

УДК 667.6  
DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.6.1/26>

**Кузьмінський В.Ю.**

Український державний університет науки і технологій

**Варлан К.Є.**

Український державний університет науки і технологій

**Суворова Ю.О.**

Компанія «ВІКО»

**Черваков О.В.**

Український державний університет науки і технологій

**Черваков Д.О.**

Український державний університет науки і технологій

## МОДИФІКАЦІЯ АЛКІДНИХ СМОЛ ЕСТЕРАМИ ПОЛІАСПАРГІНОВИХ КИСЛОТ

У роботі досліджено вплив бутилового естеру поліаспарагінової кислоти (БЕПАК) як модифікатора на фізико-хімічні та експлуатаційні властивості алкідної смоли Serkyd FA27X60. Актуальність дослідження зумовлена необхідністю удосконалення алкідних плівкоутворювачів з метою підвищення їх антикорозійної стійкості, твердості та технологічних характеристик без істотного ускладнення виробництва. БЕПАК, отриманий реакцією приєднання дібутилмалеїнату та діетилентріаміну, характеризується наявністю вторинних аміногруп, здатних до утворення водневих зв'язків з компонентами смоли, що забезпечує його ефективну інтеграцію у полімерну матрицю. Експериментально встановлено, що введення 1–5% БЕПАК не порушує гомогенність системи та не викликає фазового розширення. Збільшення концентрації модифікатора супроводжується зростанням в'язкості, що свідчить про його роль як загусника та регулятора реологічних властивостей. Оптимальна кількість добавки становить 1%, за якої спостерігається підвищення твердості плівки на 6–8%, блиску до 97%, а також формування цільної структури покриття з високим ступенем зшивання (89,7–92%). Покриття з таким вмістом модифікатора демонструє найкращі антикорозійні властивості при випробуванні в 5%-му розчині NaCl, тоді як перевищення концентрації БЕПАК призводить до зниження структурної регулярності плівки та часткового вимивання надлишку модифікатора. Отримані результати свідчать, що БЕПАК може виконувати функції багатофункціональної добавки до алкідних плівкоутворювачів – загусника, регулятора технологічних характеристик та антикорозійного компонента. Визначено перспективність подальшого дослідження механізмів взаємодії БЕПАК з алкідною смолою для оптимізації рецептури лакофарбових матеріалів нового покоління з підвищеним рівнем експлуатаційних властивостей.

**Ключові слова:** антикорозійний захист, бутіловий естер поліаспарагінової кислоти (БЕПАК), регулятор реологічних властивостей, алкідна смола Serkyd FA27X60, регулятор технологічних властивостей, оптимальна концентрація, відносна твердість, час формування покриття.

**Постановка проблеми.** З розвитком хімічної промисловості спостерігається розширення асортименту модифікуючих добавок для плівкоутворювачів, зокрема на основі алкідних смол, найбільш поширених для отримання декоративних і захисних покриттів різноманітного призначення. Одним з основних вирішуваних при цьому

завдань є підвищення рівня експлуатаційних властивостей покриттів: фізико-механічних, антикорозійних тощо.

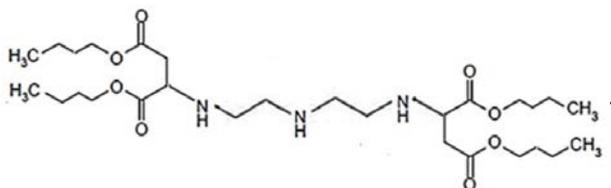
**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Проводяться інтенсивні дослідження, спрямовані на використання нетрадиційної, у тому числі олійної сировини та олеохімічних похідних для синтезу

алкідних плівкоутворювачів [1]. На ринку лакофарбових матеріалів з'явилась низка поліуретаналкідних плівкоутворювачів, що отримують модифікацію алкідних смол ізоціанатами в процесі їх синтезу [2-5], та які мають достатньо високий рівень фізико-механічних властивостей. Також мають місце спроби модифікації алкідних смол доступними низьковартісними продуктами, зокрема нафтополімерними смолами [6], для здешевлення плівкоутворювача для отримання покриттів із задовільним рівнем експлуатаційних властивостей.

