

УДК 667.635.5:667.621.633

**И. К. Лещинская**, кандидат технических наук, младший научный сотрудник (БГТУ);  
**А. Л. Шутова**, аспирант (БГТУ); **Н. Р. Прокопчук**, доктор химических наук, профессор,  
 член-корреспондент НАН Беларуси, заведующий кафедрой (БГТУ)

### УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА АЛКИДНОГО ОЛИГОМЕРА ДЛЯ ЭПОКСИСОДЕРЖАЩЕЙ МЕЛАМИНОАЛКИДНОЙ ЭМАЛИ Пониженной температуры сушки

Для достижения заданных физико-механических свойств покрытий эпоксисодержащей меламиноалкидной эмали пониженной температуры сушки необходимо обеспечивать воспроизводимость условий синтеза алкидного олигомера в составе полуфабрикатного меламиноалкидного лака по стадиям моноглицеридного процесса – время выдержки от момента исчезновения разделения фаз масла и глицерина не менее 10 мин с фиксированием этого момента по изменению электропроводности среды.

For achievement of the set physico-mechanical properties of coverings epoxy-containing melamine-alkyd enamel of the lowered temperature of drying it is necessary to provide reproducibility of conditions of synthesis of alkyd oligomer in structure of the semi-finished melamine-alkyd lacquer on stages monoglycerid process – time of endurance from the moment of disappearance of division of phases of oil and glycerin not less than 10 minutes with fixation of this moment on electric conductivity change of environment.

**Введение.** При отверждении эпоксисодержащих меламиноалкидных лакокрасочных композиций всегда наблюдается совокупность реакций самоотверждения (гомоконденсации) меламиноформальдегидных олигомеров (МФО) и взаимоотверждения (гетероконденсации) этих олигомеров с алкидными (АО) и эпоксидными (ЭО) олигомерами [1]. Степень гомоконденсации МФО зависит от типа смолы (реакционной способности), наличия катализаторов, температуры, а также типа используемых в составе растворителей. Гомоконденсация молекул меламиноформальдегидной смолы увеличивает твердость и стойкость пленок к действию растворителей, но также возможно снижение ударной прочности покрытий и адгезии [2]. Взаимоотверждение олигомеров приводит к получению эластичных, химически- и атмосферостойких покрытий [1, 2]. Следовательно, для формирования покрытий с требуемым комплексом физико-механических свойств в составе эпоксисодержащей меламиноалкидной эмали должны быть высокорекреационноспособные пленкообразователи. В частности, АО должны иметь определенное содержание гидроксильных и карбоксильных групп, предназначенных для реакций взаимоотверждения [1].

Задача исследования – изучение процессов, протекающих в ходе синтеза алкидного олигомера двухстадийным моноглицеридным способом с целью обеспечения требуемой реакционной способности АО.

**Основная часть.** Соотношение компонентов в пигментированных лакокрасочных композициях соответствует рецептуре эпоксисодержащей меламиноалкидной эмали пониженной температуры сушки, разработанной

БГТУ [3]. Синтез алкидного олигомера и составление полуфабрикатного меламиноалкидного лака проводили по лабораторному технологическому регламенту согласно СТП 10-98 на полуфабрикатный меламиноалкидный лак МЛ-0159 производства ОАО «Лакокраска», г. Лида. Покрытия из пигментированных лакокрасочных составов с рабочей вязкостью по ВЗ-4 20–25 с получали пневмораспылением. Лаковые составы наносили аппликатором. Условия отверждения покрытий – согласно СТП 10-98 и ТУ на эмаль. После отверждения толщина покрытий составляла 20–30 мкм. Твердость покрытий по маятниковому прибору ТМЛ определяли по ГОСТ 5233, эластичность при изгибе – по ГОСТ 6806, адгезию – по ГОСТ 15140, прочность при ударе – по ГОСТ 4765. Кислотное число АО определяли по методикам [4].

Основу рецептуры эпоксисодержащей меламиноалкидной эмали пониженной температуры сушки (до 60 мас. %) составляет полуфабрикатный меламиноалкидный лак МЛ-0159, состоящий из глифталевого олигоэфира, модифицированного кокосовым маслом (АО) (40–45 мас. %), высокобутанолизированной меламиноформальдегидной смолы К-421-02 (30–35 мас. %), растворителей сольвент/уайт-спирит (1 : 1) (20–25 мас. %). Согласно паспортным данным на МЛ-0159, такие важные показатели, как условная вязкость по ВЗ-4 при  $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ , массовая доля нелетучих веществ и кислотное число, должны иметь следующие значения по СТП 10-98: условная вязкость по ВЗ-4 при  $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$  – 90–150 с; массовая доля нелетучих веществ –  $(50 \pm 2)\%$ ; кислотное число – не более 10 мг КОН/г. Экс-

