

MIRJANA JOVIČIĆ, RADMILA RADIČEVIĆ
JELENA PAVLIČEVIĆ, OSKAR BERA, IVAN RISTIĆ

Originalni naučni rad
UDC:667.621.632

Svojstva umreženih filmova alkidnih premaza modifikovanih heksametoksimitil melaminskom smolom

Sintetisane su alkidne smole na osnovu anhidrida ftalne kiseline, ricinolne kiseline i tri različita poliola: glicerina, trimetilolpropana i etoksilovanog pentaeritritola. Sadržaj ricinolne kiseline kod svih sintetisanih alkida je iznosio 30 mas. %. Alkidne smole su umešavane sa komercijalnom heksametoksimitil melaminskom smolom u masenom odnosu čvrstih smola 70:30. Nakon homogenizovanja smeše su razlivenne u vidu filmova, a potom umrežavane sat vremena u sušnici na temperaturi od 150 °C. Dinamičko mehaničkom analizom proučene su zavisnosti modula sačuvane energije, modula izgubljene energije i tangensa ugla mehaničkih gubitaka od temperature, iz kojih su određene temperature prelaska u staklasto stanje, kao i gustine umreženosti filmova. Ispitana su sledeća svojstva umreženog filma premaza: debljina, prijanjanje, sjaj, tvrdoća, elastičnost, otpornost na udar i otpornost na metiletilketon. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da svi filmovi premaza imaju zadovoljavajuće vrednosti ispitivanih svojstava, što je posledica velike gustine umreženosti.

Ključne reči: alkidna smola, heksametoksimitil melaminska smola, dinamičko mehanička analiza, svojstva umreženog filma premaza

UVOD

Smeše alkidnih i melaminskih smola koriste se kao vezivna sredstva za dobijanje filmova premaza koje karakteriše dobra elastičnost zahvaljujući alkidnoj smoli i odlična hemijska otpornost i tvrdoća zbog prisustva melaminske smole [1]. „Sušenje“ premaza na osnovu smeša alkidne i melaminske smole se odvija umrežavanjem preko funkcionalnih grupa u smolama, na povišenim temperaturama [2,3], uglavnom od 80 do 160 °C, i u praksi se naziva „pečenje“, a stvoreni film premaza odlikuje umrežena struktura. „Kratkouljne“ (sadržaj ulja ili monokarbonskih masnih kiselina ispod 45 mas. %) „nesušive“ alkidne smole, koje su predmet izučavanja u ovom radu, uglavnom se koriste u smešama sa amino smolama za dobijanje lakova koje karakteriše dobra elastičnost, hemijska otpornost i tvrdoća [1,4]. Tokom umrežavanja smeša „kratkouljnih“ alkida i melaminskih smola teku paralelno reakcije hetero i homo-polikondenzacije [5,6]. Melaminska smola predstavlja umrežavajuće sredstvo i dodaje se u manjim količinama u odnosu na alkidnu smolu. Step en umreženosti i tvrdoća filma premaza rastu sa porastom udela melaminske smole u smeši sa alkidnom [1]. Nađeno je da se dodatkom 30 mas. % melaminske smole u alkidnu postiže poboljšanje prijanjanja, tvrdoće, sjaja i otpornosti na kiseline filma premaza [7].

Adresa autora: Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Bulevar Cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija

Rad primljen: 20.12.2011.

