

*О.В. Черваков, Ю.А. Суворова, В.Ю. Кузьминский, К.О. Герасименко, А.А. Филинская, Р.Р. Масляк*

## МОДИФИКАЦИЯ АЛКИДНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ. ЧАСТЬ 1. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск  
Лакокрасочное предприятие ООО НПП «Днепр-Контакт», г. Новомосковск  
ООО «Запорожский биотопливный завод», г. Запорожье

В данной статье рассмотрено влияние степени очистки метиловых эфиров жирных кислот, синтезированных на основе куриного жира, на реологические свойства модифицированных ими алкидсодержащих лаков и эмалей. Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности частичной замены органических растворителей на высокоочищенные метиловые эфиры жирных кислот в технологических процессах разбавления лакокрасочных материалов.

Жидкие органорастворяемые лакокрасочные материалы (ЛКМ) являются одними из основных средств защиты изделий из древесины и металла благодаря простоте технологии нанесения, способности образовывать атмосферостойкие покрытия с высоким комплексом физико-механических, декоративных и защитных свойств.

Среди них особое место занимают алкидные эмали. Доступность и дешевизна сырья, сравнительная простота изготовления алкидных смол, возможность изменения пленкообразующих свойств ЛКМ на их основе в результате химической или физической модификации обусловили применение этих материалов практически во всех отраслях промышленности.

Существенным ограничением возможности использования данного класса материалов для внутренних работ является присутствие в их составе до 27% органических растворителей, таких как уайт-спирит, сольвент каменно-угольный, ксилол или толуол. Следует отметить, что наличие в этих материалах дорогостоящих растворителей не выгодно с экономической и экологической точки зрения. Подтверждением этому является появление директивы Евросоюза 2004/42/СЕ по ограничению максимального содержания летучих органических соединений (ЛОС) в ЛКМ или их замены на экологические и безопасные компоненты [1].

Ранее нами была показана возможность использования метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) для модификации свойств ЛКМ. Их применение позволяет повысить комплекс физико-механических и декоративных свойств покрытий, а также эффективно снижать вязкость жидких ЛКМ на основе алкидных пленкообразую-

щих [2].

МЭЖК могут быть получены на основе возобновляемого сырья – масел и жиров растительного или животного происхождения [3]. При этом они на рынке Украины в основном реализуются как биодизельное топливо. Применение МЭЖК в качестве модификаторов лакокрасочных или полимерных материалов требует от их производителя высокой технологической культуры, которая обеспечивала бы получение добавок с необходимым комплексом воспроизводимых свойств.

Целью данной работы было оценка влияния степени очистки метиловых эфиров жирных кислот, синтезированных на основе куриного жира, на реологические свойства модифицированных ими алкидных лаков и эмалей.

### *Экспериментальная часть*

В качестве модификатора реологических свойств алкидных ЛКМ использовали метиловые эфиры жирных кислот, синтезированные реакцией переэтерификации триглицерида куриного жира метанолом. МЭЖК куриного жира представляют собой смесь метиловых эфиров насыщенных, мононенасыщенных и полиненасыщенных жирных кислот.

Для исследований были отобраны 3 образца МЭЖК куриного жира, изготовленные на одном и том же сырье, но различной степени чистоты, что определялось уровнем их очистки или дистилляции:

1. МЭЖК, непосредственно после синтеза, которые не прошли стадию отгонки не прореагировавшего метанола и не подвергались очистке на ионообменных смолах.

2. Масло альтернативное БИО-5А ТУ У 24.6-37020843-001:2013 (ООО «Запорожский биотоп-

ливный завод»), представляющее смесь высокоочищенных МЭЖК куриного жира. БИО-5А предназначено для использования в качестве многофункциональной добавки для модификации свойств лакокрасочных, полимерных и резинотехнических изделий. При ее производстве предусмотрена отгонка непрореагировавшего метанола и очистка на ионообменных смолах типа Amberlite BD 10 DRY.

3. Дистиллированные МЭЖК, полученные перегонкой эфиров жирных кислот при температуре 250°C.

Природа, состав МЭЖК и другие их физико-химические свойства приведены в табл. 1 и 2.

