

УДК 667.62

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 2. ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИЕ И ДЕКОРАТИВНЫЕ СВОЙСТВА

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

В данной работе рассмотрены вопросы модификации алкидных лакокрасочных материалов метиловыми эфирами жирных кислот (МЭЖК) куриного жира. Введение 1,5–2,0% МЭЖК в лакокрасочные материалы на основе пентафталевых пленкообразующих позволяет улучшить показатели блеска, твердости и водостойкости покрытий на их основе.

Благодаря технологичности получения покрытий (отличный розлив, продолжительное открытое время формирования покрытий), а также достаточно высокому комплексу декоративных и эксплуатационных свойств органоразбавляемые лакокрасочные материалы (ЛКМ) на основе алкидных пленкообразующих нашли широкое применение в гражданском строительстве.

Следует отметить, что составы выпускаемых алкидных лакокрасочных материалов давно отработаны. Тем не менее, в условиях постоянно меняющегося рынка сырья, а также при

производстве высоконаполненных алкидных ЛКМ, очень часто возникает потребность в обеспечении необходимого комплекса декоративных и эксплуатационных свойств покрытий, предусмотренных соответствующей нормативной документацией. Наиболее просто достижение необходимых свойств обеспечивается применением модифицирующих добавок, вводимых в ЛКМ на различных стадиях их получения.

Для модификации свойств органоразбавляемых алкидных ЛКМ широко применяют следующие модифицирующие добавки:

– смачивающие и диспергирующие добавки (эфиры жирных кислот, амидоамиды жирных кислот, эфиры талового масла), обеспечивающие смачивание и сокращение процесса диспергирования пигментов при производстве ЛКМ;

– реологические добавки (бентоны, вискогели, модифицированная мочевины, соли высокомолекулярных карбоновых кислот), обеспечивающие оптимальные реологические свойства материалов в условиях средних и высоких скоростей сдвига, улучшают стабильность ЛКМ при хранении;

– пеногасители (полисилоксановые производные), предотвращающие пенообразование при диспергировании и нанесении ЛКМ;

– гидрофобизирующие добавки (моно-, ди-, трихлорсиланы, полидиметилсилоксаны), обеспечивающие повышенную водостойкость лако-красочных покрытий;

– противопленочные добавки (метилэтилкетоны), предотвращающие образование на поверхности ЛКМ пленки при длительном хранении в промышленной таре;

– антикоррозионные добавки (фосфаты, бораты, молибдаты, хроматы цинка и др.) в составе ЛКМ являются эффективными ингибиторами коррозии металла.

На сегодняшний день рынок модифицирующих добавок, за небольшим исключением, формируется за счет их импорта, что приводит к повышению стоимости высококачественных модифицированных ЛКМ (лаков и эмалей) на их основе. В связи с этим, разработка и внедрение добавок отечественного производства является крайне необходимым [1].

Ранее [2] нами была показана возможность частичной замены органических растворителей на высокоочищенные метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) в технологических процессах разбавления алкидсодержащих лаков и эмалей. МЭЖК были синтезированы реакцией перэтерификации триглицерида куриного жира, который является отходом отечественного птицеводства.

Целью данной работы было исследование возможности использования МЭЖК куриного жира в качестве многофункциональной добавки для модификации декоративных и эксплуатационных свойств алкидных ЛКМ.

Экспериментальная часть

МЭЖК куриного жира представляют собой смесь метиловых эфиров насыщенных, мононенасыщенных и полиненасыщенных жирных кислот. Для исследований использовали масло альтернативное БИО-5А ТУ У 24.6-37020843-001:2013 (ООО «Запорожский биотопливный завод»), представляющее собой высокоочищенную смесь МЭЖК куриного жира [2].

Учитывая особенности химического стро-

ения МЭЖК, которые подробно описаны в работе [2], нами было предложено их использование в качестве диспергатора и модификатора свойств высоконаполненной алкидной эмали ПФ-115 голубая, которая благодаря доступности и относительной дешевизне сырья, простоте изготовления, а также хорошим декоративным свойствам широко используется во всех отраслях промышленности.

Модифицирующую добавку (МЭЖК) вводили на стадии диспергирования пигментной пасты вышеуказанной эмали в бисерной мельнице. Состав высоконаполненной эмали ПФ-115 голубая приведен в табл. 1.

