

УДК 667.635.5

М. В. Журавлева, аспирант (БГТУ);**Э. Т. Кретько**, доктор технических наук, профессор (БГТУ)**СИНТЕЗ АЛКИДНОГО ОЛИГОМЕРА
НА ОСНОВЕ АНГИДРИДА БИЦИКЛО[2,2,2]ОКТ-5-ЕН-2,3-ДИКАРБОНОВОЙ
КИСЛОТЫ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛАКОВЫХ ПОКРЫТИЙ**

В статье представлены результаты исследований по синтезу модифицированной маслами алкидной смолы с использованием в качестве ацилирующего реагента в процессе поликонденсации с многоатомными спиртами ангидрида бицикло[2,2,2]окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты, по получению лаковых покрытий и изучению их эксплуатационных характеристик. Установлено, что химическая модификация алкидной смолы путем замены фталевого ангидрида на ангидрид бициклической дикарбоновой кислоты позволяет увеличить твердость, прочность, адгезию покрытий, формируемых на стальных субстратах.

In work it is present the results of studies on the synthesis of modified oil alkyd resin, using as a reagent in the acid anhydride polycondensation of bicycle[2,2,2]oct-5-en-2,3-dicarboxylic acid, obtaining lacquer coatings, and the study of their operational properties. Found that the chemical modification alkyd resin by replacing the anhydride of phthalic anhydride in the bicyclic structure allows increase in hardness, toughness, adhesion of coatings formed on steel substrates.

Введение. Для улучшения физико-механических свойств покрытий на основе алкидных олигомеров широко используется метод их химической модификации, осуществляемый различными путями [1]. Одним из них является варьирование химического строения ацилирующей составляющей сложноэфирной молекулы олигомера [2]. Это достигается частичной или полной заменой используемого для синтеза алкидной смолы фталевого ангидрида на другие аналоги.

Полная или частичная замена фталевого ангидрида при синтезе сложных полиэфиров, модифицированных маслами, другими производными дикарбоновых кислот всегда приводит к изменению физико-механических характеристик формируемых покрытий. Так, использование пленкообразующих соединений снижает горючесть пленкообразующих олигомеров, использование эндикового ангидрида приводит к повышению адгезии защитного слоя [3]. Часто алкидные олигомеры используются в качестве модификаторов других пленкообразователей, таких как меламино-, карбамидо- и фенолоформальдегидные смолы, эпоксидные олигомеры, полиуретаны и другие. В таких системах пленкообразующих также существенную роль играет химическое строение олигомера-модификатора. Следует отметить, что алкидную смолу с использованием в качестве кислотного компонента АБОК можно применять для получения модифицированной меламиноалкидной смолы. При модификации меламиноформальдегидных олигомеров (МФО) алкидными смолами путем их смешения образуются хорошо совмещаемые композиции, в которых при формировании покрытий горячего отверждения протекает совокупность химических реакций, таких как гомоконденсация меламиноформальдегидных олигомеров, их гете-

роконденсация с алкидными смолами (АС) по концевым аминогруппам МФО с карбоксильными группами (АС), гидроксильных и карбоксильных концевых групп сложного полиэфира, концевых гидроксиметиловых и гидроксильных групп МФО и АС [1].

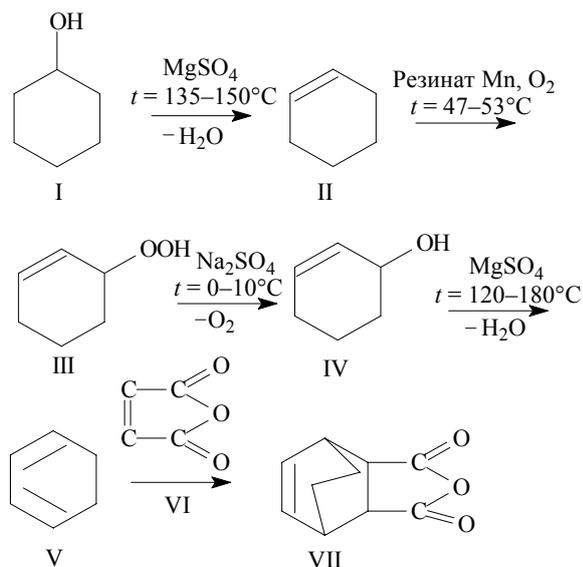
Известно, что степень гомоконденсации МФО определяется реакционной способностью его функциональных групп ($-NH_2$, $-CH_2OH$) и обусловлена типом смолы, присутствием катализаторов, температурой, природой используемых растворителей. Процесс самоотверждения МФО позволяет увеличить твердость покрытий, их устойчивость к действию растворителей, но приводит к снижению ударной прочности и адгезии [1].