U ovom radu sintetisane su tri alkidne smole sa velikim sadržajem hidroksilnih grupa na osnovu anhidrida ftalne kiseline, ricinolne kiseline i tri različita poliola: glicerina, trimetilolpropana i etoksilovanog pentaeritritola. Alkidne smole su umešavane sa komercijalnom heksametoksimitil melaminskom smolom u masenom odnosu čvrstih smola 70:30, a potom umrežavane u sušnici na temperaturi od 150 °C u trajanju od sat vremena. Dinamičko mehaničkom analizom (DMA) određeni su sledeći reološki parametri umreženih filmova: modul sačuvane energije (G'), modul izgubljene energije (G'') i tangens ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$). Iz dobijenih zavisnosti određene su temperature prelaska u staklasto stanje (T_g) umreženih filmova, kao temperature koje odgovaraju maksimumu krivih G'' i $\tan\delta$, kao i gustine umreženosti uzoraka na osnovu modula sačuvane energije u platou gumolikog ponašanja, G'_e . Ispitana su svojstva suvog (umreženog) filma premaza (debljina, prijanjanje, sjaj, tvrdoća, elastičnost, otpornost na udar i otpornost na metiletilketon) u cilju pronalaženja pogodne smeše smola za dobijanje lakova za „pečenje“.

MATERIJALI I METODE

Sinteza alkidnih smola

Sintetisane su tri alkidne smole na osnovu anhidrida ftalne kiseline, ricinolne kiseline i tri različita poliola (glicerina, trimetilolpropana i etoksilovanog pentaeritritola). Recepture za sintezu smola izračunate su primenom alkidnog računa, tako da je sadržaj ricinolne kiseline kod svih sintetisanih alkida iznosio 30 mas. %. Detalji o sintezi i svojstvima alkidnih smola

moгу se naći u našem prethodnom radu [8]. U tabeli 1 su date oznake, kiselinski i hidroksilni broj sintetisanih alkidnih smola. Kako bi smole bile pogodne za mešanje i nanošenje na podlogu napravljeni su 60 % rastvori u smeši ksilena i butanola (zapreminski odnos 3:1).

Tabela 1 - Oznake, kiselinski i hidroksilni broj sintetisanih alkidnih smola

Oznaka alkidne smole	Poliol	Kiselinski broj, (mg KOH/g)	Hidroksilni broj (mg KOH/g)
AG	glicerol	2,1	218,9
ATMP	trimetilolpropan	9,2	241,8
AEP	etoksilovan pentaeritrol	4,5	252,7

Za umrežavanje alkidnih smola korišćena je heksametoksimetil melaminska smola (HMMM), u tečnom stanju proizvođača „Cytec Industries Inc.“, West Paterson NJ, SAD, oznaka proizvođača je Cymel 303. Smole su umešavane na sobnoj temperaturi u masenom odnosu čvrstih smola 70:30. Pripremljene su tri smeše: AG/HMMM, ATMP/HMMM i AEP/HMMM.

Dinamičko mehanička analiza (DMA)

Filmovi premaza dužine 20 mm, širine 10 mm i debljine od 1 mm, pripremljeni su na sledeći način: 60 % rastvor alkidne smole je umešavan sa heksametoksimetil melaminskom smolom u masenom odnosu čvrstih smola 70:30. Nakon homogenizovanja na sobnoj temperaturi, smeša smola je izlivena u kalupe od teflona. Rastvarač je otparen u vakuum sušnici na 40 °C, a potom su premazi umrežavani 1 h na 150 °C. Za ispitivanje dinamičko mehaničkih svojstava umreženih premaza korišćen je instrument *DMA 2980 TA Instruments* pri frekvenciji od 1 Hz u temperaturnom opsegu od -40 do 120 °C. Hlađenje je vršeno tečnim azotom. Brzina zagrevanja je iznosila 5 °C/min.

Određivanje svojstava umreženih filmova premaza

Na prethodno pripremljene limene pločice, dimenzija 10x20x0,1 cm, nanese su smeše smola, pomoću šipke koja razvija filmove debljine 60 µm. Umreženi filmovi premaza dobijeni su „pečenjem“ premaza u trajanju od 60 minuta na 150 °C. Nakon toga, premazi su ostavljeni 24 h na sobnoj temperaturi, a potom su određena svojstva umreženih filmova premaza koja su bitna za njihovu primenu: debljina, stepen prijanjanja, sjaj, tvrdoća, elastičnost, otpornost na udar i otpornost na metiletilketon.