Свойства алкидного лака ПФ-060 (производства АВРОРА ТУ 6-10-612-76) и алкидно-уретановой смолы АУ(AL)-52(W) (производства УНИПОЛ ТУ 2313-005-59846005-2007), которые использовали в исследованиях, приведены в табл. 3.

Растворитель уайт-спирит производства ЛАКХИМ представляет смесь жидких алифатических и ароматических углеводородов (ГОСТ 3134-78).

Таблица 1

Характеристика смеси МЭЖК

Характеристика	Единица измерения	МЭЖК не очищенные	БИО-5А	Дистиллированные МЭЖК
Плотность	кг/м <sup>3</sup>	891,4	868,0	775,4
Показатель преломления		1,447	1,446	1,445
Динамическая вязкость	мПа·с	74	60	54
Массовая доля мыла	%	0,7	0,1	отсутствует
Массовое содержание метанола	%	1,3	0,02	отсутствует
Йодное число	г I <sub>2</sub> /100 г	93,5	92,1	91,8
Кислотное число	мг КОН/г	3,4	0,3	0,1
Внешний вид		Прозрачная жидкость желтого цвета	Прозрачная жидкость желтого цвета	Бесцветная прозрачная жидкость

Таблица 2

Состав и свойства МЭЖК, входящих в состав продукта метанолиза куриного жира [4,5]

Жирная кислота метилового эфира	Содержание в смеси МЭЖК, мас. %	Число		Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
		С-атомов	Двойных связей		
Лауриновая	0,1	12	0	4,3	298,9
Миристиновая	0,9	14	0	18,1	248,0
Пальмитиновая	21,6	16	0	28,5	267,0
Стеариновая	6,0	18	0	37,7	376,1
Пальмитолеиновая	5,7	16	1	-34,1	229,0
Олеиновая	37,3	18	1	-20,2	226,0
Гадолеиновая	1,1	20	1	-7,8	246,1
Линолевая	19,5	18	2	-43,0	229,0
Линоленовая	1,0	18	3	11,0	249,0
Арахидоновая	0,1	20	4	-49,5	220,0
Другие	~4				

Таблица 3

Качественные показатели алкидного лака ПФ-060 и алкидно-уретанового лака АУ(AL)-52(W)

Показатель	Единица измерения	ПФ-060	АУ(AL)-52(W)
Цвет по йодометрической шкале	мг I <sub>2</sub> /100	не более 60	30
Внешний вид		Прозрачный	Прозрачный
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 при 20°C	с	110–120	250–300
Массовая доля нелетучих веществ	%	52–55	52–53
Твердость пленки по маятниковому прибору типа ТМЛ	Условные единицы	0,12	0,30
Время высыхания до степени 3 при температуре (20±2)°С, не более	ч	8	6
Чистота		Чистый без механических включений	Чистый без механических включений

Эмаль ПФ-115 голубая представляет суспензию пигментов и наполнителей в алкидных смолах с добавлением сиккатива, растворителей и других добавок, производства ООО НПП «Днепр-контакт». (ТУ 20207861-004-97).

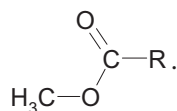
Эмаль алкидно-уретановая АУ-1117 голубая быстросохнущая (ТУ 20207861-006-2007) представляет суспензию пигментов и наполнителей в растворе алкидно-уретановой смолы с добавлением специальных целевых добавок, производства ООО НПП «Днепр-контакт».

Условную вязкость лакокрасочных материалов определяли по ГОСТ 8420-74 с использованием вискозиметра ВЗ-246 (диаметр сопла 4 мм) при температуре 20°C. [6].

Определение динамической вязкости осуществляли на вискозиметре Брукфильда (Муг V1-062, производитель ОНАУС) при температуре 20°C [7].

