

Реакция проводилась следующим образом: в реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой вводили расчетное количество малеинового ангидрида, растворенного в 300 мл свежеперегнанного бензола. Затем медленно по каплям прибавляли из капельной воронки циклогексадиен. Температуру реакционной среды поддерживали при  $40 \pm 1^\circ\text{C}$ . После окончания синтеза раствор охлаждали, образовавшиеся кристаллы АБОК отфильтровывали, а затем перекристаллизовывали из смеси бензол : петролейный эфир (1:1).

Синтез олигоэфира с использованием АБОК в тех же условиях, что и синтез с ФА. Из синтезированных смол получали покрытия на подложках из низкосортной стали. Измерение твердости покрытий синтезированных немодифицированных полиэфиров показало, что замена фталевого ангидрида на ангидрид бициклооктендикарбоновой кислоты приводит к увеличению твердости покрытий в случае АБОК в 1,5 раза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая модификация пленкообразующих веществ : учеб. пособие для студентов специальности «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько, А. И. Глоба. – Минск : БГТУ, 2012. – 381 с.

2. Технология пластических масс Под ред. В. В. Коршака. Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1985 – 560 с, ил.

УДК 667.633.26.019

Студ. А.С. Соболев, Е.А. Черник

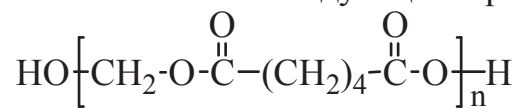
Науч. рук. проф. Э.Т. Крутько

(кафедра полимерных композиционных материалов, БГТУ)

### СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СЛОЖНЫХ НАСЫЩЕННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИЭФИРОВ

В цепях молекул насыщенных поли- или олигоэфиров нет кратных двойных связей. Насыщенные полиэферы получают поликонденсацией насыщенных двухосновных кислот (или их ангидридов) с двух- или трехатомными спиртами.

Насыщенный олигоэфир на основе двухатомного спирта этиленгликоля и адипиновой кислоты имеет следующее строение:



полиэтиленгликольадипинат

В результате конденсации образуются линейные (растворимые) и разветвленные термореактивные олигомеры, которые впоследствии медленно отверждаются за счет взаимодействия оставшихся реакционно-способных гидроксильных -ОН и карбоксильных групп –СООН, образуя сетчатые нерастворимые и неплавкие покрытия. По внешнему виду – это высоковязкие липкие полупрозрачные вещества. Цвет глифталей от светло-желтого до желто-коричневого.

Глифталы - реактопласты и при комнатной температуре медленно отверждаются. В отсутствие растительных масел при отверждении наблюдается значительная усадка материала и после "высыхания" образуются хрупкие покрытия. Для снижения усадки, ускорения отверждения и повышения эластичности покрытий глифталы модифицируют различными соединениями, в том числе растительными маслами [1].

Насыщенные олигоэфиры, полученные в присутствии растительных масел, называются алкидными смолами.

По одному из промышленных способов алкидные глифталевые смолы синтезируют конденсацией глицерина с фталевым ангидридом в присутствии жирных кислот растительных масел в расплаве при температуре 220-240<sup>0</sup>С. В зависимости от количества добавленного модификатора различают следующие виды модифицированных маслом глифталей:

- *Сверхтощие ГФ*. В них содержание масла менее 34%.
- *Тощие глифталы* с содержанием масла от 34% до 45%.
- *Средние ГФ*, в которых растительного масла от 46% до 55%.
- *Жирные глифталы* содержат от 56% до 70%.
- *И очень жирные глифталы*, в которых масла может быть более 70%.

Температура эксплуатации отвержденных покрытий на основе модифицированных растительным маслом глифталей от минус 20<sup>0</sup>С до 100-150<sup>0</sup>С.