**Постановка завдання.** Метою даної роботи було визначення перспективності застосування БЕПАК – продукту взаємодії дібутилмалеїнату (ДБМ) з діетилентріаміном (ДЕТА) як модифікатора властивостей алкідного лаку Serkyd FA27X60, а також визначення комплексу фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей покриттів на основі модифікованого лаку.

Якісні показники лаку Serkyd FA27X60 наведено в табл. 1.

**Виклад основного матеріалу.** Естери поліаспарагінових кислот зазвичай синтезують реакцією приєднання Міхаеля за участю відповідного алкілового естеру малеїнової кислоти та первинних амінів [7]. Синтезований в роботі БЕПАК має таку структурну формулу:



Його було отримано за мольного співвідношення ДБМ : ДЕТА 2,1 : 1 та умов, наведе-

них в [8]. В FT-IR-спектрі отриманого продукту (рис. 1) є характерні смуги поглинання,  $\text{cm}^{-1}$ : 2959 ( $-\text{CH}_3$  ( $-\text{CH}_2-$ )); 2874, 1469 ( $-\text{CH}_2-$ ); 1369 ( $\text{C}-\text{N}$ ); 1154 ( $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ); 1045 ( $-\text{O}-\text{C}-\text{C}-$ ); 774 ( $\text{N}-\text{H}$ ).

БЕПАК – в'язка прозора світло-жовта рідина, добре сумісна з алкідними смолами. Наявність в структурі вторинних аміногруп вказує на можливість використання його у складі алкідних смол як структуруючого компонента (за рахунок утворення водневих зв'язків з алкідами та наповнювачами), а також як антикорозійної добавки.

Дослідні зразки готували додаванням до алкідної смоли марки Serkyd FA27X60 продукту БЕПАК у кількості 1%, 3% та 5%. Суміщення проводили при температурі  $20^\circ\text{C}$  та неперервному перемішуванні. Смоли суміщалися легко, утворюючи однорідні прозорі системи без осаду або піни. При зберіганні протягом 6 місяців не відбувалося розшаровування, помутніння, або утворення осаду. До лаку Serkyd FA27X60 та його модифікованих складів додавали сикатив у кількості до 1% від загальної маси смоли. Приготовані таким чином композиції наносили напиленням. Товщина сухих покриттів, яку визначали згідно ISO 2808, складала 60 мкм.

Час висихання лакового покриття, блиск і твердість сформованих плівок визначали на склі для фотографічних платівок розміром  $90 \times 120 \times 2$  мм. Вимірювання блиску покриттів виконували відповідно до ISO 2813 під кутом  $60^\circ$  за допомогою глосметру марки YG60S. Твердість покриття визначали згідно стандарту ISO 1522 (ДСТУ ISO 1522:2015) за температури  $20^\circ\text{C}$  за допомогою маятника Кенінга.

Стійкість покриттів до статичного впливу 5%-го водного розчину хлориду натрію випробували

Таблиця 1

Якісні показники алкідної смоли марки Serkyd FA27X60 (Туреччина)

№ з/п	Найменування показника	Вимоги у відповідності до технічних характеристик	Фактичні показники
1	Колір за йодометричною шкалою, $\text{mg I}_2/100 \text{ cm}^3$ , не більш	5	5
2	Зовнішній вигляд	Прозорий, допускається незначна опалесценція	Прозорий
3	Чистота лаку	Допускається наявність одиничних механічних включень не більш 10 од.	Відповідає
4	Умовна в'язкість при температурі $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ по візкозиметру ВЗ-246 з діаметром сопла 6 мм, с	100-200	140
5	Масова доля нелетких речовин, мас. %	57-62	60,5
6	Кислотне число, $\text{mg KOH/g}$ , не більш	12	12
7	Твердість плівки лаку покриття за маятниковим приладом типу ТМЛ (маятник А), ум.од., не менш: – через 24 год	0,15	0,17
9	Час висихання при температурі $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ до ступеня 3, ч, не більш	6	1,5
10	Еластичність плівки покриття на згін, мм, не більш	1	1