Гетерополиконденсация (взаимоотверждение макромолекул олигомеров) обеспечивает получение эластичных, химически- и атмосферостойких покрытий [1, 3]. Таким образом, для получения покрытий с заданным комплексом эксплуатационных свойств композиции пленкообразующих веществ должны быть высоко реакционноспособными. Это обеспечивается достаточно большим содержанием в системе полимеров амино-, гидроксиметиловых, гидроксильных, карбоксильных групп и высокой непредельностью кислотных остатков растительных масел, особенно наличием в них сопряженных двойных связей. Включение в систему бициклического ангидрида циклогексановой структуры с кратной связью позволит увеличить адгезию формируемого покрытия к субстратам различной природы.

В данной статье представлены результаты исследований по синтезу двухстадийным моноглициридным способом модифицированной маслами алкидной смолы с использованием в

качестве ацилирующего средства в процессе поликонденсации ангидрида бицикло[2,2,2]-окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (АБОК) с многоосновными спиртами, получению лаковых покрытий и изучению их эксплуатационных характеристик.

Основная часть. Получение ангидрида бицикло[2,2,2]окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты осуществляли пятистадийным синтезом, используя в качестве исходного сырья промышленно-производимый циклогексанол (I) по следующей схеме:



Циклогексен (II) с температурой кипения 82–83°C, плотностью 0,811–0,814 г/см³, $n_D^{20} = 1,4450–1,4470$ получали дегидратацией промышленно-производимого циклогексанола при 135–150°C в присутствии свежепрокаленного сульфата магния. Для этого использовали реактор с обратным холодильником. Выход циклогексена составлял 60%.

Гидропероксид циклогексена получали путем окисления циклогексена следующим образом: в реактор окисления, снабженный мешалкой, обратным холодильником и устройством для ввода кислорода, вводили 1500 мл очищенного циклогексена (II), 3 г резината марганца в качестве катализатора окисления и пропускали через раствор кислород. Окисление проводили при 47–53°C до накопления в смеси ≈40 мас. % гидропероксида циклогексена (III).

Резинат марганца, который использовали в качестве катализатора процесса окисления циклогексена, получали путем взаимодействия щелочного раствора смоляных кислот, содержащихся в канифоли, с раствором хлористого марганца. Навеску канифоли массой 10 г растворяли в 140 мл 1%-ного едкого натра. Полученный раствор смешивали с 42 мл 50%-ного раствора хлористого марганца. Выпадающий

аморфный осадок отмывали от щелочи до нейтральной реакции. Осадок отделяли, высушивали вначале на воздухе при 20°C, а затем при температуре 50–60°C.

Циклогекс-2-ен-1-ол (IV) получали из гидропероксида циклогексена (III) в реакторе, снабженном мешалкой и капельной воронкой. В реактор вводили 126 г кристаллогидрата сульфата натрия и 1230 мл дистиллированной воды (для получения насыщенного раствора) и медленно по каплям при интенсивном перемешивании прибавляли 750 мл окисленной реакционной массы, содержащей 40% гидропероксида циклогексена (III). Температуру реакционной среды поддерживали в интервале 0–10°C. По окончании процесса (отсутствие реакции на гидропероксид) реакционную массу помещали в делительную воронку для отделения углеводородного слоя от водного. Углеводородный слой сушили прокаленным сульфатом магния, затем перегоняли под вакуумом при остаточном давлении 2 мм рт. ст. Циклогекс-2-ен-1-ол отгоняли при 48–50°C.

Для синтеза циклогекса-1,3-диена (V) проводили реакцию дегидратации циклогекс-2-ен-1-ола. В реактор с обратным холодильником вводили 98 г циклогекс-2-ен-1-ола, $n_D^{20} = 1,4828$, 120 г свежепрокаленного сернокислого магния и нагревали на масляной бане при температуре 120–180°C. После перегонки осушенного сульфатом магния продукта выделяли 60 г (73%) циклогекса-1,3-диена с температурой кипения 78,5–79,5°C, $n_D^{20} = 1,4746–1,4755$, плотностью 0,8435–0,8440 г/см³.