Таблица 1
Базовая рецептура высоконаполненной алкидной эмали марки ПФ-115 голубая*

Сырье	Количество, мас.%
Лак ПФ-060, (Аврора)	40,80
Растворитель уайт-спирит, (ЛакХим)	0,50
Сиккатив 2.5.6, (ПолиАрт)	0,80
Бентон (sd-1)	0,15
Пигмент фталоцеаниновый голубой (4153)	0,20
Пигмент TiO ₂ (CR-02)	4,00
Кальцит 5 (Turkcarb)	22,00
Кальцит 2 (Turkcarb)	24,00

Примечание: * – объемная концентрация пигментов составляет 50,2 мас. %.

Степень перетира пигментов лакокрасочного материала определяли с использованием гриндометра [3].

Пленки покрытий лакокрасочного материала для определения декоративных и эксплуатационных свойств получали нанесением эмали на стеклянные пластины размером 60×90 мм с помощью пленочного аппликатора Бейкера, толщина полученного покрытия составляла 25 мкм [4].

Определение показателя блеска лакокрасочного покрытия основывается на определении соотношения количества направленного (зеркального) и рассеянного при отражении от поверхности света с использованием фотоэлектрического блескомера ФБ-5 [5].

Определение твердости лакокрасочного покрытия проводили с использованием маятникового прибора типа М-3 [6].

Стойкость лакокрасочного покрытия к действию воды оценивали посредством помещения образцов покрытия в воду на 24 ч [7].

Обсуждение результатов

Одной из наиболее ответственных стадий получения алкидных ЛКМ является стадия диспергирования пигментов и наполнителей в пленкообразующем. Пигменты для ЛКМ производят первоначально в форме первичных частиц,

которые в ходе хранения, транспортировки или других стадий переработки образуют агломераты и агрегаты. Важнейшей задачей при производстве пигментированных ЛКМ является перевод этих образований в возможно более тонкодисперсную форму и ее стабилизация.

Следует отметить, что достижение максимально тонкодисперсной формы пигментов и наполнителей (с размером частиц до 25–35 мкм) без применения специальных добавок не всегда удается. Их действие, как правило, основано на смачивании частиц пигментной составляющей ЛКМ [1]. При этом достигается необходимый уровень интенсивности цвета, стабилизация цветового фона и уменьшение седиментации частиц пигмента и наполнителей.

Добавки, применяемые на стадии приготовления пигментной пасты, делятся на смачивающие и диспергирующие. Смачивающие добавки ускоряют смачивание пигментных агломератов смолы; диспергирующие добавки улучшают стабилизацию суспензии пигментов в пленкообразующем. При этом очень часто один и тот же продукт может выполнять функции как смачивающей, так и диспергирующей добавки. Химической основой вышеуказанных добавок могут быть:

- эфиры и соли карбоновых кислот;
- производные эфиров жирных кислот и жирных спиртов;
- сложные эфиры фосфатов;
- линейные полиэфиры, модифицированные производными фталоцианина меди, и др. [9].

Учитывая, предлагаемая нами добавка по химическому составу представляет собой смесь метиловых эфиров жирных кислот, и, согласно вышеприведенной классификации, вполне может быть отнесено к классу низкомолекулярных смачивающих и/или диспергирующих добавок, нами была исследована возможность его использования в качестве добавки на стадии приготовления пигментной пасты алкидной эмали ПФ-115 голубая.

На рис. 1 показано влияние концентрации МЭЖК на длительность и степень перетира алкидной эмали ПФ-115 голубая.

Полученные результаты подтверждают возможность использования метиловых эфиров жирных кислот в качестве добавки, позволяющей улучшить процесс диспергирования пигментов фталоцианинового голубого и TiO_2 в алкидном лаке ПФ-060. При этом по диспергирующей способности МЭЖК более эффективны, в сравнении с использованием промышленного диспергатора Innodisper 92, который представляет собой смесь амидоамидов и эфиров жирных кислот и поставляется по импорту (рис. 2).

Достаточно важным было определить оптимальное содержание МЭЖК в алкидном ла-

кокрасочном материале, при котором бы обеспечивалась необходимая скорость формирования пленки покрытия и заданный нормативной документацией комплекс физико-механических свойств.