#### Обсуждение результатов

В процессе производства на стадии постановки алкидных эмалей на тип периодически возникает необходимость доведения их вязкости до норм, регламентированных ТУ предприятия или ГОСТом. При этом очень часто для снижения вязкости в их состав вводят дополнительное количество уайт-спирита или другого растворителя. С целью снижения содержания ЛОС нами была предпринята попытка использовать в качестве соразтворителя алкидных ЛКМ метиловые эфиры жирных кислот, синтезированные на основе сырья растительного или животного происхождения. Ниже приведена общая структура метиловых эфиров жирных кислот:



Метиловые эфиры жирных кислот являются нелетучими соединениями и характеризуются наличием алифатических фрагментов (R) с преимущественным содержанием C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> насыщенных, мононенасыщенных и полиненасыщенных фрагментов в соотношении, представленном в табл. 2. Привлекательным является наличие в их структуре ненасыщенных связей, которые позволяет рассматривать такие добавки как активные,

способные к реакции сополимеризации с алкидными пленкообразующими. Кроме того, алифатические остатки МЭЖК могут обеспечивать и ряд других практически полезных свойств:

- отличную совместимость с неполярными растворителями;
- отличную совместимость с ЛКМ, модифицированными растительными маслами или природными смолами;
- гидрофобность, которая может обеспечить гидролитическую стабильность и снижение водопоглощения модифицированных полимерных материалов;
- способность хорошо смачивать пигменты и наполнители;
- повышение когезионной прочности пленок покрытий.

В рамках данной работы нами был проведен сравнительный анализ реологических свойств метиловых эфиров жирных кислот и уайт-спирита, а также их композиций на основе алкидного лака ПФ-060 и алкидно-уретановой смолы АУ(AL)-52(W).

Исследования реологических свойств уайт-спирита и МЭЖК куриного жира различной степени очистки (рис. 1,а) показали, что все вышеуказанные растворители относятся к ньютоновским жидкостям, в которых, как известно, отсутствуют процессы структурирования.

Аналогичные зависимости были получены и для алкидных пленкообразующих: лака ПФ-060 (рис. 1,а) и смолы АУ(AL)-52(W) (рис. 1,в), как исходных, так и дополнительно содержащих 2 мас.% растворителя. Введение большего количества МЭЖК в алкидные лакокрасочные материалы не рекомендуется, ввиду возможности ухудшения их способности к высыханию [2].

Анализ полученных зависимостей показал, что метиловые эфиры жирных кислот хорошо совмещаются с алкидными пленкообразующими и способны эффективно снижать их вязкость. При этом, неочищенные МЭЖК по растворяющей способности не уступают уайт-спириту.

С уменьшением содержания примесных добавок: калиевых солей жирных кислот (мыла), моно- или диглицеридов [3], растворяющая способность МЭЖК по отношению к алкидным пленкообразующим увеличивается. При этом более эффективное снижение вязкости наблюдается при

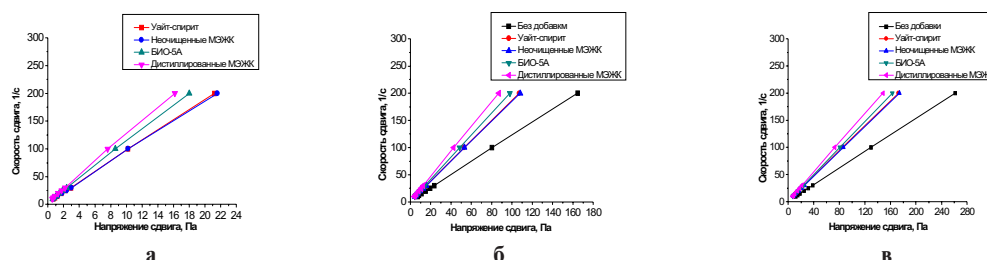


Рис. 1. Реограмма уайт-спирита и МЭЖК куриного жира различной степени очистки (а), а также их композиций с алкидным лаком ПФ-060 (б) и алкидно-уретановой смолой АУ(AL)-52(W) (в), содержащие 2 мас.% растворителя

использовании дистиллированных МЭЖК. Однако, ограничением широкого промышленного применения может быть их более высокая цена, в сравнении с товарными высокоочищенными МЭЖК, в частности маслом альтернативным БИО-5А.