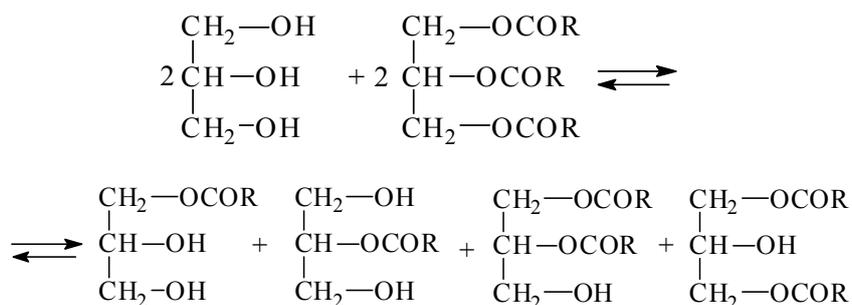
периментально доказано [1], что кислотное число лака, определяющееся кислотным числом АО, значительно влияет на процессы формирования покрытий из меламиналкидных композиций (пигментированных и непигментированных). Изменение КЧ от 1 до 10 мг КОН/г, что реально происходит на практике в разных партиях лака, неизбежно меняет качество меламиналкидной эмали и физико-механические свойства покрытий. Широкий диапазон по условной вязкости при достаточно узком варьировании массовой доли нелетучих веществ позволяет на производстве добавками растворителя при постановке лака «на тип» обеспечивать соответствие СТП совершенно разным по молекулярно-массовому распределению (дисперсности) и реакционной способности алкидным олигомерам. Условия синтеза АО в процессе получения полуфабрикатного меламиналкидного лака должны обеспечивать высокую реакционную способность алкида – определенное содержание карбоксильных групп, а также необходимую молекулярную массу и дисперсность. Кроме того, при постановке на тип лака МЛ-0159 с высоким кислотным числом (8–12 мг NaOH/г) в заводских условиях рекомендовано использовать не сольвент и уайт-спирит, а этилцеллозольв [1]. Это позволит получать покрытия с лучшими эксплуатационными характеристиками и стабилизировать высокофункциональную пленкообразующую систему эмали.

Молекулярно-массовое распределение АО зависит от метода и условий их получения. Алкиды получают, главным образом, периодическим способом, проводя синтез в две стадии: 1) алкоголиз (переэтерификация) растительных масел многоатомными спиртами с образованием их неполных эфиров; 2) взаимодействие неполных эфиров с фталевым ангидридом с образованием неполных кислых эфиров и их последующей поликонденсацией [5]. В литературе [2, 6] отмечалось, что состав переэтерификата, полученного на стадии алкоголиза растительных масел многоатомными спиртами, сильно

влияет на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение алкидных олигомеров, а следовательно, на их технологические и пленкообразующие свойства. Алкоголиз масел – сложный процесс, в результате многих обратимых реакций которого образуются различной степени замещенности эфиры многоатомных спиртов. При получении глифталея алкоголиз масла глицерином проводят по нижеуказанной упрощенной схеме [2].

Таким образом, цели использования АО (как правило, это комплекс требуемых свойств лакокрасочного материала и покрытий из него) определяют требуемые свойства алкидного олигомера по кислотным и гидроксильным числам, молекулярной массе и молекулярно-массовому распределению, что определяется степенью алкоголиза масла на первой стадии синтеза алкида. Поэтому при производстве алкидных смол необходимо иметь возможность определять и регулировать степень реакции между маслом и глицерином на стадии алкоголиза. Только в этом случае можно добиться неизменности качества алкидного олигомера в разных партиях лака.

Процесс производства полуфабрикатного лака МЛ-0159 в заводских условиях имеет контрольные точки, которые позволяют определять окончание каждой из стадий глицеридного процесса. Стадия переэтерификации проводится при температуре  $(245 \pm 5)^\circ\text{C}$  в течение 0,5–2 ч с применением в качестве катализатора кальцинированной соды. Общепринятым методом контроля является испытание на растворимость пробы переэтерификата в этиловом спирте. Проверки растворимости проб начинают проводить по достижении температуры реакционной массы  $240^\circ\text{C}$  и проводят через каждые 15–20 мин. Окончание стадии алкоголиза соответствует растворимости реакционной массы в этиловом спирте не менее 1 : 10 при  $18\text{--}20^\circ\text{C}$ . Растворимость смеси образующихся глицеридов в спирте является показателем ее совместности с фталевым ангидридом.



где R – алифатические радикалы с прямой цепью ненасыщенных и насыщенных жирных кислот масла.

