

УДК 667.6

Устиновская М.А., Апанович Н.А., Шерстнева Н.Е.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОВМЕСТИМОСТИ ОЛИГОМЕРНО-ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ В СОСТАВЕ ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩИХ «ХАФТ-ЛАКОВ», ОБЛАДАЮЩИХ ПОВЫШЕННЫМИ БАРЬЕРНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Устиновская Мария Александровна, магистрант 1 года кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, e-mail: masyanya1101@yandex.ru;

Шерстнева Наталья Евгеньевна, ассистент кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий,

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Апанович Николай Алексеевич, к.х.н., доцент, руководитель подразделения

ОАО «Котласский химический завод», Коряжма, Россия

165650, Коряжма, Магистральное шоссе, д.34

Исследование совместимости олигомерно-полимерных матриц является приоритетным направлением современной науки. В настоящей работе исследована совместимость поливинилхлоридной и эпоксинофенольных матриц. В результате работы было определено оптимальное соотношение компонентов полимерной фазы «хафт-лаков» и оценено влияние различных параметров на их совместимость.

Ключевые слова: консервные лаки, адгезионные лаки, полимерные композиты.

SOME FEATURES OF THE COMPATIBILITY OF THE OLIGOMERIC-POLYMERIC MATRIX IN THE COMPOSITION OF IMPORT-SUBSTITUTING "HAFT VARNISHES" WITH ENHANCED BARRIER PROPERTIES

Ustinovskaya M.A., Apanovich N.A.*, Sherstneva N.E.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

* JSC "Kotlas chemical plant", Koryazhma, Russia

Study of the compatibility of the oligomeric-polymeric matrices are the priority areas of modern science. In the present work we investigated the compatibility polyvinylchloride and epoxyphenolic matrices. It was determined that the optimal ratio of polymer phase "haft varnishes" and evaluated the influence of various parameters on their compatibility.

Keywords: canning varnishes, adhesive varnishes, polymer composites.

Одной из отраслей лакокрасочной промышленности является производство лакокрасочных материалов для консервной тары. При производстве крышек типа «твист-офф», «СКО» и т.п. одной из задач является обеспечение адгезии внутреннего лакового покрытия к поливинилхлоридному уплотнительному компаунду. Рядом зарубежных фирм, например «Akzo Nobel», «BASF», «PPG Industries» и др., для этой цели выпускаются так называемые «хафт-лаки» («адгезионные лаки»). Основу таких лаков составляют сополимеры винилхлорида, или сам поливинилхлорид [1].

Для получения покрытия на основе таких полимеров необходимо перевести их в удобную для нанесения форму. При использовании виниловых сополимеров в виде растворов возникает ряд проблем как физико-химического, так и технологического плана. Это связано, в первую очередь, с чрезвычайно низким содержанием основного вещества в растворе, что обусловлено высокой молекулярной массой поливинилхлорида и

его производных. Низкий сухой остаток наряду со значительной молекулярной массой приводит к ухудшению смачивания поверхности субстрата и проявлению большого количества дефектов (кратеры, «рыбий глаз» и т.п.). Попытки использовать фракции с относительно небольшими молекулярными массами таких полимеров приводят к ухудшению как физико-механических (способность к вытяжке и штамповке), так и защитных (стойкость к стерилизации) свойств.

Целесообразным выходом из этой ситуации является использование высокомолекулярных виниловых сополимеров в виде дисперсий, так называемых органозолей. Однако, при использовании таких систем необходимо решать вопросы, связанные с их розливом на лакируемой подложке. Также существуют проблемы с их совместимостью с другими красочными слоями, входящими в систему «отлакированного материала», обладающую заданными свойствами. Это возможно только путем введения в состав органозоля других

видов высокомолекулярных веществ, позволяющих решить эти нетривиальные задачи.

Так как в настоящее время для внутренней защиты консервной тары используются системы покрытий на основе эпоксинофенольных лаков [1 – 3], нами было предложено изучить вопрос совмещения матрицы поливинилхлорида с эпоксинофенольными системами.

В настоящее время одним из показателей, при помощи которого целесообразно оценивать совместимость высокомолекулярных веществ с органическими соединениями, является параметр растворимости. Близость значений этого показателя у полимера и растворителя может свидетельствовать об их хорошей совместимости. Для определения параметра растворимости низкомолекулярных органических веществ и полимерного материала были использованы константы молекулярного притяжения Смолла [4, 5]. В таблице 1 представлены расчетные значения параметра растворения по Смоллу.

Таблица 1. Параметр растворимости объектов исследования и органических растворителей

Соединение (полимер, олигомер)	Параметр растворимости ^{расч.} (мДж/м ^{3,0,5})
Полимеры, олигомеры	
Поливинилхлорид (ЕП-6602-С)	21,37
Эпоксиный олигомер (Э-05к)	20,52
Фенолформальдегидный олигомер (ФПФ-1)	24,77
Органический растворитель	
Диоктилфталат	20,47
Дибутилфталат	21,62
Диоктилсебагинат	20,01
Ацетон	19,93
о-Ксилол	18,36
Толуол	18,18
Циклогексанон	20,16
Этилцеллозольв	24,07
Бутилцеллозольв	20,89
Бутилацетат	17,3
Этанол	26,36
Бутанол	23,05
Хлороформ	20,26

Как видно из данных, приведенных в таблице 1, достаточно много органических соединений могут использоваться для решения выбранной нами задачи.