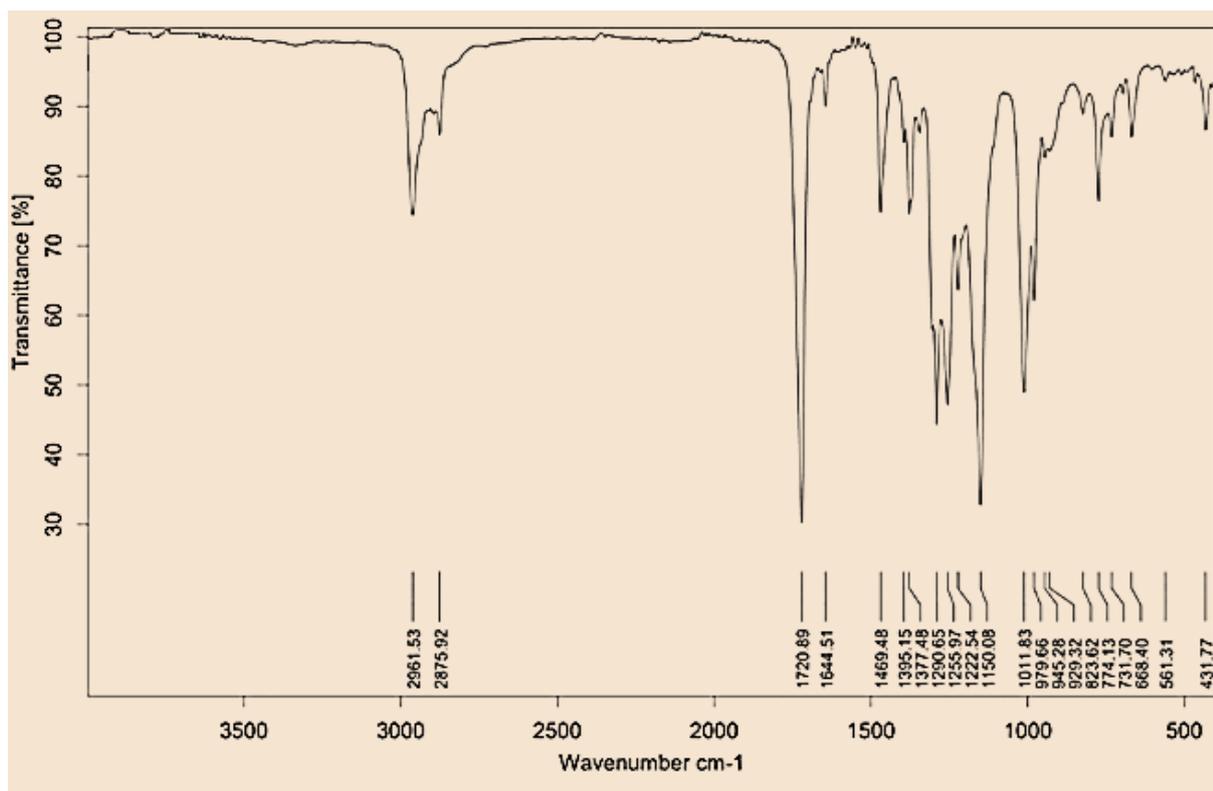


Рис. 1. FT-IR спектр продукту реакції ДБМ і ДЕТА

на пластинках з листової холоднокатаної сталі 08КП з розмірами (150×150×2) мм. Адгезію лакових покриттів до сталі визначали на пластинах з листової холоднокатаної сталі 08КП з розмірами (90×120) мм і товщиною 0,8-1,0 мм. Металеві пластини перед нанесенням лакових покриттів зачищали шліфувальною шкуркою, витримували в хлоридній кислоті, знежирювали і підсушували в ексікаторі.

Еластичність покриття визначали на пластинках прямокутної форми з алюмінієвих листів або алюмінієвих стрічок довжиною 100-150 мм, шириною 20-50 мм і товщиною 0,25-0,32 мм.

Реологічні властивості дослідних складів визначали згідно ISO 3219 (ASTM D2196) за температури 20°C з використанням віскозиметра Брукфільда MYR V1-062 виробництва ОНАУС.

Час формування покриття визначали згідно ISO 9117-3 (ДСТУ ISO 9117-3:2009) методом «відбитого пальця» (touch dry test).