Конденсацию циклогекса-1,3-диена (V) с малеиновым ангидридом (VI) осуществляли следующим образом: в реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой, вводили 61,2 г малеинового ангидрида, растворенного в 300 мл свежеперегнанного бензола. Затем медленно, по каплям прибавляли из капельной воронки циклогексадиен (60 мл). Температуру реакционной среды поддерживали при 39–41°C. После окончания синтеза раствор охлаждали, образовавшиеся кристаллы ангидрида бицикло[2,2,2]окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (VII) отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси бензол : петролейный эфир (1 : 1) и получали 60 г (58%) АБОК с температурой плавления 147–149°C.

Для синтеза алкидной смолы использовали в качестве спиртовых компонентов глицерин и пентаэритрит, а в качестве модифицирующих масел – льняное и подсолнечное.

Условия синтеза алкидной смолы варьировались по температуре стадий процесса, их продолжительности, присутствию или отсутствию катализаторов и контролировались на стадии

переэтерификации по растворимости в этиловом спирте, а на стадии конденсации по кислотному числу, обеспечивающему растворимость синтезируемого олигомера (линейная структура).

Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение синтезируемого алкидного олигомера на основе АБОК зависит, также как и для алкидов на основе фталевого ангидрида, от метода и условий синтеза.

Как правило, при глицеридном методе синтез алкидных смол, независимо от строения кислотного и спиртового компонента (глицерина или пентаэритрита), модифицирующего масла (льняного или подсолнечного), проводятся в две стадии. Первая стадия – переэтерификация (алкоголиз растительных масел) – заключается во взаимодействии полиола (глицерина или пентаэритрита) с растительным маслом, включая следующие превращения (схема алкоголиза масла глицерином, см. ниже).

Варьируя параметры проведения стадии переэтерификации (температура, продолжительность, присутствие катализатора), можно регулировать степень алкоголиза по содержанию гидроксильных групп в отбираемых пробах олигомера, экспериментально определяя гидроксильные числа, молекулярную массу (по вязкости олигомера), и оценивать молекулярно-массовое распределение [1].

Стадию переэтерификации в данной работе проводили в условиях, приближенных к производству, при температуре $(245 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 0,5–2 ч и с применением в качестве катализатора PbO_2 в инертной среде (в токе азота).

Контроль за ходом процесса алкоголиза осуществляли по общепринятой методике по растворимости пробы этерификата в этиловом спирте. Проверку растворимости реакционной смеси начинали осуществлять спустя 15–20 мин после достижения температуры в реакционной среде 240°C . Окончание стадии процесса переэтерификации определяли по достижению полной растворимости пробы реакционной массы в этиловом спирте при соотношении реакцион-

ной массы и этилового спирта не менее 1 : 10 при $18\text{--}20^\circ\text{C}$. Полная растворимость пробы в этаноле является свидетельством окончания процесса переэтерификации. В условиях проведения данных исследований расслоение системы масло : глицерин наблюдалось в течение 25–55 мин в зависимости от температуры проведения переэтерификации и интенсивности перемешивания реакционной смеси. Во время визуального наблюдения за протеканием стадии алкоголиза льняного или подсолнечного масла глицерином установлено, что по истечении указанного времени в анализируемой системе вначале происходит кратковременное помутнение среды в течение 1–2 мин с последующим полным взаимным растворением компонентов смеси в этаноле.

Однако при этом в системе содержатся не только моно-, ди-, триглицериды, но и свободный глицерин [1].

В этой связи вторая стадия синтеза алкидной смолы после добавления в реакционную среду расчетного количества ангидрида бицикло[2,2,2]окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты происходит в системе сложного состава, что обуславливает получение сложноэфирных олигомеров с широким молекулярно-массовым распределением. Как показано ранее [1], количественное образование олигомера с более высокой молекулярной массой достигается в реакционной смеси, получаемой из переэтерификата с наибольшим содержанием α -гидроксиметильных групп.

На рисунке (с. 47) приведены результаты исследования процесса поликонденсации переэтерификата льняного масла глицерином с АБОК до $\text{KЧ} = 20$ мг $\text{NaOH}/\text{г}$ в зависимости от времени выдержки переэтерификата при температуре алкоголиза масла.

