi azota pri protoku od  $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ , u temperaturnom intervalu od sobne temperature do  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  i brzinom zagrevanja  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Masa uzoraka je iznosila oko  $10 \text{ mg}$ .

### Određivanje temperature prelaska u staklasto stanje ( $T_g$ ) DSC metodom

Temperature prelaska u staklasto stanje,  $T_g$ , umreženih filmova premaza, koji su pripremljeni kao za termogravimetrijsku analizu, su određene DSC metodom. Korišćen je DSC Q100, TA instrument. Merenja su rađena u atmosferi azota pri brzini zagrevanja  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  u opsegu od  $-90$  do  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vrednosti  $T_g$  određene su iz drugog zagrevanja kao sredina intervala prelaska.

### Metode ispitivanja svojstava filma premaza

Na metalne pločice dimenzija  $10 \text{ cm} \times 20 \text{ cm} \times 0,1 \text{ cm}$  nanese su pripremljene smeše smola, pomoću šipke koja razvija filmove debljine od  $60 \text{ }\mu\text{m}$ . Nakon „pečenja“ (umrežavanja) premaza  $1 \text{ sat}$  na  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , dobijeni su filmovi debljine oko  $30 \text{ }\mu\text{m}$ .

Tvrdoća filma premaza je merena  $24 \text{ sata}$  nakon „pečenja“ premaza, metodom klatna po Kōnig-u prema standardu DIN 53157, a izražava se vremenom (u sekundama) za koje se amplituda oscilovanja klatna koje leži na filmu premaza smanji sa  $6$  na  $3^\circ$ .

Elastičnost umreženog filma premaza (izražena u mm) je određena saglasno standardnoj metodi DIN 53156, na aparatu za tzv. dubinsko izvlačenje po Erichsen-u.

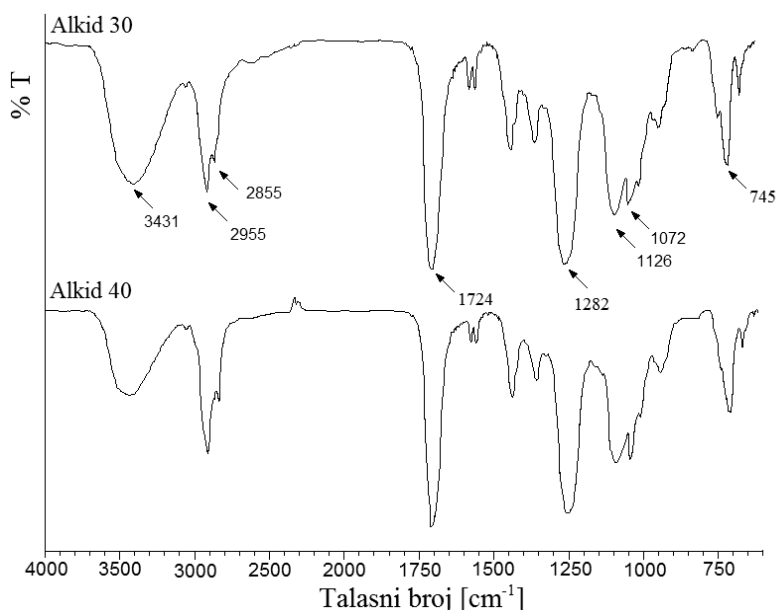
Otpornost na udar (izražena u kg cm) filma premaza je rađena prema metodi SRPS EN ISO 6272 koja je identična sa EN ISO 6272. Otpornost na udar se meri

određivanjem maksimalne visine u cm sa koje može slobodno da padne teg mase  $1 \text{ kg}$  na ispitivani uzorak, a da ne izazove nikakvo mehaničko oštećenje filma.