Еластичність покриття вимірювали за ISO 1519 методом згину на циліндрі, та за ISO 6860 методом кінцевого згину.

Визначення гель-фракції сухого покриття проводили згідно ASTM D2765.

Корозійну стійкість дослідних покриттів оцінювали методом нейтрального сольового туману за

ISO 9227. Перед випробуванням стійкості до статичного впливу 5%-го водного розчину хлориду натрію пластини з нанесеним покриттям кондиціонували протягом двох тижнів за стандартних умов згідно з ISO 3270: (23 ± 2)°C та відносної вологості (60 ± 5)%. За цим пластини з покриттями занурювали у модельне середовище, залишаючи край нанесеного покриття на відстані 10 мм вище дзеркала рідини. Зразки із середовищем поміщали на 21 добу в кліматичну камеру із встановленими температурою 28°C та відотною вологістю (60 ± 5)%.

Реологічні дослідження зразків смоли Serkyd FA27X60, модифікованої БЕПАК, виявили збільшення її в'язкості із збільшенням кількості доданого БЕПАК (рис. 2).

На підставі наведеної на рис. 2 залежності можна зробити висновок, що БЕПАК в дослідних композиціях проявляє властивості загусника або структуруючої добавки. При цьому ефект збільшення в'язкості має суттєвий прояв вже при додаванні 1-3% модифікатора. Враховуючи особливості структури БЕПАК, можна припустити, що ефект загущення є результатом утворення водневих зв'язків за участю вторинних аміногруп модифікатора і карбонільних та естерних груп алкідної смоли.

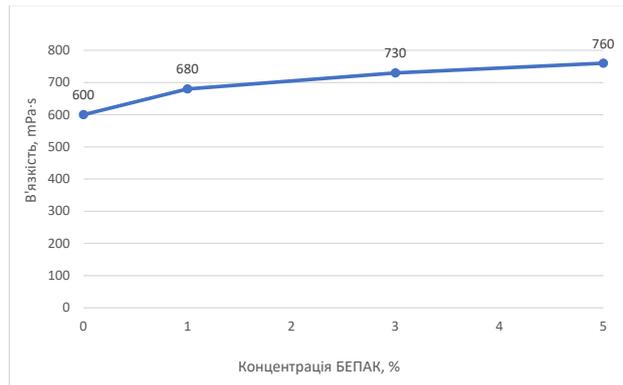


Рис. 2. Залежність в'язкості алкідної смоли Serkyd FA27X від концентрації доданого БЕПАК за температури 21,4°C

Реограми дослідних зразків (рис. 3) вказують на те, що вихідна алкідна смола Serkyd FA27X та її модифіковані БЕПАК варіанти є типовими псевдопластичними рідинами, в яких опір плинущу змінюється симбатно до зміни вмісту БЕПАК в алкідній смолі. Отримані закономірності дозволяють розглядати добавки типу БЕПАК як потенційні регулятори технологічних властивостей алкідних лакофарбових систем.

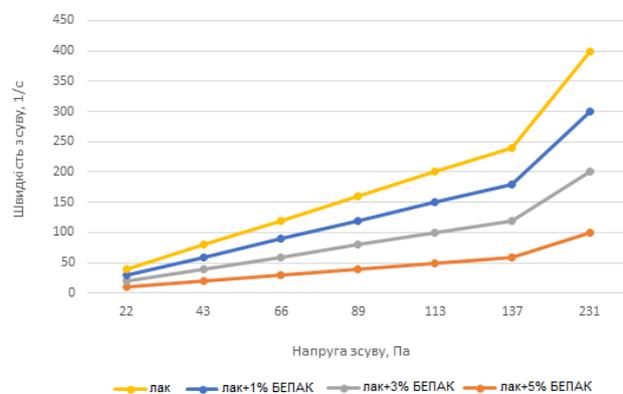


Рис. 3. Реограми алкідної смоли Serkyd FA27X60 з різним вмістом БЕПАК при температурі 21,4°C

Дослідження впливу БЕПАК на швидкість формування та властивості лакових покриттів на основі алкідної смоли Serkyd FA27X60 виявили наступне. Додавання БЕПАК до алкідної смоли Serkyd FA27X60 призводить до збільшення часу формування плівки покриття (рис. 4). Критичним є введення до 5% БЕПАК: за цієї концентрації час формування покриття при кімнатній температурі становить 26 годин.