Экспериментально установлено, что выдержка реакционной смеси переэтерификата свыше 25 мин может привести к гелеобразованию даже при более высоких кислотных числах алкидной смолы.

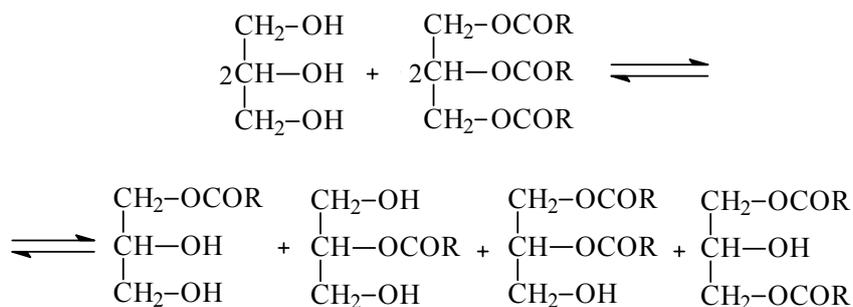
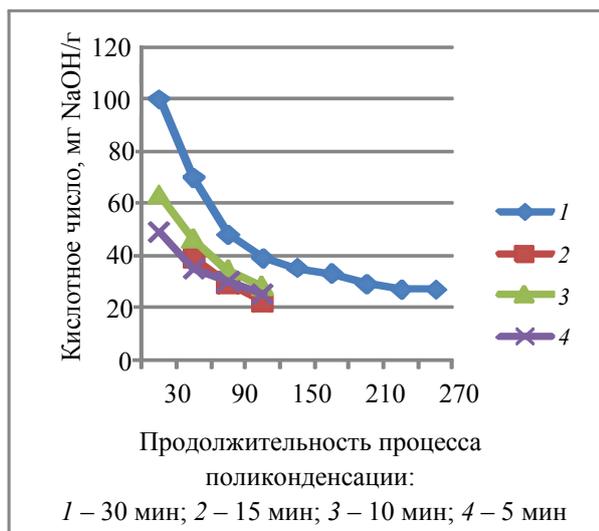


Схема алкоголиза масла глицерином:

R – остатки с нормальной цепью ненасыщенных и насыщенных жирных кислот



Влияние времени выдержки продуктов реакции перестерификации льняного масла глицерином на изменение кислотного числа и продолжительности второй стадии синтеза алкидного олигомера на основе АБОК до кислотного числа 20 мг NaOH/г

Лаковые покрытия наносили аппликатором из растворов. Отверждение проводили в термощкафу. После отверждения толщина покрытий составляла 20–30 мкм.

Твердость покрытий определяли в соответствии с ГОСТ 5233, эластичность при изгибе – по ГОСТ 6806, адгезию – по ГОСТ 15140, прочность при ударе – по ГОСТ 4765. Кислотное число синтезируемых алкидных олигомеров определяли по методике [4].

В табл. 1 приведен состав и свойства лаковых покрытий. Как видно из табл. 1, твердость лаковых покрытий в зависимости от типа спиртового компонента, степени жирности алкидной смолы на основе ангидрида бицикло[2,2,2]окт-5-ен-2,3 дикарбоновой кислоты составляет 0,21–0,30 отн. ед., что во всех случаях превышает значение данной характеристики для алкидной

смолы на основе фталевого ангидрида, глицерина и льняного масла со степенью жирности 30%. Адгезия для всех образцов алкидных смол на основе АБОК выше по сравнению с образцом 6, в котором кислотный компонент – фталевый ангидрид. Влагостойкость алкидной смолы на основе АБОК составляет 200 ч при 20°C и до 10 ч при 60°C, в то время как этот показатель для глифталевой смолы равен 150 и 3 ч соответственно.

Опыты по термостарению лаковых покрытий при 180°C в воздушной атмосфере в течение 60 ч показали, что в указанных условиях видимых изменений всех покрытий не наблюдается. Прочность при ударе для всех образцов – не менее 80 см при массе груза 1 кг; прочность при изгибе – 1 мм; теплостойкость при 150°C составляет 18 ч.

Светостойкость лаковых покрытий определяли по изменению внешнего вида и показателей твердости и эластичности покрытий до и после УФ-облучения.