### REZULTATI I DISKUSIJA

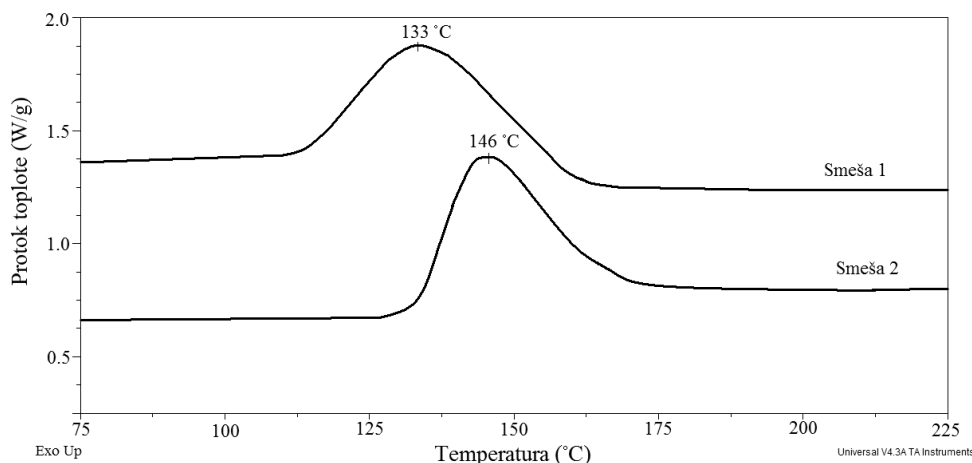
FTIR spektri sintetisanih alkidnih smola prikazani su na slici 1. Široka traka na  $3431 \text{ cm}^{-1}$  potiče od valentne vibracije OH grupe. Trake na  $2955$  i  $2855 \text{ cm}^{-1}$  odgovaraju alifatskim C–H simetričnim i asimetričnim vibracijama. Intenzivna traka na  $1724 \text{ cm}^{-1}$  predstavlja valentnu vibraciju C=O grupe iz estara kiselina. Trake na  $1282$ ,  $1126$  i  $1072 \text{ cm}^{-1}$  odgovaraju C–O vibracijama [8]. Traka na  $745 \text{ cm}^{-1}$  potiče iz C–H vibracija aromatskog prstena (1,2 disupstituisani aromatski prsten).

Na slikama 2 i 3 prikazane su DSC krive umrežavanja ispitivanih smeša alkidne i melaminske smole dobijene programiranim zagrevanjem uzoraka od sobne temperature do  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , pri brzini zagrevanja  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Iz DSC termograma se uočava da je za sve ispitane uzorke dobijen širok pik krive umrežavanja, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima za istraživanja smeša alkid/melaminska smola [7,18]. Položaj maksimuma na DSC krivama,  $T_{\text{max}}$ , koji predstavlja najveću brzinu umrežavanja smeša smola, značajno zavisi od vrste melaminske smole u smeši. Reaktivnije su smeše 1 ( $T_{\text{max}} = 133 \text{ }^\circ\text{C}$ , slika 2) i 3 ( $T_{\text{max}} = 137 \text{ }^\circ\text{C}$ , slika 3) u kojima je korišćena triizobutoksimitil melaminformaldehidna smola (TIMMF), nego smeše 2 ( $T_{\text{max}} = 146 \text{ }^\circ\text{C}$ , slika 2) i 4 ( $T_{\text{max}} = 147 \text{ }^\circ\text{C}$ , slika 3) koje su sadržavale heksametoksimitil melaminsku smolu (HMMMMF), što je i očekivano. Poznato je da je TIMMF veoma reaktivna smola zahvaljujući prisustvu imino-grupa u njoj. Vrsta alkidne

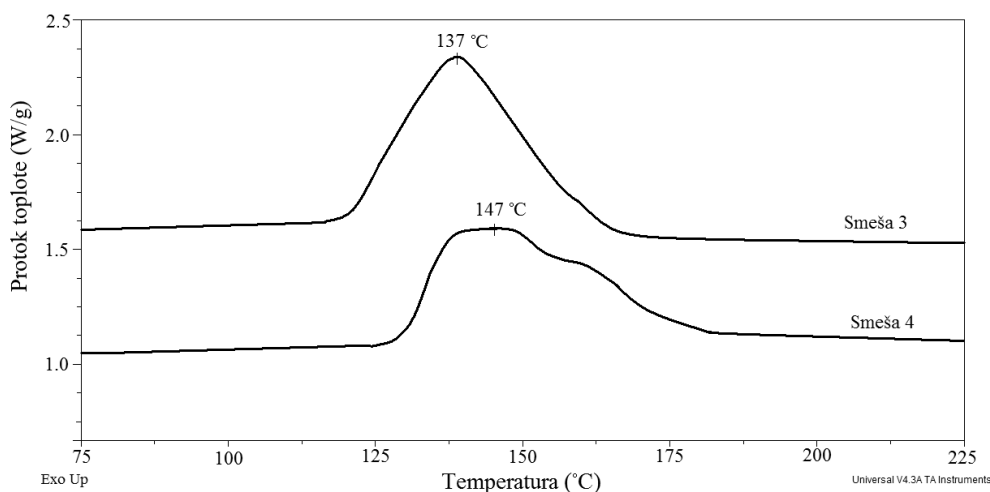


Slika 1. FTIR spektri sintetisanih alkidnih smola: alkid 30 (30 mas% ricinolne kiseline) i alkid 40 (40 mas% ricinolne kiseline).