Za ispitivanja debljine suvog filma premaza korišćen je uređaj za merenje debljine premaza Defelsko PosiTector 6000 FSN2. Uređaj funkcioniše po

principu magnetne indukcije, prema standardu ISO 2178.

Prijanjanje premaza na podlogu određeno je metodom mrežice, specijalnim nožem za zasecanje, tako što je film zasecan u obliku rešetke. Step prijanjanja određuje se posmatranjem prijanjanja kvadratića urezane mrežice na podlogu, a razvrstavanje rezultata je vršeno prema DIN 53151 standardu.

Sjaj filma premaza, izražen u procentima, je određen na fotoelektričnom meraću sjaja po Dr Lange-u, model 259/I, pod uglom od 60°.

Tvrdoća filma premaza je merena König-ovim klatnom Model 299/300, po standardu DIN 53157. Metoda se zasniva na merenju vremena potrebnog da se smanji amplituda oscilovanja klatna koje je preko sfernih nosača u kontaktu sa površinom filma premaza. Tvrdoća filma na metalnoj podlozi je obrnuto proporcionalna njegovoj sposobnosti da priguši oscilovanje klatna, tako da tvrdi filmovi sporije prigušuju oscilovanje klatna, odnosno potrebno je više vremena i veći broj oscilacija do dostizanja minimalne amplitude oscilovanja.

Za određivanje elastičnosti filma premaza korišćen je aparat za merenje elastičnosti po Erichsen-u sa kuglicom prečnika 20 mm, po standardu DIN 53156. Metoda se zasniva na određivanju veličine dubinskog izvlačenja pri kom dolazi do pucanja na dobijenoj kaloti.

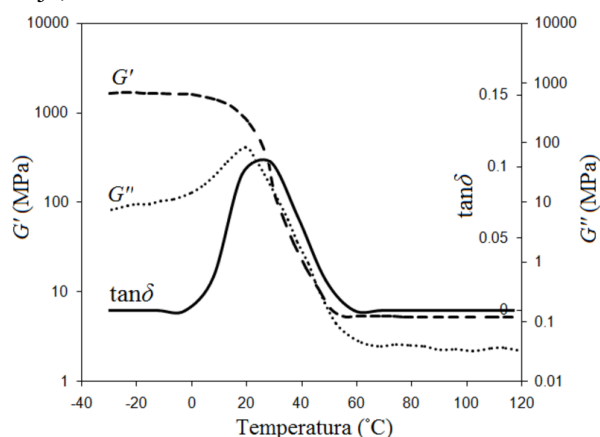
Otpornost suvog filma premaza na udar ispitana je na aparatu za određivanje otpornosti na udar po Erichsen-u, prema EN ISO 6272 metodi. Otpornost filma se meri indirektno, određivanjem maksimalne visine u cm, sa koje može slobodno da padne teg mase 1 kg, a da pri tome ne izazove nikakvo mehaničko oštećenje filma.

Hemijska otpornost filmova premaza ocenjena je MEK testom, tj određivanjem postojanosti na metiletilketon, prema standardu ASTM D 4752. Film premaza je brisan vatom natopljenom metiletilketonom do pojave prvog oštećenja usled dejstva rastvarača.