Стальные пластинки с нанесенным и высушенным покрытием облучали в камере ртутно-кварцевой лампой ПРК-2 на расстоянии 30 см при температуре 30°C в течение 120 ч.

Состав алкидных смол и физико-механические показатели лаковых покрытий до и после УФ-облучения приведены в табл. 2. Прочность всех образцов при изгибе до и после облучения в течение 120 ч составляет 1 мм.

В табл. 2 представлены данные о составе алкидных смол и физико-механических показателей лаковых покрытий до и после УФ-облучения. Анализ данных табл. 2 свидетельствует о более высокой устойчивости к УФ-облучению покрытий на основе алкидных смол, синтезированных с использованием ангидрида бициклической дикарбоновой кислоты с кратной связью в шестичленном цикле, по сравнению с устойчивостью покрытий к УФ-облучению на основе промышленно-производимой глифталевой смолы.

Таблица 1

Состав и свойства лаковых покрытий

Номер образца	Состав смолы		Толщина покрытия, мм	Твердость, отн. ед.	Влагостойкость		Адгезия, балл	Появление ржавчины на железной пластине при 20°C в воде, сут
	Спиртовой компонент	Жирность, %			при 20°C, ч	при 60°C, ч		
1	Г	30	0,04	0,30	200 ч без видимых изменений	5,0	0	>60
2	Г	40	0,03	0,29	200 ч без видимых изменений	4,0	0	>60
3	Г	50	0,05	0,25		4,5	0	>60
4	ПЭ	50	0,06	0,29		9,5	0	>50
5	ПЭ	60	0,05	0,21		10	0	>65
6*	Г	30	0,05	0,18	150 ч без видимых изменений	3,0	1	>48

* Синтез алкидной смолы на основе фталевого ангидрида, глицерина и льняного масла.

Таблица 2

Составы алкидных смол и физико-механические показатели лаковых покрытий до и после УФ-облучения

Состав смолы			Физико-механические показатели лаковых покрытий	
Кислотный компонент	Спиртовой компонент	Жирность, %	Твердость до облучения, отн. ед.	Твердость после облучения в течение 20 ч, отн. ед.
АБОК	Г	50	0,25	0,32
АБОК	ПЭ	60	0,21	0,30
АБОК	ПЭ	30	0,24	0,26
Фталевый ангидрид	Г	30	0,18	0,34

Свойства лаковых покрытий от времени выдержки переэтерификата (глицерин – льняное масло – АБОК) и условий отверждения приведены в табл. 3. Как видно из табл. 3, наилучшие механические свойства лаковых покрытий на основе алкидной смолы, синтезированной с использованием АБОК, достигаются при выдержке переэтерификата в реакторе 8–10 мин.

Таким образом, для получения оптимальных свойств покрытий, формируемых из алкидной смолы, синтезируемой с использованием АБОК, необходимо учитывать не только момент исчезновения границы раздела фаз масла и глицерина, но и время выдержки переэтерификата по достижению алкоголиза, качественный и количественный состав продуктов алкоголиза, а также продолжительность процесса поликонденсации переэтерификата с АБОК и характеристики получаемой смолы по кислотному числу

Кроме того, установлено, что химическая модификация алкидной смолы (ГФ, ПФ) заме-

ной фталевого ангидрида на ангидрид бицикло[2,2,2]окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты позволяет увеличить твердость, прочность, адгезию покрытий, формируемых на стальных субстратах. Для обеспечения заданных свойств формируемых покрытий необходимо строго соблюдать технологические параметры процесса глицеридного метода синтеза алкидного олигомера на основе АБОК как на стадии переэтерификации, с фиксированием выдержки переэтерификата от момента исчезновения разделения фаз масло : глицерин не менее 8–10 мин, так и на стадии поликонденсации, не допуская перехода линейного олигомера в трехмерный сшитый продукт.

Представляло также интерес в данной работе исследовать возможность модификации синтезированного алкидного олигомера нефтеполимерной смолой. Для этого использовали смолу нефтеполимерную лакокрасочную марки Б (ТУ 38.10918–79) с температурой размягчения 91°C и массовой долей нелетучих веществ 99,86%.