На рис. 2 приведены данные изменения условной вязкости товарных алкидсодержащих эмалей ПФ-115 и АУ-1117 голубого цвета в зависимости от содержания в их составе уайт-спирита или исследуемых МЭЖК. Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности частичной замены уайт-спирита на высокоочищенные (масло БИО-5А) или дистиллированные МЭЖК в технологических процессах разбавления ЛКМ на основе алкидных пленкообразующих. В то же время, следует отметить, что по растворяющей способности неочищенные МЭЖК уступают как уайт-спириту, так и очищенным или дистиллированным МЭЖК. В связи с этим, в случае использования МЭЖК для растворения (разбавления) алкидсодержащих ЛКМ необходимо обращать внимание на степень их очистки, что определяется особенностями технологического процесса их получения и очистки перед отправкой потребителю.

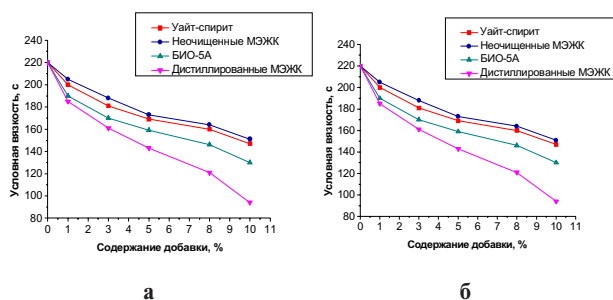


Рис. 2. Изменение условной вязкости алкидсодержащих эмалей ПФ-115 голубая (а) и АУ-1117 голубая (б), от содержания в их составе растворителя

По данным реологических исследований для эмалей ПФ-115 и АУ-1117 (рис. 3) характерно псевдопластическое течение, свидетельствующее о существовании в системе обратимых коагуляционных структур, возникающих благодаря временным, обратимым контактам между частицами дисперсной фазы (наполнителем, пигментом и тиксотропными добавками, например, бентонами) и компонентами пленкообразующего. Как видно из рис. 3,а, введение в состав эмали ПФ-115 голубая 2% уайт-спирита или дистиллированных МЭЖК приводит к разрушению коагуляционных структур, в результате чего такие системы ведут себя как ньютоновские жидкости. В то же время, явление структурирования сохраняется при добавлении в эмаль того же количества неочищенных МЭЖК и масла БИО-5А. Однако при этом, в сравнении с не модифицированным образцом, граница прочности практически неразрушенной

структуры  $P_r$  и граница предельного разрушения структуры  $P_m$  сдвигается в область более низких показателей напряжения сдвига.

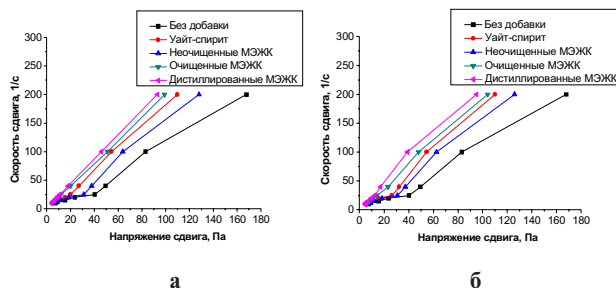


Рис. 3. Реограмма алкидной эмали ПФ-115 голубая (а) и алкидно-уретановой эмали АУ-1117 голубая, содержащих 2 мас.% растворителя

Для модифицированной эмали АУ-1117 голубая псевдопластическое течение наблюдается только для составов, в которые дополнительно введено 2% уайт-спирита или неочищенных МЭЖК (рис. 3,б).

Таким образом, по нашему мнению, для разбавления алкидсодержащих эмалей более перспективно применение высокоочищенных МЭЖК – масла альтернативного БИО-5А. Этот вывод был сделан на основе анализа его эффективности по снижению вязкости вышеуказанных систем (неочищенные МЭЖК менее эффективны и экологически не безопасны), а также с экономической точки зрения (дистиллированные МЭЖК значительно дороже).