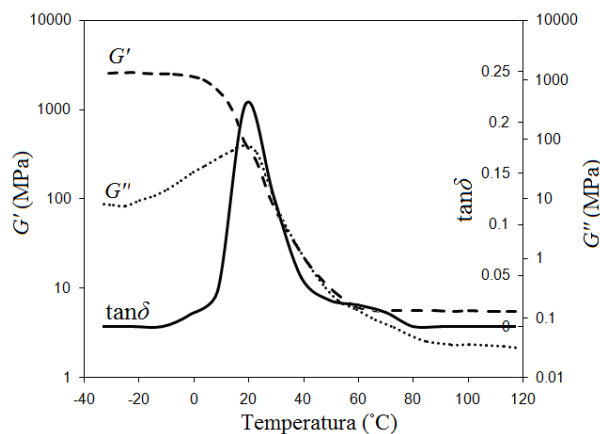
REZULTATI I DISKUSIJA

Dinamičko mehanička analiza (DMA) je eksperimentalna metoda koja se dosta koristi u analizi premaza u cilju povezivanja strukture sa svojstvima filma premaza. Međutim, slobodne filmove, tj filmove premaza odvojene od podloge, određene debljine je vrlo teško dobiti, što je jedan od glavnih nedostataka ove metode. Takođe, svojstva premaza dosta zavise od interakcija između podloge (npr. metala, stakla, drveta) i premaza, pa je teško korelisati rezultate DMA sa svojstvima premaza. I pored toga, ova metoda često daje vrlo korisne informacije koje se mogu iskoristiti za projektovanje sastava i strukture premaza.

Ispitivanjem dinamičko mehaničkih svojstava određeni su sledeći reološki parametri umreženih filmova premaza: modul sačuvane energije (G'), modul izgubljene energije (G'') i tangens ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$). Na slikama 1–3 predstavljene su zavisnosti G' , G'' i $\tan\delta$ od temperature pri konstantnoj frekvenciji od 1 Hz, za sve smeše smola. Iz dobijenih zavisnosti određene su temperature prelaska u staklasto stanje (T_g) umreženih proizvoda, kao temperature koje odgovaraju maksimumu krivih G'' i $\tan\delta$, kao i gustine umreženosti uzoraka na osnovu modula sačuvane energije u platou gumolikog ponašanja, G'_e .



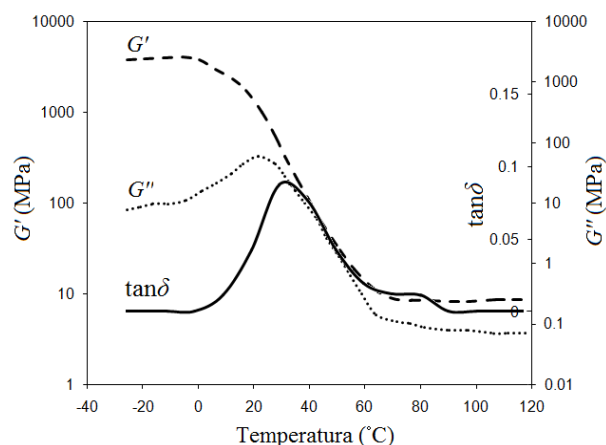
Slika 1 - Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza AG/HMMM



Slika 2 - Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza ATMP/HMMM

U tabeli 2 su date vrednosti T_g umreženih filmova koje su određene kao temperature koje odgovaraju maksimumu krivih G'' i $\tan\delta$. Vrednosti T_g određene iz maksimuma zavisnosti G'' od temperature su bliske vrednostima T_g određenim DSC metodom[8], što je u

saglasnosti sa nekim literaturnim podacima [9]. Zavisnosti tangensa ugla mehaničkih gubitaka od temperature govori o strukturi umreženog materijala. Široki pikovi kriva $\tan\delta-T$, slike 1–3, mogu biti posledica nehomogenosti dobijenih polimernih mreža [10]. U tabeli 2 su prikazane i vrednosti modula izgubljene energije na temperaturi od 25 °C, $G''_{25^\circ\text{C}}$, koji je mera viskoznog odgovora umreženog filma i može se povezati sa tvrdoćom premaza određenom metodom klatna.