Залежність твердості лакових покриттів від вмісту модифікатора для різних термінів формування (витримки до випробування) наведено на рис. 5.



Рис. 4. Залежність часу формування покриття на основі алкідної смоли Serkyd FA27X60 від вмісту БЕПАК

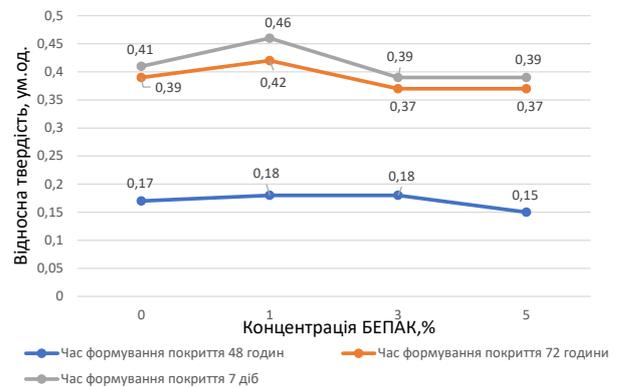
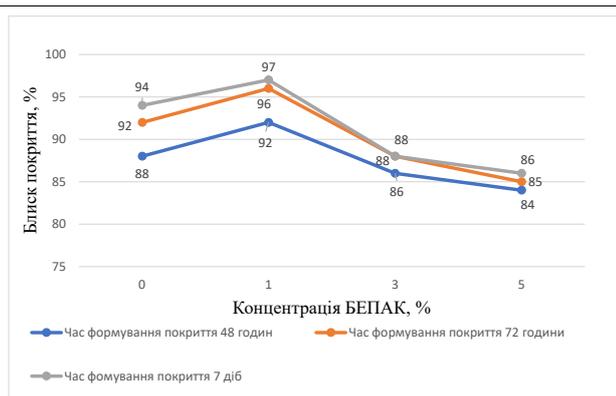


Рис. 5. Залежність твердості лакових покриттів на основі алкідної смоли Serkyd FA27X60 від вмісту БЕПАК і часу витримки до випробування

Залежності, наведені на рис. 4 та рис. 5 показують, що оптимальний вміст БЕПАК в алкідній смолі дорівнює 1%. Такий міст модифікатора за несуттєвого збільшення часу формування (до 17 годин) сприяє помітному збільшенню твердості покриттів через 48 та 72 годин (відповідно на 6% та 8%) порівняно із немодифікованою алкідною смолою. Разом з тим, за цього вмісту БЕПАК досягається максимальне значення показника блиску – 97% через 7 діб кондиціонування зразка при кімнатній температурі (рис. 6). Слід також зазначити, що додавання БЕПАК не впливає на еластичність покриттів, яка для вихідної смоли Serkyd FA27X60 та її модифікованих складів має однакове значення 1 мм (табл. 2).

Порівняльні характеристики немодифікованої алкідної смоли Serkyd FA27X60 та модифікованої БЕПАК наведено в табл. 2.

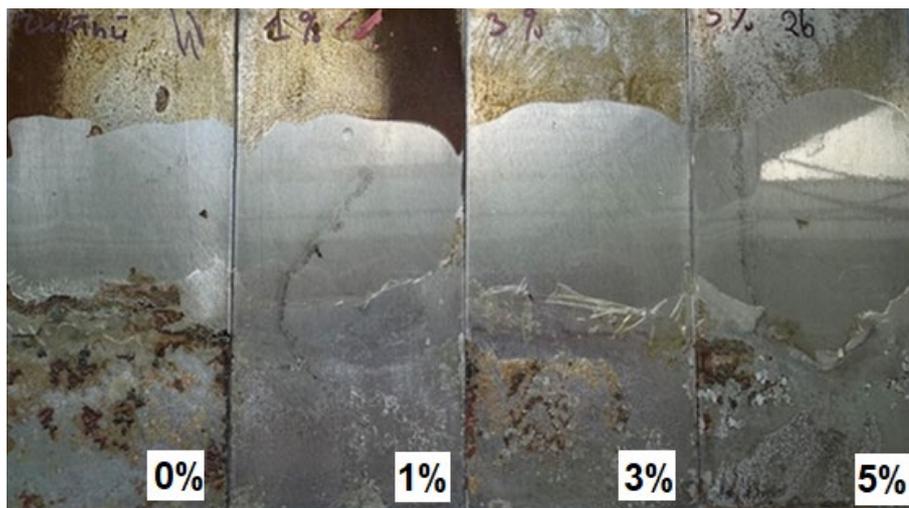
Аналіз отриманих результатів свідчить, що склад на основі алкідної смоли Serkyd FA27X60 з модифікатором БЕПАК за всіма розглянутими показниками практично не поступається або перевищує склад без модифікатора. Введення модифі-



