

УДК 678.55(075.8)

Э. Т. Крутько, проф., д-р. техн. наук (БГТУ, г. Минск);  
Е. С. Запольская, инж. (ОАО «БЕЛОМО», г. Минск)

## **СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННОГО НАСЫЩЕННОГО ПОЛИЭФИРА НА ОСНОВЕ ГЛИЦЕРИНА И БИЦИКЛИЧЕСКОЙ ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Немодифицированные насыщенные полиэфиры получают взаимодействием двух или многоатомных спиртов с двух- или многоосновными кислотами (или их ангидридами). Насыщенные полиэфиры можно также получать поликонденсацией оксикислот и полимеризацией лактонов. В качестве спиртовых компонентов применяют чаще всего этиленгликоль, ди- и триэтиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин, в качестве кислотных – янтарную, адипиновую, себациновую кислоты и фталевый ангидрид. Олигоэфиры характеризуются бесцветностью и повышенной светостойкостью, однако в немодифицированном виде они недостаточно водо- и щелочестойки. Широкое распространение получили модифицированные маслами насыщенные полиэфиры – алкидные олигомеры. Основной особенностью алкидных олигомеров является многообразие функциональных групп в их составе, что позволяет производить модификацию этих пленкообразователей физическими и химическими методами. Один из путей физической модификации алкидов – использование их в смеси с аминосолами.

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

В данной работе представлены результаты исследований по синтезу модифицированной маслами алкидной смолы с использованием в качестве кислотного реагента в процессе поликонденсации ангидрида бицикло [2,2,1]-гептен-2,3-дикарбонической кислоты (АБГК), получению лаковых покрытий, и изучению их эксплуатационных характеристик. Получение АБГК осуществляли по реакции Дильса-Альдера: конденсацией циклопентадиена с малеиновым ангидридом.

В реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой, вводили 61,2 г. малеинового ангидрида, растворенного в 300 мл свежеперегнанного бензола. Затем медленно, по ка-

плям прибавляли из капельной воронки циклопентадиен. Температуру реакционной среды поддерживали при  $40 \pm 1^\circ\text{C}$ . После окончания синтеза раствор охлаждали, образовавшиеся кристаллы АБГК отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси бензол: петролейный эфир (1:1).

Для синтеза алкидной смолы в качестве спиртовой компоненты использовали глицерин, а в качестве модифицирующих масел - льняное и подсолнечное. Важно отметить, что алкидную смолу, получаемую с использованием в качестве спиртового компонента АБГК можно применять для получения модифицированной меламиналкидной смолы. При модификации меламино-формальдегидных 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 гетероконденсация с алкидными смолами (АС) по концевым аминогруппам МФО с карбоксильными группами (АС), гидроксильных и карбоксильных концевых групп сложного полиэфира, концевых гидроксиметилольных и гидроксильных групп МФО и АС. Условия синтеза алкидной смолы варьировались по температуре стадий процесса, их продолжительности, присутствию или отсутствию катализаторов и контролировались по стадии переэтерификации по растворимости в этиловом спирте, а по стадии конденсации по кислотному числу, обеспечивающему растворимость синтезируемого олигомера (линейная структура).

Лаковые покрытия на субстраты наносили аппликатором из растворов. Отверждение проводили в термошкафу. После отверждения толщина покрытий составляла 20-30 мкм. Твердость покрытий определяли по маятниковому прибору ТМЛ в соответствии с ГОСТ 5233, эластичность при изгибе – по ГОСТ 6806, адгезию – по ГОСТ 15140, прочность при ударе – по ГОСТ 4765.

Установлено, что химическая модификация алкидной смолы (ГФ) заменой фталевого ангидрида на циклоалифатический АБГК позволяет увеличить твердость, прочность, адгезию покрытий, формируемых на стальных субстратах.. Для обеспечения заданных свойств формируемых покрытий необходимо строго соблюдать технологические параметры процесса глицеридного синтеза алкидного олигомера на основе АБГК как на стадии переэтерификации, с фиксированием выдержки переэтерификата от момента исчезновения разделения фаз масло и глицерин не менее 8-10 мин, так и на стадии поликонденсации, не допуская перехода линейного олигомера в трехмерный сши-

тый продукт. В данной работе также исследована 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%. Бинарные смеси НПС и алкидного олигомера (АБГК – глицерин, жирность 30%, модификатор – льняное масло) готовили при различных соотношениях растворов исходных олигомеров с интервалом 10%, используя при этом раствор НПС в сольвенте с массовой долей нелетучих веществ 50%.

Все получаемые растворы пленкообразующих олигомеров были практически прозрачными. 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 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 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.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных результатов по синтезу алкидных смол с использованием ангидрида бицикло (2,2,1)-гептен -2,3 дикарбоновой кислоты или НПС можно утверждать, что полная или частичная замена фталевого ангидрида на АБГК при получении алкидных смол различной степени жирности и строения спиртового компонента вполне возможна, тем более, что производство АБГК в Беларуси можно легко осуществить в рамках программы малотоннажной химии.