Однако ряд соединений не проходит на соответствие пищевому допуску. Это в первую очередь касается сложных эфиров фталевой кислоты, хлорсодержащих соединений и толуола. Некоторые вещества, такие как ацетон и этанол

являются легколетучими и их использование для коил-коатинга не целесообразно. Также хотелось бы отметить, что технологически более оправдано использовать фенолформальдегидный и эпоксиный олигомеры в виде растворов. Отечественной промышленностью, в частности на ОАО «Котласский химзавод», они выпускаются в растворе этилцеллозольва (Э-05к) и бутанола (ФПФ-1).

Поэтому выбор органических соединений для получения отечественного «хафт-лака» невелик, и в дальнейшем работы велись с циклогексаном, этилцеллозольвом, бутилцеллозольвом, бутанолом, бутилацетатом и ксилолом.

На основе выбранных растворителей были составлены модельные системы с различным соотношением органозоль поливинилхлорида – эпоксинофенольная составляющая. Для покрытий на основе этих систем были оценены эксплуатационные характеристики, а именно:

- адгезия к грунтовочному слою на основе эпоксинофенольного лака;
- адгезия к пластизолу;
- стойкость покрытия к штамповке крышки типа «СКО»;
- вытяжка на штампе «Эриксона»;
- стойкость к стерилизации.

Результаты испытаний представлены в таблицах 2 и 3.

Как видно из данных, представленных в таблице 2, с увеличением содержания поливинилхлорида улучшается гибкость покрытия (вытяжка на штампе «Эриксона»). По нашему мнению, это связано с тем, что увеличение длины углеводородной цепочки приводит к возрастанию гибкости полимерной молекулы и, как следствие, покрытие приобретает эластичность.

В тоже время с ростом содержания поливинилхлорида снижается стойкость к штамповке крышек типа «СКО», вероятно, это обусловлено ухудшением межслойных адгезионных сил.

Особое внимание при анализе полученных данных стоит уделить изменению межслойной адгезии. С уменьшением содержания поливинилхлорида улучшается адгезия к грунтовочному слою, при этом адгезия к слою пластизола напротив уменьшается. Но при содержании поливинилхлорида 30-35% начинает ухудшаться адгезия «хафт-лака» к пластизолу. Поэтому для анализа стойкости к стерилизации комплексного покрытия были выбраны системы с содержанием поливинилхлорида в интервале от 35 до 50%.

Анализируя данные по стойкости к стерилизации, можно отметить, что у всех исследуемых систем при стерилизации в 3%-ом уксусе наблюдалось появление шероховатости, а при содержании поливинилхлорида более 35% наблюдалось отслоение.

Таблица 2. физико-механические свойства модельных систем «хафт-лака»

Содержание поливинилхлорида, % масс.	Адгезия к грунту, балл	Адгезия к пластизолу, балл	Стойкость покрытия к штамповке крышки типа «СКО»	Вытяжка на штампе «Эриксона», Н
80	4	-	-	-
70	3	-	-	-
60	2	-	-	-
50	1	1	выдерживает	7,5
40	1	1	выдерживает	7,5
35	1	1	выдерживает	7,5
30	1	2	выдерживает	6,5
20	1	4	-	-
10	1	4	-	-

Таблица 3. Стойкость к стерилизации комплексного покрытия с «хафт-лаком»

Содержание поливинилхлорида, % масс.	Стерилизация в :						
	Вода (дист.)	Вода, (питьев.)	3% р-р. уксусной кислоты	3% р-р. NaCl	2% р-р. уксусной кислоты + 2% р-р. NaCl	Белковая жидкость №1	Белковая жидкость №2
50	ржавые точки	ржавые точки	шероховат. отслоения	выдерж.	выдерж.	выдерж.	выдерж.
40	ржавые точки	ржавые точки	шероховат. отслоения	выдерж.	выдерж.	выдерж.	выдерж.
35	выдерж.	выдерж.	шероховат.	выдерж.	выдерж.	выдерж.	выдерж.
30	ржавые точки	ржавые точки	шероховат.	выдерж.	выдерж.	выдерж.	выдерж.

Обращает на себя внимание тот факт, что только покрытия на основе системы с содержанием поливинилхлорида около 35% выдержали стерилизацию в воде. По нашему мнению, это связано с тем, что только в этой системе создаются условия для возникновения барьерного эффекта, препятствующего диффузии молекул воды к поверхности жести.

Несмотря на намеченные положительные тенденции, данная разработка нуждается в проведении дальнейших исследований на укрупненной партии разработанного материала.

Освоение и внедрение данной технологии способствует увеличению доли отечественной продукции и импортозамещению в России.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.577.21.0167 (уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57715X0167).

Список литературы

1. Жебровский В.В. и др. Лакокрасочные материалы для защиты металлической консервной тары. – М.: Химия, 1987.– 112 с.
2. Еселев А.Д., Бобылев В.А. Эпоксидные смолы: вчера, сегодня, завтра//Лакокрасочная промышленность. – 2009. - № 9.–С.45-49.
3. Кноп А. Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. – М.: Химия, 1983.– 279 с.
4. Охотина Н.А., Ведяшкина Д.А., Ильязов М.Ф., Савельчев А.П. Оценка параметра растворимости алкилформальдегидных смол.- Казань: Вестник казанского технологического университета.– 2011.– №7.– С.114-118.
5. Дринберг С.А., Ицко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов. Справочное пособие. –Л.: Химия, 1980.–208 с.