**Рис. 6. Залежність показника блиску лакових покриттів на основі Serkyd FA27X60 від вмісту БЕПАК та часу витримки покриття до випробування**

катора амінного типу сприяє збільшенню вмісту гель-фракції сформованих покриттів. При цьому за вмісту БЕПАК 1% лакове покриття проявляє антикорозійні властивості в умовах дії 5%-го водного розчину хлориду натрію (рис. 7).

По зображеннях зразків після випробування видно, що під шаром покриття з 1% БЕПАК, порівняно з іншими покриттями, майже відсутні сліди точкової корозії, пухирці та відшарування на ділянках, що перебували над і під дзеркалом розчину. Такий ефект можна пояснити тим, що 1% БЕПАК є оптимальним для максимально повного задіяння активних центрів алкідної смоли і модифікатора в процесі формування щільної та упорядкованої структури плівки, яка ефективно перешкоджає проникненню молекул соляного розчину в покриття. Вірогідно в процесі формування покриття БЕПАК приймає участь в реакції зшивання алкідного плівкоутворювача. Збільшення вмісту модифікатора в алкідній смолі погіршує щільність і регулярність структури, а надлишок БЕПАК, не задіяного в цьому процесі, можливо, частково вимивається при контакті з водним середовищем. Це збільшує проникність покриття для корозійного середовища, що призводить до зниження антикорозійних властивостей покриттів з 3% та 5% модифікатора. На користь



**Рис. 7. Зовнішній вигляд металевих пластинок з лаковим покриттям на основі алкідної смоли Serkyd FA27X60 з різним вмістом БЕПАК, після витримання у 5% розчині NaCl протягом 21 доби**

Таблиця 2

**Декоративні та фізико-хімічні властивості досліджених покриттів**

№	Найменування показника	Лак без модифікатора	Модифікований лак, що містить БЕПАК			
			1%	3%	5%	
1	Блиск, %, через 72 години	92	96	88	85	
2	Відносна твердість, у. о., через 72 години	0,39	0,42	0,37	0,37	
3	Еластичність (вигин), мм	1	1	1	1	
4	Час формування покриття до ступеня 3, год	14	17	20	26	
5	Вміст гель-фракції, %	в ксилолі	88,0	92,0	90,0	86,0
		бутилацетаті	87,0	91,3	89,2	85,4
		ацетоні	84,3	89,7	87,5	84,3

такого припущення свідчать результати випробувань покриттів на вміст гель-фракції, який є вищим саме для зразка з 1% БЕПАК.

Але визначення механізмів взаємодії БЕПАК із алкідною смолою, антикорозійної дії БЕПАК у складі алкідних плівкоутворювачів та залежності її і від його концентрації тощо потребує додаткових досліджень із залученням сучасних методів.

**Висновки.** Результати проведених досліджень показали, що бутиловий естер поліаспаргінової

кислоти у складі алкідних плівкоутворювачів проявляє себе як модифікатор багатоцільового призначення: загусник, регулятор реологічних властивостей та антикорозійна добавка. Оптимальний вміст БЕПАК у складі алкідної смоли Serkyd FA27X60 складає 1%, який забезпечує отримання покриттів з високим показником відносної твердості – 0,46 у. о., блиском 97%. При такій концентрації формуються покриття зі ступенем зшивання 89,7-92% і хорошою захисною властивістю в умовах дії 5%-го водного розчину NaCl.