Схема алкоголиза масла глицерином

Однако этот факт еще не указывает на количество присутствующего в алкохолизате  $\alpha$ -моноглицерида: очевидно, что одинаковой растворимостью будут обладать композиции очень разного состава, отличающиеся по содержанию моно-, ди- и триглицерида, а также свободного глицерина [2]. Следовательно, и вторая стадия синтеза алкида (поликонденсация) начинается в разной по составу реакционной среде, что является определяющим для дисперсности синтезируемого олигомера. Наибольшее содержание высокомолекулярной фракции, как правило, имеет алкид, полученный из переэтерификата с максимальным содержанием  $\alpha$ -моноглицеридов [1].

В ходе многократных синтезов отмечено, что разделение фаз масла и глицерина сохраняется различное время – от 25 до 90 мин, что может определяться многими влияющими факторами: химическая чистота исходного сырья, температура переэтерификации, скорость подъема температуры, скорость перемешивания. Затем раствор становится однородно-мутным на 1–5 мин, появляется растворимость в этиловом спирте. Далее образуется однородный прозрачный раствор, пробы среды хорошо растворяются в этиловом спирте.

Проведены синтезы алкидных олигомеров с различной продолжительностью выдержки переэтерификата от момента исчезновения разделения фаз масла и глицерина (наступления растворимости проб среды в этиловом спирте) (рис. 1).

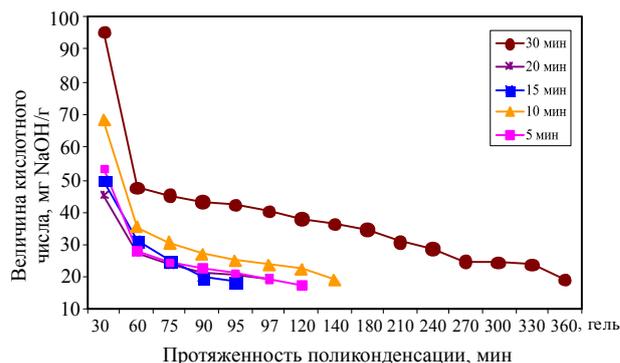


Рис. 1. Зависимость изменения КЧ алкидного олигомера и общей протяженности стадии поликонденсации до КЧ = 18–19 мг NaOH/г от времени выдержки переэтерификата

Установлено, что этот показатель определяет кинетику изменения кислотных чисел (КЧ) алкидных олигомеров на стадии поликонденсации и общую протяженность стадии поликонденсации до близких по значению кислотных чисел. Выдержка более 20 мин увеличивает риск гелеобразования на высоких кислотных числах алкида: при выдержке 30 мин уже при кислотном числе алкидного олигомера 20 мг NaOH/г происходит гелеобразование. Из синтезированных алкидных олигомеров составлены полуфабрикатные лаки, эмалевые композиции, получены лаковые и эмалевые покрытия в разных условиях отверждения. Комплекс физико-механических свойств покрытий представлен в таблице.

#### Зависимость физико-механических свойств лаковых и эмалевых покрытий от времени выдержки переэтерификата и условий отверждения

Физико-механические свойства покрытий, условия отверждения	Время выдержки переэтерификата от момента исчезновения разделения фаз масла и глицерина (наступления растворимости проб в этиловом спирте), мин			
	5	10	15	20
Лаковые покрытия				
Адгезия, балл				
80°C, 60 мин	0	0	2	2
110°C, 20 мин	0	0	1	1
135°C, 30 мин	0	0	2	1
Прочность при ударе, кгс · см				
80°C, 60 мин	50	100	50	45
110°C, 20 мин	35	90	55	95
135°C, 30 мин	40	70	100	90
Твердость, отн. ед.				
80°C, 60 мин	0,14	0,19	0,13	0,17
110°C, 20 мин	0,15	0,23	0,19	0,23
135°C, 30 мин	0,29	0,38	0,34	0,38

Окончание таблицы

Физико-механические свойства покрытий, условия отверждения	Время выдержки переэтерификата от момента исчезновения разделения фаз масла и глицерина (наступления растворимости проб в этиловом спирте), мин			
	5	10	15	20
Эмалевые покрытия				
Адгезия, балл				
80°C, 60 мин	0	0	0	1
110°C, 20 мин	0	0	1	1
120°C, 20 мин	0	0	1	2
Прочность при ударе, кгс · см				
80°C, 60 мин	50	90	40	45
110°C, 20 мин	50	65	55	60
120°C, 20 мин	55	60	45	55
Твердость, отн. ед.				
80°C, 60 мин	0,26	0,36	0,23	0,26
110°C, 20 мин	0,35	0,52	0,41	0,35
120°C, 20 мин	0,45	0,54	0,50	0,48

Наилучший комплекс физико-механических свойств лаковых и эмалевых покрытий достигается при выдержке переэтерификата не менее 10 мин.

Таким образом, необходимо контролировать время исчезновения разделения фаз масла и глицерина и время выдержки переэтерификата от этого момента, что определяет общую протяженность стадии алкоголиза, качественный состав алкоголизата, протяженность поликонденсации с фталевым ангидридом и свойства конечного продукта – лака и эмали.