Глифталевые смолы (олигомеры) преимущественно используют: как основной компонент (основу) лакокрасочных материалов (лаки, эмали, краски, грунтовки), как основу клеев, как связующее в производстве

стеклопластиков, для пропитки текстурных и кроющих бумаг в производстве бумажных смоляных пленок для облицовки мебели.

Помимо масел для ускоренного отверждения в алкидные глифталы добавляют ускорители – сиккативы (нафтенаты или резинаты кобальта и марганца). Алкидные пентафталевые смолы получают так же как глифталевые, только вместо глицерина используют четырехатомный спирт – пентаэритрит. В результате конденсации сначала образуются переэтерификаты масла и пентаэритрита, к которым после завершения процесса добавляют фталевый ангидрид. При формировании покрытий отверждение происходит за счёт окислительной полимеризации ненасыщенных жирных кислот масел-модификаторов и дальнейшей поликонденсации разветвлённых олигоэфиров. Реакционная способность пентаэритрита выше, чем у глицерина, поэтому отверждение пентафталеов происходит быстрее и легче.

Следует отметить, что при модификации сложных насыщенных олигоэфиров высыхающими и полувсыхающими маслами увеличивается скорость отверждения формируемых покрытий на субстратах различной природы. При этом полученные покрытия на основе алкидных пентафталеов имеют большую механическую прочность, срок службы и температурные границы эксплуатации, чем на основе глифталеов.

Материалы на основе глифталеов алкидных смол маркируют буквами ГФ, на основе пентафталеов смол – буквами ПФ [2].

В данной работе синтезированы модифицированные подсолнечным и льняным маслами «средние» алкидные глифталеовые полиэфиры, и исследовано влияние скорости добавления фталевового ангидрида в переэтерифицируемую смесь на свойства конечного получаемого продукта (ГФ).

В реактор помещали подсолнечное масло, соду, включали механическую мешалку и перемешивали содержимое реактора в течение 5 минут. Затем вводили глицерин и содержимое реактора постепенно нагревали до 250<sup>0</sup>С в инертной среде (ток азота). При этой температуре проводился процесс переэтерификации масла до получения продукта, растворимого в этиловом спирте – ректификате в соотношении 1:3. Пробы отбирали через каждые 15-20 минут. Затем реакционную массу охлаждали до 180-190<sup>0</sup>С и в нее постепенно в течение трех часов вводили фталевый ангидрид. Полученную смесь нагревали до 230<sup>0</sup>С и проводили процесс полиэтерификации до получения полиэфира с кислотным числом 32 (пробы отбирали через каждые 15-20 минут). Получили прозрачный вязкий раствор, хорошо растворимый в ацетоне, ксилоле, толуоле.

Из растворов в ксилоле формировали покрытия на субстратах из низкокоррозионной стали, на стеклянных подложках и на алюминиевой фольге.

Для сравнения в процессе синтеза аналогичного алкидного глифталевого олигомера основные технологические параметры процесса не изменялись (температура, скорость вращения мешалки, ток инертного газа, катализатор), кроме скорости введения фталевого ангидрида в реакционную систему. В этом эксперименте фталевый ангидрид вводили в течение 30 минут (практически сразу). При добавлении последней порции мономера в реакторе образовался гель. В данном эксперименте получили алкидный глифталевый олигомер с кислотным числом 150, который не растворился ни в одном из органических растворителей (ксилол, толуол, ацетон и др.), за исключением диметилформамида. В нем полученный продукт растворялся только при нагревании.

Аналогичные результаты были получены при исследованиях с использованием льняного масла.

Таким образом, в технологическом процессе получения алкидных смол необходимо строго соблюдать технологический регламент, в том числе и скорость подачи фталевого ангидрида в переэтерификат.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая модификация пленкообразующих веществ : учеб. пособие для студентов специальности «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько, А. И. Глоба. – Минск : БГТУ, 2012. – 381 с.
2. Технология пластических масс / Под ред. В. В. Коршака. Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1985. – 560 с.