#### Список літератури:

1. Chervakov O. V., Chervakov D. O., Sukhyi K. M., Kuzminskiy V. Yu., Varlan K. Ye., Belyanovskaya E. A., Levchenko Ye. P., Yurchik M. S. Oleochemical products in synthesis technologies of eco-friendly polymers. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2024. Vol. 32. No. 4. P. 969–992. DOI: 10.15421/jchemtech.v32i4.309194.
2. Linga J. S., Mohammed I. A., Ghazali A., Khairuddean M. Novel poly(alkyd-urethane)s from vegetable oils : Synthesis and properties. *Industrial Crops and Products*. 2014. Vol. 52. P. 74–84. DOI: 10.1016/j.indcrop.2013.10.002.
3. Polyurethane-modified alkyd : US Patent / Harris R. R., Pollack W. J. № 4116902 ; опубл. 23.09.1978, Бюл. № 27.
4. Villada Y., Inciarte H., Gomez C., Cardona S., Orozco L. M., Estenoz D., Rios L. Alkyd-urethane resins based on castor oil : Synthesis, characterization and coating properties. *Progress in Organic Coatings*. 2023. Vol. 180. Art. No. 107556. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.107556.
5. Civan Çavuşoğlu F., Acar I. Urethane-modified alkyd resin-based paint production: determination of paint properties. *Konya Journal of Engineering Sciences*. 2025. Vol. 13. No. 1. P. 307–320. DOI: 10.36306/konjes.1586565.
6. Бондарева Є. О., Пушкарьов Ю. М., Куншенко Б. В. Вивчення впливу нафтополімерної смоли на властивості алкідних покриттів. *Труди Одеського політехнічного університету*. 2008. Вип. 30. Ч. 2. С. 234–237.
7. Yang X., Deng Y., Li P., Guo K., Zhao Q. Ester exchange modification for surface-drying time control and property enhancement of polyaspartate ester-based polyurea. *Coatings*. 2025. Vol. 15. Art. No. 244. DOI: 10.3390/coatings15020244.
8. Liu X., Zheng T. The synthesis of a polyaspartic acid ester and development of the coatings. *Advanced Materials Research*. 2014. Vols 875–877. P. 165–170. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.875-877.165.

#### **Kuzminskiy V.Yu., Varlan K.Ye., Suvorova Yu.O., Chervakov O.V., Chervakov D.O. MODIFICATION OF ALKYD RESINS WITH POLYASPARAGINIC ACID ESTERS**

*This study investigates the effect of polyaspartic acid butyl ester (BEPAK) as a modifier on the physicochemical and performance properties of the alkyd resin Serkyd FA27X60. The research relevance lies in improving alkyd film-forming materials to enhance their corrosion resistance, hardness, and processing behavior without significantly complicating production technology. BEPAK, synthesized via the Michael addition of dibutyl maleate and diethylenetriamine, contains secondary amino groups capable of forming hydrogen bonds with resin components, enabling efficient integration into the polymer matrix. Experimental results show that adding 1–5% BEPAK does not disturb system homogeneity or cause phase separation. Increasing BEPAK content leads to higher viscosity, confirming its function as a thickener and rheology regulator. The optimal modifier concentration was determined to be 1%, resulting in increased coating hardness by 6–8%, gloss up to 97%, and formation of a dense, highly crosslinked film structure (89.7–92%). Coatings with 1% BEPAK demonstrated superior corrosion resistance when exposed to a 5% NaCl aqueous solution, whereas higher modifier contents reduced structural regularity and led to partial leaching of unbound BEPAK. The results indicate that BEPAK acts as a multifunctional additive in alkyd systems—serving as a thickener, processability regulator, and anticorrosive component. Further research is recommended to clarify the mechanisms of BEPAK–alkyd resin interaction and optimize formulations for next-generation coating materials with improved operational performance.*

**Key words:** corrosion protection, polyaspartic acid butyl ester (BEPAK), rheology modifier, Serkyd FA27X60 alkyd resin, processing modifier, optimum concentration, relative hardness, coating formation time.

Дата надходження статті: 11.10.2025

Дата прийняття статті: 07.11.2025

Опубліковано: 30.12.2025