Figure 1. FTIR spectra of synthesized alkyd resins: alkyd 30 (30 mass% of ricinoleic acid) and alkyd 40 (40 mass% of ricinoleic acid).



Slika 2. DSC krive umrežavanja smeša smola 1 i 2, pri brzini zagrevanja 10 °C/min.  
Figure 2. DSC curves of the curing of resin mixtures 1 and 2, at heating rate 10 °C/min.

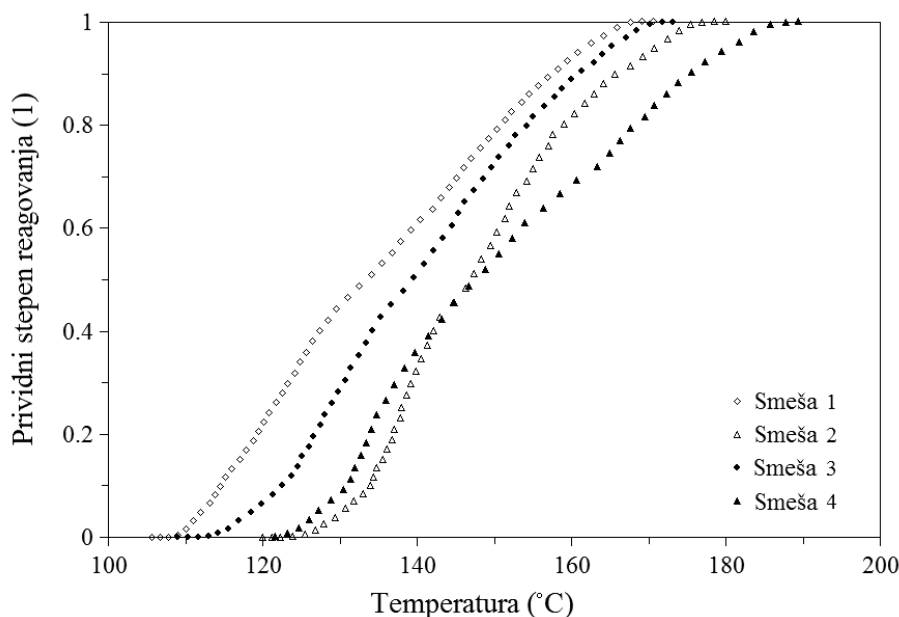


Slika 3. DSC krive umrežavanja smeša smola 3 i 4, pri brzini zagrevanja 10 °C/min.  
Figure 3. DSC curves of the curing of resin mixtures 3 and 4, at heating rate 10 °C/min.

smole u smeši sa melaminskom ne utiče značajno na položaj maksimuma na DSC krivama umrežavanja. Kod smeša u kojima je korišćena alkidna smola sa 30 mas% ricinolne kiseline (smeša 1 i 3) maksimum je na nešto nižim temperaturama (133 i 146 °C, slika 2) u odnosu na smeše 3 i 4 u kojima je korišćen alkid sa 40 mas% ricinolne kiseline ( $T_{\max}$  na DSC krivama je 137 i 147 °C, slika 3). Alkidna smola 30 ima veći sadržaj hidroksilnih grupa nego alkidna smola 40, što može doprineti većoj reaktivnosti te smole, jer se reakcija umrežavanja, uglavnom odigrava preko hidroksilne grupe iz alkida i funkcionalnih grupa iz melaminske smole [8]. Takođe, umrežavanje može da se odigrava i reakcijom karboksilne grupe iz alkidne smole sa funkcionalnim grupama melaminske smole. Pošto alkid 30 ima veći KB nego alkid 40 i to može biti razlog njene veće reaktivnosti. Zavisnost prividnog stepena reagovanja sa temperaturom, dobijena na osnovu DSC kriva umrežavanja smeša smola, prikazana je na slici 4. Za smeše smola 1 (alkid

30/TIMMF) i 3 (alkid 40/TIMMF) umrežavanje započinje na 105, odnosno 108 °C, a završava na oko 173, odnosno 175 °C. Umrežavanje smeše 2 (alkid 30/HMMM) započinje na 120 °C, a završava na oko 178 °C, a smeše 4 (alkid 40/HMMM) započinje na 122 °C, a završava na oko 190 °C. To je u skladu sa zapažanjima na osnovu DSC kriva umrežavanja da je alkidna smola sa 30 % ricinolne kiseline reaktivnija u odnosu na alkid sa 40% ricinolne kiseline, bez obzira na vrstu korišćene melaminske smole u smeši.