Slika 3 - Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza AEP/HMMM

Tabela 2 - Rezultati dinamičko mehaničke analize umreženih filmova premaza

Film	T_g (°C)			$G''_{25^\circ\text{C}}$ (MPa)
	G''_{maks}	$\tan\delta_{\text{maks}}$	DSC[7]	
AG/HMMM	19	33	20	38
ATMP/HMMM	20,5	34	23	49,6
AEP/HMMM	24	38	28	54,6

Na osnovu klasične teorije gumolike elastičnosti postoji proporcionalnost između modula sačuvane energije u platou gumolikog ponašanja i gustine umreženosti [11, 12]. Gustina umreženosti, ν_e , se izražava kao broj molova elastično aktivnih lanaca u zapremini uzorka. Teorija gumolike elastičnosti primenjena je za izučavanje gustine umreženosti epoksida [13-15], poliestara[16], alkida [17] i bismaleimida [18]. Veza između modula sačuvane energije (G') u platou gumolikog ponašanja i gustine umreženosti se može izraziti kao [12]:

$$\nu_e = \frac{G'_e}{RT} \quad (4-5)$$

gde je v_e gustina umreženosti izražena kao broj molekula segmenata između tačaka umreženja u jednom kubnom metru uzorka (mol/m^3), G'_e je minimalna vrednost modula sačuvane energije pri deformaciji uzorka u platu gumolikog ponašanja (Pa), T je temperatura (K) koja odgovara G'_e , R je univerzalna gasna konstanta ($R = 8,314 \text{ J/mol K}$). Klasična teorija gumolike elastičnosti može se primeniti za umrežene premaze pod uslovom da su DMA merenja rađena pri malim deformacijama. Pri velikim deformacijama zavisnost gustine umreženosti i modula sačuvane energije u platu gumolikog ponašanja je složena [20,21].

Tabela 3 - Gustina umreženosti filmova određena na osnovu minimalne vrednosti modula sačuvane energije u platu gumolikog ponašanja

	G'_e (Pa) (na 110 °C)	v_e (mol/m^3)
AG/HMMM	$5,17 \cdot 10^6$	1623,6
ATMP/HMMM	$5,48 \cdot 10^6$	1720,9
AEP/HMMM	$8,53 \cdot 10^6$	2678,8

U tabeli 3 date su vrednosti gustine umreženosti ispitivanih uzoraka, koje su dobijene na osnovu vred

nosti modula sačuvane energije u platu gumolikog ponašanja na temperaturi 110 °C. Na osnovu dobijenih rezultata prikazanih u tabeli 3 može se videti da sva tri filma imaju veliku gustinu umreženosti. Potvrđeno je da je heksametoksimetil melaminska smola veoma efikasan umreživač za alkidne smole s obzirom, na njenu veliku funkcionalnost (sadrži šest $-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ grupa). Alkidna smola na osnovu etoksilovanog pentaeritritola ima veći sadržaj hidroksilnih grupa u odnosu na druge dve sintetične alkidne smole, pa film premaza AEP/HMMM ima najveću gustinu umreženosti, jer se reakcija umrežavanja, uglavnom odigrava preko hidroksilne grupe iz alkida i funkcionalnih grupa iz melaminske smole [3,21,22]. Takođe, umrežavanje može da se odigrava i reakcijom karboksilne grupe iz alkidne smole sa funkcionalnim grupama melaminske smole. Pošto alkid na osnovu glicerina (AG) ima najmanji kiseleinski broj i to može biti razlog njegove manje gustine umreženosti u odnosu na druge dve alkidne smole [23]. Kao što je i očekivano, sa porastom gustine umreženosti premaza raste vrednost temperature prelaska u staklasto stanje, tabele 3 i 2.

Svojstva umreženih filmova premaza

Vrednosti za ispitivana svojstva umreženih filmova premaza date su u tabeli 4.