Таблица 3

Зависимость свойств лаковых покрытий от времени выдержки переэтерификата (глицерин – льняное масло – АБОК) и условий отверждения

Свойства покрытий, условия отверждения	Время выдержки переэтерификата после наступления растворимости в этаноле, мин				
	5	8	10	15	20
Адгезия, балл					
80°C, 60 мин	0	0	0	0	0
110°C, 20 мин	0	0	0	0	0
135°C, 30 мин	0	0	0	0	0
Прочность при ударе, кгс·см					
80°C, 60 мин	60	90	110	60	40
110°C, 20 мин	45	60	90	55	95
135°C, 30 мин	40	50	70	60	70
Твердость, отн. ед.					
80°C, 60 мин	0,20	0,35	0,25	0,16	0,10
110°C, 20 мин	0,25	0,50	0,30	0,25	0,20
135°C, 30 мин	0,30	0,45	0,35	0,30	0,55

Нефтеполимерные смолы (НПС) – это продукты полимеризации нефтепродуктов, содержащих в основном непредельные ароматические и олефиновые углеводороды. Это термопластичные полимеры с температурой размягчения до 150°C, что позволяет использовать их в качестве самостоятельных пленкообразователей. НПС – дешевые и доступные полимеры, обладающие рядом ценных свойств с высокими кислото-, щелоче- и водостойкостью, хорошей растворимостью в ароматических и нефтяных углеводородах, высших спиртах [1].

Они имеют неограниченную совместимость с растительными маслами и алкидными олигомерами. В этой связи представлялось целесообразным использовать их в качестве модифицирующего пленкообразователя в комплексе с алкидной смолой, синтезированной на основе ангидрида бициклической дикарбоновой кислоты, содержащего кратную связь в цикле, способную в процессе пленкообразования при формировании покрытий горячего отверждения к образованию химических связей с НПС и за счет усиленного структурирования в системе к обеспечению улучшения комплекса эксплуатационных характеристик защитного слоя полимера.

Бинарные смеси НПС и алкидного олигомера готовили при различных соотношениях растворов исходных олигомеров с интервалом 10%, используя при этом раствор НПС в сольвенте с массовой долей летучих веществ 50%. В процессе прогрева образцов изначально прозрачные пленки мутнели. Степень мутности возрастала с увеличением времени прогрева по мере испарения растворителя. Вероятно, это обусловлено изменением фазового состава смеси. При массовой доле олигомеров 50% система гомогенна и прозрачна. В ходе отверждения при испарении растворителя концентрация смеси олигомеров возрастает и система переходит в гетерогенную область. Это позволяет предположить, что исходная бинарная смесь олигомеров ограниченно совместима и с изменением их соотношения происходит фазовое расслоение системы.

Проведенные исследования свойств смеси пленкообразующих веществ позволили установить, что в пределах совместимости НПС и синтезированного олигомера свойства покрытий на основе композиций бинарных систем улучшаются по сравнению с немодифицированными образцами алкидных смол (табл. 4).

Таблица 4

Механические свойства пленок пленкообразователя

Концентрация НПС в смеси пленкообразователя	Прочность пленки при ударе, см	Эластичность пленки при изгибе, мм	Адгезия, балл	Водостойкость через 2 месяца
0	55	1	1	Без изменений
5	60	1	0	Без изменений
10	60	1	0	Без изменений
15	60	1	1	Без изменений
20	60	1	1	Без изменений
25	40	3	1	Пленка слегка мутнеет
50	0	6	2	Пленка мутнеет

Заключение. Таким образом, на основании полученных экспериментальных результатов по синтезу алкидных смол с использованием ангидрида бицикло[2,2,2]окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты можно утверждать, что полная или частичная замена фталевого ангидрида на АБОК при получении алкидных смол различной степени жирности и строения спиртового компонента вполне возможна, тем более что производство АБОК в Беларуси можно осуществить в рамках программы малотоннажной химии ОАО «Азот» (г. Гродно), где производится циклогексанол, являющийся исходным продуктом для синтеза АБОК.

Литература

1. Соломон, Д. Г. Химия органических пленкообразователей / Д. Г. Соломон. – М.: Химия, 1971. – 320 с.
2. Сорокин, М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ / М. Ф. Сорокин, З. А. Кочнова, Л. Г. Шодэ. – М.: Химия, 1981. – 446 с.
3. Прокопчук, Н. Р. Химия и технология пленкообразующих веществ / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько. – Минск: БГТУ, 2005. – 396 с.
4. Карякина, М. И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1977. – 240 с.

Поступила 20.03.2012