Kinetički parametri reakcije umrežavanja smeša smola izračunati iz dobijenih DSC kriva primenom Freeman–Carroll metode [17] dati su u tabeli 1. Vrednosti za red reakcije,  $n$ , kreću se od 1,0 do 1,35. Vrednosti za prividnu energiju aktivacije,  $E_a$ , dosta su visoke. Vrsta alkidne smole utiče na  $E_a$  umrežavanja smeša smola, ali znatno manje nego vrsta melaminske smole. Smeše u kojima je korišćena alkidna smola 30 imaju nešto niže energije aktivacije u odnosu na one na os-



Slika 4. Zavisnost prividnog stepena reagovanja od temperature tokom umrežavanja smeša smola.

Figure 4. Evolution of apparent degree of curing with temperature during the curing of resin mixtures.

Tabela 1. Red reakcije,  $n$ , i prividne energije aktivacije,  $E_a$ , umrežavanja smeša smola

Table 1. Reaction order,  $n$ , and apparent activation energies,  $E_a$ , of resin mixtures curing

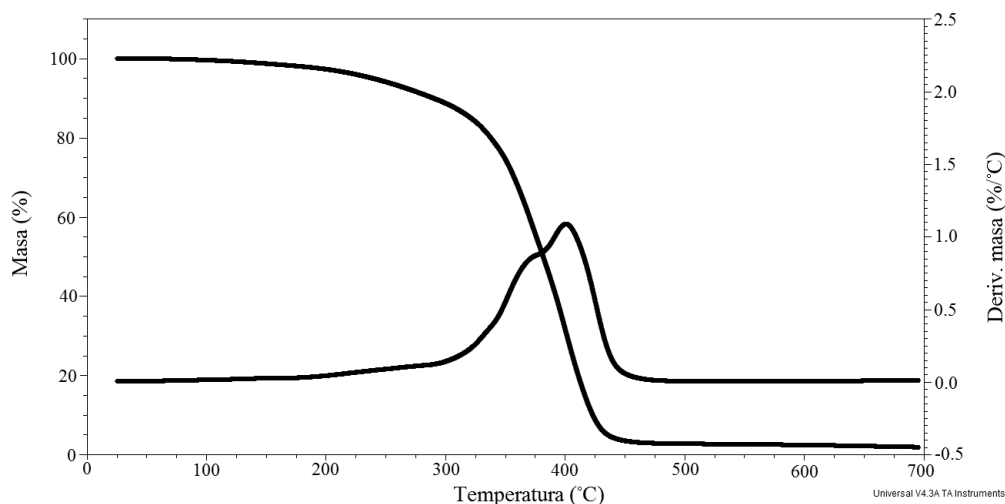
Smeša smola	$n$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
1	1,0	152,2
2	1,26	180,4
3	1,2	160,5
4	1,35	181,9

novu alkida 40 (tabela 1), sa istom vrstom melaminske smole u njima. Time je potvrđeno da je alkid 30 reaktivniji u ispitivanim smešama u odnosu na alkid 40.

Na slikama 5–8 prikazane su termogravimetrijske (TGA) i derivacione termogravimetrijske (DTG) krive

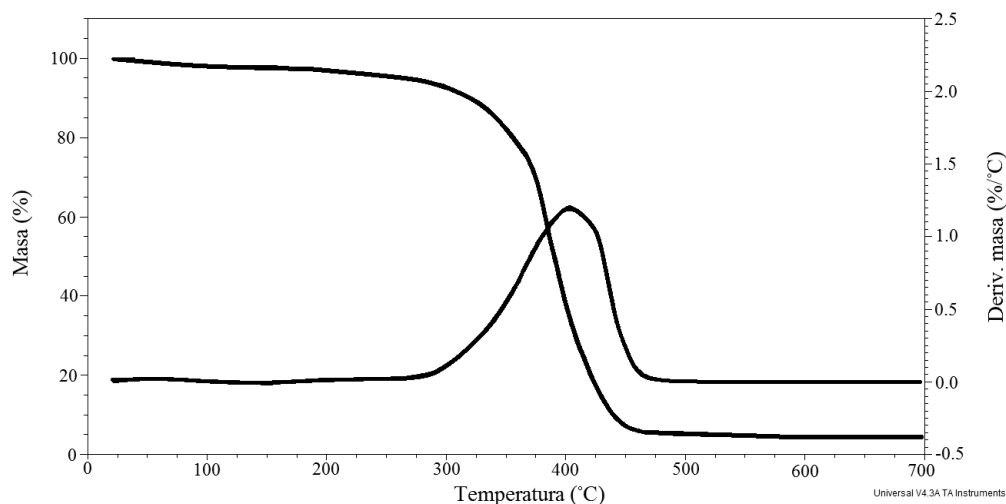
filmova premaza dobijenih na osnovu istraživanih smeša smola.