Tabela 4 - Svojstva umreženih filmova premaza

Svojstvo	AG/HMMM	ATMP/HMMM	AEP/HMMM
Debljina filma premaza (μm)	20-30	20-30	20-30
Prianjanje	Gt0	Gt0	Gt0
Sjaj filma (%)	65	80	75
Tvrdoća (s)	65,8	72,6	74,2
Elastičnost (mm)	7,6	7,8	7,5
Otpornost na udar (kg cm)	55	55	60
MEK test (broj duplih brisanja)	178	188	>200

Debljina suvog filma premaza merena je prema standardu ISO 2360. Za svaki uzorak vršeno je deset merenja, na različitim mestima na pločici. Izmerene debljine filma premaza su u granicama od 20 do 30 μm , tabela 4.

Jedna od osnovnih karakteristika svakog premaza je njegov stepen prianjanja za podlogu ili drugi premaz u sistemu premaza. Stepenn prianjanja premaza utiče direktno na kvalitet njegovog zaštitnog delovanja na metalnoj površini na koju je nanesen, kao i na vek trajanja zaštite. Prianjanje sloja premaza na podlogu određeno je metodom mrežice, specijalnim

nožem za zasecanje, tako što je premaz zasecan u obliku rešetke, a razvrstavanje rezultata testa prianjanja je vršeno prema DIN 53151 standardu. Kod svih ispitivanih premaza ivice rezova su savršeno glatke, nijedan kvadratić u rešetki nije odlepljen, tako da su svi premazi klasifikovani u grupu Gt0, tabela 4, koja predstavlja najveću vrednost stepena prianjanja.

Merenja sjaja filma premaza pod uglom od 60° su vršena na tri mesta, a kao krajnja vrednost uzeta je njihova aritmetička sredina. Rezultati su dati u tabeli 4, a vrednosti su izražene u procentima. Svi umreženi

premazi imaju zadovoljavajuće vrednosti sjaja, koje se kreću u granicama od 64 do 80 %.

Tvrdoća filma premaza je izmerena König-ovim klatnom, po standardu DIN 53157. Merenje je izvedeno na tri različita mesta na pločici, a srednje vrednosti su date u tabeli 4. Vrsta alkidne smole ne utiče značajno na tvrdoću filma premaza. Premaz u kojem je korišćena alkidna smola na osnovu etoksilovanog pentaeritritola ima nešto veću tvrdoću u odnosu na smeše u kojima je korišćena alkidna smola na osnovu trimetilolpropana ili glicerina, kao posledica veće umreženosti filmova premaza.

Tvrdoća premaza zavisi od viskoelastičnih svojstava umreženog filma. U tabeli 2 su prikazane vrednosti modula izgubljene energije na temperaturi od 25 °C, $G''_{25^\circ\text{C}}$. Ovaj parametar je mera viskoznog odgovora materijala i može se povezati sa tvrdoćom premaza određenom metodom klatna, jer se pokreti klatna oslonjenog o površinu premaza i izvedenog iz ravnotežnog položaja prigušuju tokom vremena zahvaljujući viskoznom efektu materijala. Tvrdoće filmova premaza rastu sa porastom modula izgubljene energije na 25 °C ($G''_{25^\circ\text{C}}$), tabela 2.

Za određivanje elastičnosti filma premaza korišćen je aparat za merenje elastičnosti po Erichsen-u sa kuglicom prečnika 20 mm, prema standardu DIN 53156. Na jednoj pločici su vršena tri merenja, a kao krajnja vrednost uzeta je njihova aritmetička sredina sa tačnošću od 0,1 mm. Svi ispitivani uzorci imaju zadovoljavajuće vrednosti za elastičnost (od 7,5 do 8,6; tabela 4) i iste ne zavise od vrste alkidne smole u smeši.

Otpornost suvog filma premaza na udar ispitana je na aparatu za određivanje otpornosti na udar po Erichsen-u, po standardizovanoj EN ISO 6272 metodi. Otpornost na udar za sve ispitivane filmove je veoma dobra i kreće se od 50 do 60 kg cm, tabela 4.