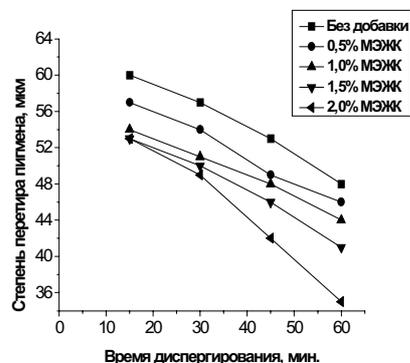


Рис. 1. Оценка диспергирующих свойств МЭЖК в составе алкидной эмали ПФ-115 голубая

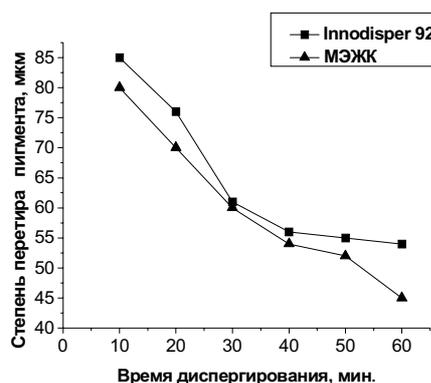


Рис. 2. Сравнительная оценка диспергирующих свойств МЭЖК и промышленного диспергатора Innodisper 92 в составе алкидной эмали ПФ-115 голубая. Содержание диспергатора в эмали 0,5 мас.%

Согласно нормативным документам на алкидные эмали, время полного высыхания пленки покрытия должно составлять не более 24 ч. Установлено, что введение МЭЖК в количестве до 2 мас.% не влияет на процесс высыхания пленки лакокрасочного покрытия (рис. 3).

При содержании в эмали 1,5 мас.% МЭЖК достигается максимальное значение (0,25 усл.ед.) показателя твердости пленки покрытия (рис. 4). В тоже время, с увеличением содержания добавки, наблюдается существенное увеличение показателя блеска пленки покрытия.

Увеличение содержания МЭЖК до 4 мас.% приводит к незначительному снижению показателя твердости до уровня не ниже, чем для не модифицированного лакокрасочного материала.

Повышение твердости пленки покрытия при содержании добавки до 1,5 мас.% можно объяснить возможностью сополимеризации

двойных связей остатков ненасыщенных и полиненасыщенных жирных кислот, присутствующих как в МЭЖК, так и в алкидном пленкообразующем, представляющем собой полиэфир, модифицированный высыхающими или полувсыхающими маслами.

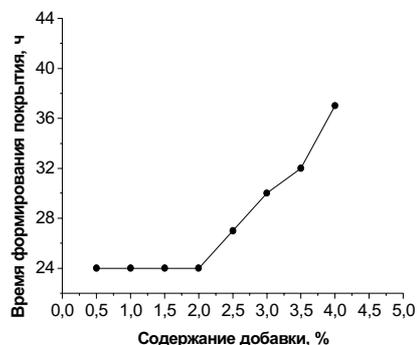


Рис. 3. Зависимость времени полного высыхания пленки покрытия на основе алкидной эмали ПФ-115 голубая от содержания в ней МЭЖК

Анализ полученных результатов показал, что использование добавки концентрацией более 2 мас.% является нежелательным, поскольку снижается способность модифицированной системы к высыханию, а также наблюдается снижение показателя твердости покрытий.

Учитывая то, что исследуемый образец эмали ПФ-115 голубая является высоконаполненным ЛКМ, с объемным содержанием пигмента и наполнителей 50,2 мас.%, актуальным было

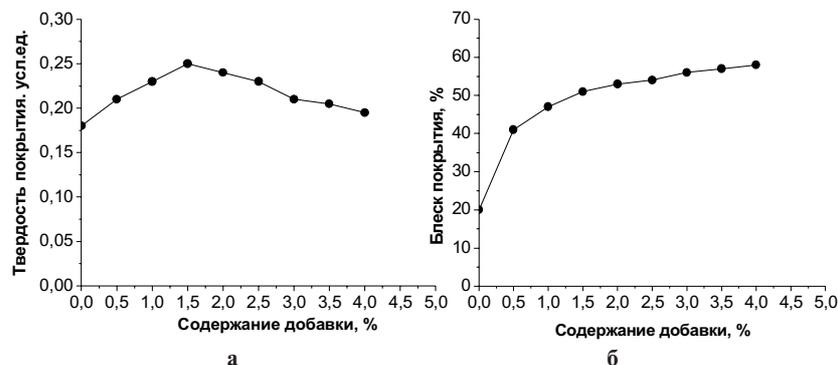


Рис. 4. Изменение показателя твердости (а) и блеска (б) лакокрасочного покрытия на основе эмали ПФ-115 голубая, от содержания МЭЖК

оценить влияние МЭЖК на:

- водостойкость модифицированных пленок покрытия путем их выдержки в воде в течение 24 ч [7];

- стабильность суспензии пигментов и наполнителей в условиях длительного хранения при температуре 60°C на протяжении 14 сут. [8].