Iz TGA kriva se vidi da su svi filmovi premaza pokazali slično ponašanje tokom toplotne degradacije. Početak razgradnje filmova, određen prema metodu opi-

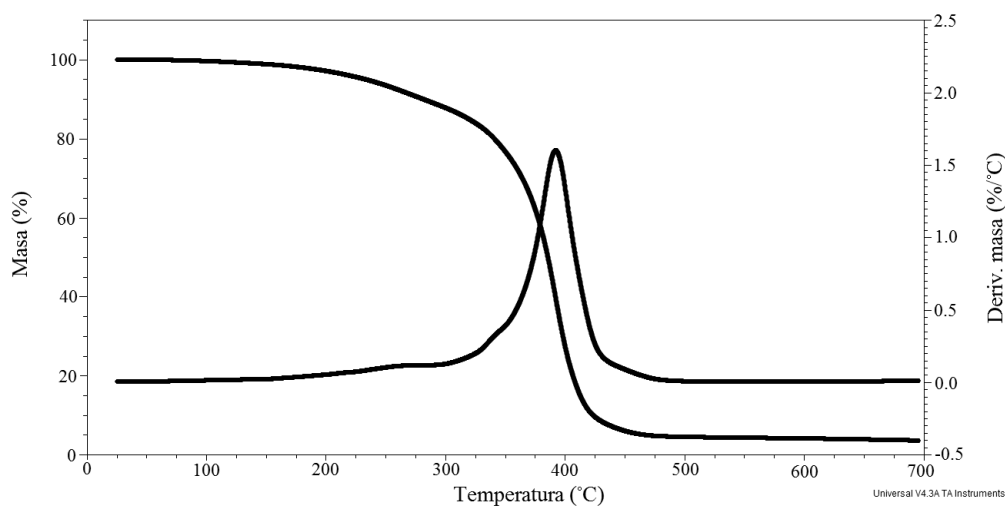


Slika 5. TGA i DTG krive filma premaza na osnovu smeše smola 1.

Figure 5. TGA and DTG curves of cured film obtained from resin mixture 1.



Slika 6. TGA i DTG krive filma premaza na osnovu smeše smola 2.  
Figure 6. TGA and DTG curves of cured film obtained from resin mixture 2.

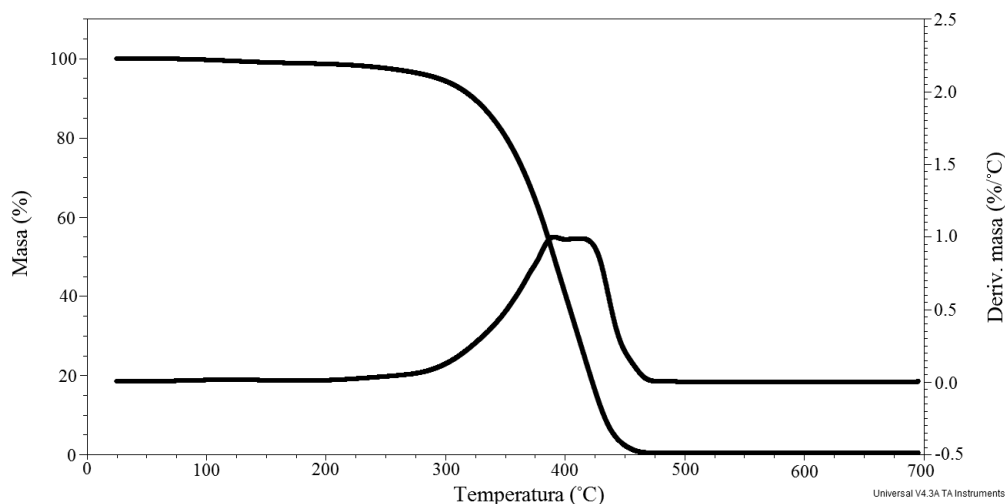


Slika 7. TGA i DTG krive filma premaza na osnovu smeše smola 3.  
Figure 7. TGA and DTG curves of cured film obtained from resin mixture 3.