Hemijska otpornost filmova premaza određena je MEK testom. Film premaza brisan je vatom natopljenom metiletilketonom do pojave prvog oštećenja usled dejstva rastvarača. Broj duplih brisanja izražava hemijsku otpornost filma na dati rastvarač i zavisi od gustine umreženosti filma [2,24]. Prema MEK testu, maksimalna vrednost duplih brisanja je 200. Iz tabele 4 se vidi da su filmovi premaza uglavnom otporni na metiletilketon, broj duplih brisanja je veći od 178, što je još jedan dokaz velike gustine umreženosti svih filmova premaza.

ZAKLJUČAK

Sintetisane su alkidne smole polazeći od ricinolne kiseline, anhidrida ftalne kiseline i tri poliola (glicerina, trimetilolpropana i etoksilovanog pentaeritritola). Sintetisane smole su umešavane sa heksa-

metoksimetil melaminskom smolom u cilju dobijanja umreženog materijala za primenu u premazima. Na osnovu dobijenih rezultata dinamičko mehaničkom analizom zaključeno je da svi filmovi premaza imaju veliku gustinu umreženosti, te je potvrđeno da je heksametoksimetil melaminska smola veoma efikasan umreživač za alkidne smole. Ispitivani filmovi premaza imaju visoke vrednosti za stepen prijanjanja, tvrdoću, otpornost na udar, sjaj i elastičnost. Pretpostavljeno je da bi smeše sintetisanih alkida sa heksametoksimetil melaminskom smolom (u masenom odnosu smola 70:30) bile pogodne za primenu u industriji lakova za dobijanje prevlaka dugog veka upotrebe, zadovoljavajuće hemijske otpornosti, kao i dobrih mehaničkih svojstava.

Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete i nauke Republike Srbije na finansijskoj pomoći tokom izrade ovog rada (Projekat III45022).

LITERATURA

- [1] Radičević R., Budinski-Simendić J., The effects of alkyd/melamine resin ratio and curing temperature on the properties of the coatings, *J. Serb. Chem. Soc.* 70 (2005) 593-599.
- [2] Kalenda P., Kalendová A., Possibilities of affecting the chemical resistances of the coatings formed by reaction of amino resins with alkyd resins, *Pigm. Res. Technol.* 31 (2002) 27-32.
- [3] Gan S., Tan B., FTIR studies of the curing reactions of palm oil alkyd-melamine enamels, *J. Appl. Polym. Sci.* 80 (2001) 2309-2315.
- [4] Jovičić M., Radičević R., Kinetika umrežavanja smeša alkid/melaminska smola, *Hem. ind.* 63 (2009) 629-635.
- [5] Vargha V., Kiss Gy., Time-temperature transformation analysis of an alkyd-amino resin system, *J. Therm. Anal. Cal.* 76 (2004) 295-306.
- [6] Kozeta V., Mevlude D., Preparation of the anticorrosive paints with long oil alkyd resins modified with maleic anhydride and phthalic anhydride, *Zaštita materijala*, 51 (2010) 2, pp.87-94.
- [7] Athawale V.D., Chamankar A.V., Coating properties of alkyd-ketonic (cyclohexanone formaldehyde) resin blends *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 75 (1998) 887-889.
- [8] Radičević R., Jovičić M., Budinski-Simendić J., Preparation and curing of alkyd based on ricinoleic acid/melamine coatings, *Prog. Org. Coat.* 71 (2011) 256-264.
- [9] Simić S., Dunjić B., Tasić S., Božić B., Jovanović D., Popović I., Synthesis and characterization of interpenetrating polymer networks with