Для эффективного контроля синтеза АО на производстве необходимо применить дополнительные методы, позволяющие определить оптимальную точку прохождения реакции алкоголиза масла многоатомными спиртами. Растворимость пробы переэтерификата в этиловом спирте – достаточно субъективная оценка хода и определения окончания реакции переэтерификации. Из литературы известно, что в процессе реакции меняется электропроводность реакционной массы [2]. Если в реакционной колбе момент исчезновения разделения фаз масла и глицерина определить и зафиксировать несложно, то в закрытом реакционном аппарате это сделать труднее. С целью дополнительного контроля процесса по изменению электропроводности реакционной среды использовали микропроцессорный портативный многодиапазонный кондуктометр HI 8733 (изготовитель – фирма «HANNA

instruments», Германия). У отбираемых в ходе процесса проб измерялась электропроводность в  $\mu\text{S}/\text{см}$ . К сожалению, даже в больших по объему реакционных колбах (1,5–2 л) отбор пробы (около 50 мл) при видимом разделении фаз масла и глицерина (даже при очень интенсивном перемешивании) всегда связан с нарушением эквимолярности. Поэтому отбор проб на измерение электропроводности начинали с момента появления однородного мутного раствора – точка А (рис. 2).

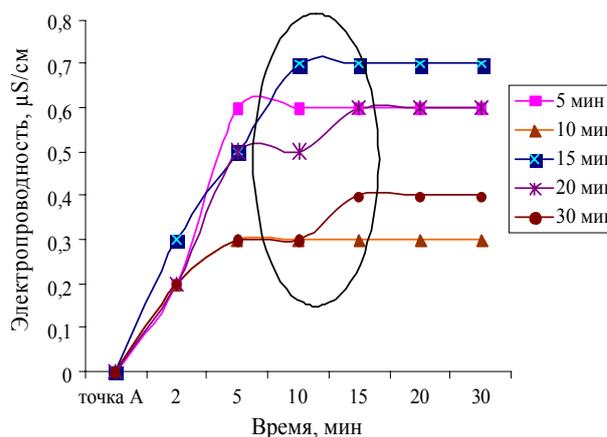


Рис. 2. Зависимости электропроводности переэтерификата от времени выдержки среды с момента исчезновения разделения фаз масла и глицерина

В начальный период при недостаточном прохождении переэтерификации электропроводность среды очень мала –  $0 \mu\text{S}/\text{см}$ . По мере

образования моно- и диглицеридов за счет замещения радикалов жирных кислот гидроксильными группами появляется асимметрия молекулы, приводящая к росту полярности, диссоциации ионов, что подтверждается резким увеличением электропроводности среды (до величин от 0,2 до 0,6  $\mu\text{S}/\text{см}$ ). Затем величина электропроводности стабилизируется. Возможно, это объясняется появлением большого числа симметричных молекул за счет обратимости реакции. Определить момент окончания реакции по абсолютной величине электропроводности невозможно ввиду зависимости ее величины от многих факторов, что фиксируется на практике. Но показателем момента наступления точки отсчета времени до момента окончания процесса переэтерификации для получения алкидного олигомера с заданными свойствами этот метод служить может.

**Заключение.** Установлено, что для достижения заданных физико-механических свойств покрытий эмали необходимо обеспечивать воспроизводимость условий синтеза алкидного олигомера в составе полуфабрикатного меламиналкидного лака по стадиям глицеридного процесса – время выдержки переэтерификации от момента исчезновения разделения фаз масла и глицерина не менее 10 мин с фиксированием этого момента по изменению электропроводности среды и растворимости ее в этиловом спирте.

## Литература

1. Лещинская, И. К. Изучение комплекса химических реакций, протекающих в ходе пленкообразования эпоксисодержащих меламиналкидных композиций / И. К. Лещинская, А. Л. Шутова, Н. Р. Прокопчук // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 124–129.
2. Соломон, Д. Г. Химия органических пленкообразователей / Д. Г. Соломон. – М.: Химия, 1971. – 319 с.
3. Эпоксисодержащая меламиналкидная эмаль с пониженной температурой сушки: пат. 12400 Респ. Беларусь, МПК (2006) С 09D 167/00 / Н. Р. Прокопчук [и др.]; заявитель БГТУ. – № а 20080738; заявл. 05.06.08; опубл. 30.10.09 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 5. – С. 85.
4. Карякина, М. И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1977. – 240 с.
5. Прокопчук, Н. Р. Химия и технология пленкообразующих веществ: учеб. пособие для студентов вузов / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько. – Минск: БГТУ, 2004. – 423 с.
6. Стадия алкоголиза в синтезе алкидных олигомеров / С. А. Иванов [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1998. – № 6. – С. 6–11.

*Поступила 22.02.2011*