sanom u literaturi [19], započinje na temperaturama od 281 do 329 °C, što ukazuje na njihovu dobru toplotnu stabilnost. Iz tabele 2 se vidi da je uzorak 1 (alkid 30/TIMMF) toplotno stabilniji na početku degradacije u odnosu na uzorak 3 (alkid 40/TIMMF), a uzorak 2 (alkid 30/HMMMMF) je stabilniji od uzorka 4 (alkid 40/HMMMMF), što je verovatno posledica većeg sadržaja anhidrida ftalne kiseline u uzorcima 1 i 2. Prisustvo aromatskih molekula može da poboljša toplotnu stabilnost alkid/amino smola. Film premaza dobijen na osnovu smeše 2 (alkid sa 30% ricinolne kiseline + heksametoksimetil melaminska smola) toplotno je najstabilniji, pošto se početak degradacije filma javlja na višoj temperaturi, nego za druge ispitivane uzorke (tabela 2). Najbolju toplotnu stabilnost uzorka 2 potvrđuju i očitane vrednosti temperatura kod kojih se javlja određen gubitak mase (tabela 3). Iz DTG kriva očitane su tempera-

ture maksimalne brzine degradacije filmova premaza (tabela 2). Na osnovu tih temperatura, takođe se može zaključiti da je film premaza dobijen na osnovu smeše 2 toplotno najstabilniji.

Vrednosti za sadržaj gela, odnosno za prividne stepene umreženosti filmova premaza [20] date su u tabeli 4. Očigledno je da filmovi premaza dobijeni iz smeša 2 i 4 (u kojima je korišćena heksametoksimetil melaminska smola) imaju veći sadržaj gela u odnosu na filmove 1 i 3 (sa triizobutoksimetil melaminskom smolom), bez obzira na vrstu alkidne smole u smeši, što je verovatno posledica sklonosti TIMMF smole ka homopolimerizaciji, čime se dobija manja gustina mreže, a time i manji sadržaj gela. Filmovi premaza dobijeni na osnovu smeša 2 i 4 imaju veću tvrdoću nego drugi ispitivani filmovi (tabela 4), što pokazuje da tvrdoća prvenstveno zavisi od vrste korišćene melaminske smole. Vrsta alkidne smole



Slika 8. TGA i DTG krive filma premaza na osnovu smeše smola 4.  
Figure 8. TGA and DTG curves of cured film obtained from resin mixture 4.

Tabela 2. Značajne temperature iz TGA i DTG krivih filmova premaza  
Table 2. The significant temperatures observed in TGA and DTG curves of coated films

Smeša	Temperatura početka degradacije iz TGA kriva, °C	Temperatura pri kojoj je maksimalna brzina degradacije, °C
1	309	401
2	329	404
3	281	392
4	320	401

Tabela 3. Temperatura određenog gubitka mase filma premaza (iz TGA kriva)  
Table 3. Temperature of defined weight loss of cured film (from TGA curves)

Gubitak mase, %	Temperatura, °C			
	Smeša			
	1	2	3	4
30	357	375	364	368
50	382	393	386	391
70	402	412	398	411
90	423	441	423	432

Tabela 4. Sadržaj gela i svojstva umreženih filmova premaza  
Table 4. The gel contents and the properties of cured films

Smeša	Sadržaj gela, %	Mera tvrdoće, s	Elastičnost, mm	Otpornost na udar, kg cm	$T_g$ , °C
1	97,1	58,8	8,0	55	16
2	100	74,2	7,5	60	23
3	96,9	57,4	8,1	50	14
4	99,5	72,8	7,8	58	20

ne utiče značajno na tvrdoću filma premaza. Vrednosti za  $T_g$  umreženih filmova premaza, određene DSC metodom, date su u tabeli 4. Na osnovu prikazanih vrednosti može se zaključiti da sa porastom  $T_g$  raste tvrdoća filmova, što je i očekivano. Filmovi premaza na osnovu alkidne smole 30 imaju nešto više vrednosti  $T_g$  u odnosu na filmove dobijene iz alkidna 40, sa istom vrstom mela-

minske smole u njima. Prema standardu DIN 53156 elastičnost na izvlačenje mora iznositi minimalno 6 mm, a da ne dođe do pucanja, niti odvajanja filma premaza od podloge. Svi ispitivani uzorci imaju zadovoljavajuće vrednosti za elastičnost, od 7,5 do 8,1 mm (tabela 4), i iste ne zavise od vrste alkidne ili melaminske smole u smeši. Na osnovu praktičnih iskustava minimalna pri-

hvatljiva vrednost za otpornost na udar filma lakova dobijenih iz smeša alkidne i melaminske smole je 15 kg cm. Otpornost na udar svih ispitivanih filmova premaza je veoma dobra i kreće se od 50 do 60 kg cm.