- hyperbranched polymers through thermal-UV dual curing, *Prog. Org. Coat.* 63 (2008) 43–48.
- [10] Marinovic S., Popovic I., Dunjic B., Tasic S., Bozic B., Jovanovic D., The influence of different components on interpenetrating polymer network's (IPN's) characteristics as automotive top coats, *Prog. Org. Coat.* 68 (2010) 293–298.
- [11] Froehling P.E., Dendrimers and dyes--a review, *Dyes. Pigments* 48 (2001) 187-195.
- [12] Hill L.W., Calculation of crosslink density in short chain networks, *Prog. Org. Coat.* 31 (1997) 235-243.
- [13] Urbaczewski-Espuche E., Galy J., Gerard J., Pascault J., Sautereau H., Influence of chain flexibility and crosslink density on mechanical properties of epoxy/amine networks, *Polym. Eng. Sci.* 31 (1991) 1572-1580.
- [14] Levita G., Petris S., Marchetti A., Lazzeri A., Crosslink density and fracture toughness of epoxy resins, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 2348-2352.
- [15] Katz D., Tobolsky A.V., Rubber elasticity in a highly crosslinked epoxy system, *Polymer* 4 (1963) 417–421.
- [16] Donnellan T.M., Roylance D., Relationships in a bismaleimide resin system. Part II: Thermomechanical properties, *Polym. Eng. Sci.* 32 (1992) 415-420.
- [17] Chittavanich P., Miller K., Soucek M.D., A photocuring study of a pigmented UV-curable alkyd, *Prog. Org. Coat.* 73 (2011) 392-400.
- [18] Katz D., Tobolsky A.V., Rubber elasticity in highly crosslinked polyesters, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 2 (1964) 1587-1594.
- [19] Hill L.W., *Paint and Coating Testing Manual*, J. V. Koleske Ed., Fourteenth Ed. Gardner-Sward Handbook, ASTM, Philadelphia, PA, 1995, Ch. 46, p. 534.
- [20] Nielsen L.E., Cross-linking effect on physical properties of polymers, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*C3 (1969) 69-103.
- [21] Marrion A.R., *The chemistry and physics of coatings*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994.
- [22] Jovičić M., Radičević R., Budinski- Simendić J., Curing Of Alkyds Based On Semi-Drying Oils With Melamine Resin, *J. Therm. Anal. Cal.* 94 (2008) 143-150.
- [23] Jovičić M., Radičević R., Simendić V., Synthesis and Curing of Alkyd Enamels Based on Ricinoleic Acid, *Hem. Ind.* 64(6) (2010) 519-527.
- [24] Goldshmidt A., Streitberger H.J., *BASF handbook on basic of coating technology*, BASF, Berlin, 2002.

ABSTRACT

PROPERTIES OF CURED FILMS BASED ON ALKYD RESINS MODIFIED WITH HEXAMETHOXYMETHYL MELAMINE RESIN

Three alkyd resins based on ricinoleic acid (30 wt. %), phthalic anhydride and three polyols (glycerin, trimethylolpropane or ethoxylated pentaerythritol) were synthesized. Baking enamels were prepared by mixing the synthesized alkyds with commercial hexamethoxymethyl melamine resin (weight ratio of 70:30 based on dried mass). After the homogenization at room temperature, a thin layer of the resin mixture was applied on a glass panel. Curing of coating films was performed in an oven at 150 °C for 1 h. Dynamic mechanical analysis (DMA) was used to determine glass transition temperature of cured films. The values of the storage modulus, loss modulus and loss tangent were determined in temperature range from –30 to 120 °C. According to the height of the storage modulus rubbery plateau, it is possible to obtain the crosslink density of cured resin mixtures. The film properties (thickness, adhesion, gloss, hardness, flexibility, impact resistance and methyl ethyl ketone resistance) were also investigated. The mixtures of synthesized alkyds resins and commercial hexamethoxymethyl melamine resin (weight ratio 70:30) could be successfully used as baking enamels.

Key words: alkyd resin, melamine resin heksametoksimetil, dynamic mechanical analysis, the properties of crosslinked film coating

Paper received: 20.12.2011.

Scientific paper