Результаты этих исследований, а также сравнительные характеристики модифицированной, содержащей 2 мас.% МЭЖК, и не модифицированной эмали ПФ-115 голубая приведены в табл. 2.

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

- метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК), синтезированные на основе куриного жира, могут быть использованы как смачивающие и диспергирующие добавки при производстве алкидсодержащих ЛКМ;

- применение МЭЖК позволяет сократить время диспергирования пигментов практически в 1,5 раза, а также добиться наилучшего показателя степени перетира пигментов, в сравнении с использованием промышленного диспергатора Innodisperg 92;

- оптимальное содержание МЭЖК в эмали ПФ-115 голубая должно составлять не более 2 мас.%. При этой концентрации достигается повышенная твердость, блеск, а также водостойкость пленок покрытий, в сравнении с немодифицированным ЛКМ;

- МЭЖК обеспечивает седиментационную

Таблица 2

Сравнительная характеристика модифицированной и не модифицированной эмали ПФ-115 голубая

Показатель	ПФ-115 голубая немодифицированная	ПФ-115 голубая, содержащая 2 мас.% МЭЖК
Время диспергирования пигментов до 45 мкм, мин	60	40
Вязкость лакокрасочного материала по ВЗ-4 при 20°C, с	153	132
Время высыхания, ч	24	24
Блеск лакокрасочного покрытия по ФБ-2, %	20	53
Твердость по маятниковому прибору М-3, условные единицы	0,18	0,25
Разрушение пленки покрытия под действием воды на протяжении 24 ч	частичное	отсутствует
Седиментация ЛКМ при искусственном старении	частичная	отсутствует

стабильность лакокрасочных материалов в условиях длительного хранения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кудрявцев Б.Б., Коницев М.А., Смрчек В.А.* Новые функциональные добавки для декоративных ЛКМ / Украинский лакокрасочный журн. — 2007. — № 3. — С.50.

2. *Модификация алкидных лакокрасочных материалов метиловыми эфирами жирных кислот Часть 1. Реологические свойства / Черваков О.В., Суворова Ю.А., Кузьминский В.Ю., Герасименко К.О., Филинская А.А., Масляк Р.Р. //* Вопр. химии и хим. технологии. — 2013. — № 3. — С.43-47.

3. *ГОСТ 6589-74.* Материалы лакокрасочные. Метод определения степени перетира прибором «Клин» (Гриндометром). — Взамен ГОСТ 6589-57. Введ. 01.07.1975. — М.: Изд-во стандартов, 1975. — 6 с.

4. *ГОСТ 8832-76.* Материалы лакокрасочные. Методы получения лакокрасочного покрытия для испытаний. — Вза-

мен ГОСТ 8832-58. Введ. 01.01.1977. — М.: Изд-во стандартов, 1976. — 14 с.

5. *ГОСТ Р 52663-2006.* Материалы лакокрасочные. Метод определения блеска лакокрасочных покрытий, не обладающих металлическим эффектом, под углом 20 град., 60 град. и 85 град. — Введ. 01.01.2008. — М.: Изд-во стандартов, 2007. — 8 с.

6. *ГОСТ 5233-89.* Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости по маятниковому прибору. — Взамен ГОСТ 5233-67. Введ. 01.01.1990. — М.: Изд-во стандартов, 2002. — 7 с.

7. *ГОСТ 9.403-80.* Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей. — Взамен ГОСТ 21826-76. Введ. 01.01.1982. — М.: Изд-во стандартов, 1981. — 7 с.

8. *ГОСТ 27271-87.* Материалы лакокрасочные. Метод контроля срока годности. — Введ. 01.01. 1988. — М.: Изд-во стандартов, 1988. — 4 с.

9. *Husbands M. I.* Colorants for paints. Surface Coat. — G.: ВУК, 2002. — 313 p.

Поступила в редакцию 2.09.2013