## ZAKLJUČAK

Istraživani su premazi na osnovu smeša sintetisanih alkida (koji sadrže ricinolnu kiselinu u udelu od 30 i 40 mas%) i komercijalnih melaminskih smola različite reaktivnosti. Iz DSC dijagrama umrežavanja smeša smola uočeno je da je alkidna smola sa 30 mas% ricinolne kiseline nešto reaktivnija u odnosu na alkid sa 40 mas% ricinolne kiseline. Alkidna smola 30 ima veći sadržaj hidroksilnih i karboksilnih grupa nego alkidna smola 40, što verovatno doprinosi većoj reaktivnosti te smole, jer se reakcije umrežavanja uglavnom odigravaju preko pomenutih grupa iz alkida i funkcionalnih grupa iz melaminske smole. Vrednosti za red reakcije umrežavanja smeša smola, dobijene primenom Freeman-Carroll metode, se kreću od 1 do 1,35. Vrsta alkidne smole utiče na  $E_a$  umrežavanja smeša smola, ali znatno manje nego vrsta melaminske smole. Razgradnja filmova premaza, određena TGA metodom, započinje na temperaturama od 281 do 329 °C, što ukazuje na njihovu dobru toplotnu stabilnost. Uzorci u kojima je korišćen alkid 30 su toplotno stabilniji u odnosu na uzorke na osnovu alkida 40 (sa istom melaminskom smolom), što je verovatno posledica većeg sadržaja anhidrida ftalne kiseline u njima. Film premaza dobijen na osnovu smeše 2 (alkid sa 30 mas% ricinolne kiseline i heksametoksimetil melaminska smola) je toplotno najstabilniji. Vrsta alkidne smole ne utiče značajno na sadržaj gela i tvrdoću filma premaza. Sa porastom  $T_g$  umreženih filmova raste tvrdoća premaza. Ispitivani filmovi imaju zadovoljavajuće vrednosti za elastičnost (od 7,5 do 8,1 mm) i iste ne zavise od vrste alkidne ili melaminske smole u smeši. Otpornost na udar filmova premaza je veoma dobra i kreće se od 50 do 60 kg cm. Na osnovu dobijenih i prikazanih rezultata može se pretpostaviti da bi istraživane smeše smola bile pogodne za dobijanje lakova koji očvršćavaju „pečenjem“.

## Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije na finansijskoj pomoći tokom izrade ovog rada (Projekat broj 166007G).

## REFERENCES

[1] S P. Deligny, N. Tuck, Resin for Surface Coatings, Alkyds and Polyesters, John Wiley & Sons, New York, 2000, p. 51.  
 [2] O.D. Onukwli, P.K. Igbokwe, Production and characterization of castor oil-modified alkyd resins, J. Eng. Appl. Sci. **3** (2008) 161–165.  
 [3] K. Holmberg, High Solid Alkyd Resins, Mercei Dekker Inc., New York, 1987, p. 141.