В связи с этим были проведены работы по определению оптимального содержания масла БИО-5А в алкидсодержащих эмалях, необходимого для получения структурирующихся систем. Согласно полученным реограммам, образование коагуляционных структур в эмали ПФ-115 голубая достигается введением в их состав 0,5–1,5% уайт-спирита или 0,5–1,0% масла БИО-5А (рис. 4). Для получения аналогичного эффекта при модификации эмали АУ-1117 голубая оптимальным является использование 0,5% масла БИО-5А. При этом вязкость полученных систем находится практически на одном уровне, что свидетельствует о наличии взаимодействия между частицами дисперсной фазы.

Таким образом, на основании проведенных работ можно сделать следующие выводы:

- показана эффективность применения МЭЖК куриного жира для разбавления алкидсодержащих пленкообразующих, что позволяет снизить содержание в их составе ЛОС;
- растворяющая способность МЭЖК куриного жира не уступает уайт-спириту и зависит от наличия в их составе примесных добавок;
- увеличение содержания МЭЖК в алкидных эмалях приводит к снижению их тиксотропных свойств. При необходимости, эту проблему можно решить увеличением содержания в их со-

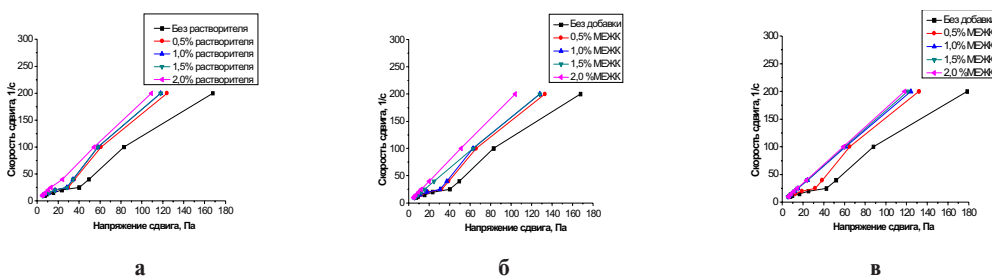


Рис. 4. Изменение зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига алкидсодержащей эмалей ПФ-115 голубая (а, б) и АУ-1117 голубая от содержания в их составе уайт-спирита (а) или масла альтернативного БИО-5А (б, в)

стве структурирующих веществ, например бен-  
тонов.

Окончательный вывод о возможности прак-  
тического применения МЭЖК и оптимальное их  
содержание в ЛКМ может быть сделан на основе  
исследования эксплуатационных свойств (физи-  
ко-механических и декоративных) алкидных ма-  
териалов, модифицированных метиловыми эфи-  
рами жирных кислот.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добровинский Л.А., Руцкий И.В. Производство ал-  
кидных лаков. Настоящее и будущее // Лакокрасочные  
материалы и их применение. – 2010. – № 5. – С.3.
2. Черваков О.В., Александрович Т.А., Бутырин Д.В.

Математическое моделирование состава и свойств лакокрас-  
очных материалов на основе алкидных смол // Химия и  
современные технологии: Тезисы докладов V междуна-  
родно-научно-технич. конф. студентов, аспирантов и молодых  
ученых. – Днепропетровск. – 2011. – Т.1. – С.162.

3. Евстигнеева Р.В., Звонкова Е.Н., Серебренникова Г.А.  
Химия липидов. – М.: 1983. – 296 с.
4. Тютюников Б.Н. Химия жиров. – М.: Колос, 1992.  
– 448 с.
5. О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состав  
и свойства, применение. – СПб.: Профессия, 2007. – 752 с.
6. ГОСТ 8420-74. Материалы лакокрасочные. Мето-  
ды определения условной вязкости. Введ. 01.01.75. – М.:  
Изд-во стандартов, 1974. – 6 с.
7. ГОСТ 25271-93. Пластмассы, смолы жидкие, эмуль-  
сии или дисперсии. Определение вязкости по Брукфиль-  
ду. – Взамен ГОСТ 25271-82. Введ. 01.01.95. – М.: Изд-во  
стандартов, 1994. – 11 с.
8. Ливши, М. Л., Пишляковский Б.И. Лакокрасочные  
материалы: Справочное пособие. – М.: Химия, 1982. – 360 с.

Поступила в редакцию 23.04.2013