[4] R. Radičević, J. Budinski-Simendić, The effects of alkyd/melamine resin ratio and curing temperature on the properties of the coatings, J. Serb. Chem. Soc. **70** (2005) 593–599.  
 [5] M. Jovičić, R. Radičević, Kinetika umrežavanja smeša alkid/melaminska smola, Hem. ind. **63** (2009) 629–635.  
 [6] P. Kalenda, A. Kalendová, Possibilities of affecting the chemical resistances of the coatings formed by reaction of amino resins with alkyd resins, Pigm. Res. Techn. **31** (2002) 27–32.  
 [7] M. Jovičić, R. Radičević, J. Budinski-Simendić, Curing of alkyds based on semi-drying oils with melamine resin, J. Therm. Anal. Cal. **94** (2008) 143–150.  
 [8] S. Gan, B. Tan, FTIR studies of the curing reactions of palm oil alkyd-melamine enamels, J. Appl. Polym. Sci. **80** (2001) 2309–2315.  
 [9] V.C. Patel, J. Varughese, P.A. Krishnamoorthy, R.C. Jain, A.K. Singh, M. Ramamoorthy, Synthesis of alkyd resin from jatropha and rapeseed oils and their applications in electrical insulation, J. Appl. Polym. Sci. **107** (2008) 1724–1729.  
 [10] V. Atimuttigul, S. Damrongsakkul, W. Tanthapanichakoon, Effects of oil type on the properties of short oil alkyd coating materials, Korean J. Chem. Eng. **23** (2006) 672–677.  
 [11] V. Vargha, Gy. Kiss, Time-temperature transformation analysis of an alkyd-amino resin system, J. Therm. Anal. Cal. **76** (2004) 295–306.  
 [12] D.R. Bauer, G.F. Budde, Crosslinking chemistry and network formation in organic coatings containing hexamethoxymethyl melamine, J. Appl. Polym. Sci. **28** (1983) 253–266.  
 [13] D. dos Santos Dias, M. Spirandeli Crespi, C.A. Ribeiro, Non-isothermal decomposition kinetics of the interaction of poly(ethylene terephthalate) with alkyd varnish, J. Therm. Anal. Cal. **94** (2008) 539–543.  
 [14] A. Bal, G. Güclü, I. Acar, T.B. İyim, Effects of urea formaldehyde resin to film properties of alkyd-melamine formaldehyde resins containing organo clay, Prog. Org. Coat. **68** (2010) 363–365.  
 [15] C. Karakaya, G. Gündüz, L. Aras, I.A. Mecidoğlu, Synthesis of oil based hyperbranched resins and their modification with melamine-formaldehyde resin, Prog. Org. Coat. **59** (2007) 265–273.  
 [16] E.A. Murillo, P.P. Vallejo, B.L. Lopez, Synthesis and characterization of hyperbranched alkyd resins based on tall oil fatty acids, Prog. Org. Coat., DOI: 10.1016/j.porgcoat.2010.04.018, available online 10 July 2010.  
 [17] E.S. Freeman, B. Carroll, The application of thermo-analytical techniques to reaction kinetics, J. Phys. Chem. **62** (1958) 394–397.  
 [18] J. Filipović, J. Veličković, Z. Batalović, M. Trifunović, Kinetics of the curing process of alkyd-melamine resin systems, Thermochim. Acta **149** (1989) 341–348.  
 [19] F.M.B. Coutinho, M.C. Delpech, Degradation profile of films cast from aqueous polyurethane dispersions, Polym. Degrad. Stab. **70** (2000) 49–57.  
 [20] T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, Measuring gel content of aromatic polyesters using FTIR spectrophotometry and DSC, Polym. Test. **27** (2008) 55–60.



## SUMMARY

### SYNTHESIS AND CURING OF ALKYD ENAMELS BASED ON RICINOLEIC ACID

Mirjana C. Jovičić, Radmila Ž. Radičević, Vesna B. Simendić

Faculty of Technology, University of Novi Sad, Novi Sad, Serbia

(Scientific paper)

A combination of an alkyd resin with a melamine-formaldehyde resin gives a cured enamel film with the flexibility of the alkyd constituent and the high chemical resistance and hardness of the melamine resin at the same time. The melamine resin is a minor constituent and plays the role of a crosslinking agent. In this paper, alkyd resins of high hydroxyl numbers based on trimethylolpropane, ricinoleic acid and phthalic anhydride were synthesized. Two alkyds having 30 and 40 mass% of ricinoleic acid were formulated by calculation on alkyd constant. Alkyds were characterized by FTIR and by the determination of acid and hydroxyl numbers. Then synthesized alkyds were made into baking enamels by mixing with melamine-formaldehyde resins (weight ratio of 70:30 based on dried mass). Two types of commercial melamine resins were used: threeisobutoxymethyl melamine-formaldehyde resin (TIMMF) and hexamethoxymethyl melamine resin (HMMMMF). Prepared alkyd/melamine resin mixtures were cured in a differential scanning calorimeter (DSC) under non-isothermal mode. Apparent degree of curing as a function of temperature was calculated from the curing enthalpies. Kinetic parameters of curing were calculated using Freeman-Carroll method. TIMMF resin is more reactive with synthesized alkyds than HMMMMF resin which was expected. Alkyd resin with 30 mass% of ricinoleic acid is slightly more reactive than alkyd with 40 mass% of ricinoleic acid, probably because it has the high contents of free hydroxyl and acid groups. The gel content,  $T_g$ , thermal stability, hardness, elasticity and impact resistance of coated films cured at 150 °C for 60 min were measured. Cured films show good thermal stability since the onset of films thermal degradation determined by thermogravimetric analysis (TGA) is observed at temperatures ranging from 281 to 329 °C. Films based on alkyd 30 are more thermally stable than those based on alkyd 40, with the same melamine resin. The type of alkyd resin has no significant effect on the gel content and the hardness of film. The hardness of cured film increases with the increase of  $T_g$ . The values of the film elasticities are satisfied for all prepared samples and are independent on the type of alkyd or melamine resin. The impact resistances of coated films are very high.

Ključne reči: Alkid/melaminski lakovi • Sinteza • Umrežavanje • DSC • TGA • Svojstva filma

Key words: Alkyd/melamine enamels • Synthesis • Curing • DSC • TGA • Coating film properties