

полимера. Однако в случае содержания воды в ДМФ в количестве 20 % (масс.) брутто скорость синтеза заметно снижается и процесс протекает менее активно, чем в случае использования ДМФ, содержащего 5 % воды.

По всей видимости, наблюдаемый эффект экстенсификации синтеза терсополимеров АН в ДМФ при значительном увеличении содержания воды в аprotонном растворителе следует связывать с изменением взаимодействий в реакционной среде и переходом механизма сополимеризации от гомофазного к гетерофазному.

На основе кинетических параметров процесса синтеза в ДМФ при варьировании концентрации воды в аprotонном растворителе, типа и содержания кислотного сомономера в исходной реакционной смеси определена кажущаяся энергия активации процесса сополимеризации. Средние значения температурных коэффициентов скорости синтеза рассматриваемых терсополимеров АН составили около 110 кДж/моль.

В результате выполнения работы получены данные для имитационного моделирования процесса получения волокнообразующих терсополимеров АН в ДМФ при варьировании различных технологических параметров с целью поиска путей сокращения ресурсо- и энергозатрат при выпуске различных ассортиментов полиакрилонитрильных волокнистых материалов.

УДК 667.621.633

Яблонская Е.И., Прокопчук Н.Р.

(Белорусский государственный технологический университет)

**ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ
АЛКИДНО-СТИРОЛЬНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ
ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА**

Растительные масла широко используются в лакокрасочной промышленности в качестве сырья для получения пленкообразователей. В связи с этим проблема уменьшения потребления растительных масел на технические нужды остается крайне актуальной. Кроме того, для получения гомогенных продуктов сополимеризации алкидных олигомеров со стиролом (без содержания полистирола) необходимо, чтобы в состав рецептур алкидных смол входило достаточное количество жирнокислотных радикалов, обладающих повышенной ненасыщенностью. Поэтому в качестве модификатора алкидных смол

предложено использовать жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ), которые являются полноценным недорогим заменителем растительных масел [1].

Для получения новых алкидно-стирольных смол использовали предварительно синтезированные пентафталевые алкидные пленкообразователи с жирностью 50, 60 и 70 % (ПФ-ЖКТМ-50, ПФ-ЖКТМ-60, ПФ-ЖКТМ-70) [2]. Получение алкидно-стирольных смол осуществляли методом радикальной сополимеризации алкидной смолы со стиролом с соотношением 60:40. Однако в ходе эксперимента выяснилось, что при осуществлении сополимеризации этих алкидных олигомеров со стиролом продукт реакции получается гетерогенным (мутным), так как даже небольшое количество гомополимера стирола несовместимо с алкидными пленкообразователями. Поэтому предложено в рецептуру алкидных олигомеров, модифицированных ЖКТМ, ввести небольшую добавку малеинового ангидрида.

Малеиновый ангидрид обладает большой реакционной способностью. Поэтому даже при частичной замене фталевого ангидрида на малеиновый ускоряется процесс получения алкидной смолы, повышается ее вязкость и улучшается цвет. Это обусловлено взаимодействием малеинового ангидрида, содержащего двойную связь, с ненасыщенными жирными кислотами в жирнокислотном остатке по реакции Дильса-Альдера (для кислот с сопряженными двойными связями), путем взаимодействия с α -метиленовой группой (для кислот с изолированными двойными связями) или по реакции присоединения с миграцией водорода, так называемая *еновая* реакция (для кислот с изолированными двойными связями).

В состав ЖКТМ, используемых в качестве модификатора алкидного олигомера, входит около 40–45 мас. % линолевой кислоты. Линолевая кислота – $C_5H_{11}CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$, ненасыщенная карбоновая кислота с изолированными двойными связями. Предполагается, что при взаимодействии жирнокислотных остатков ЖКТМ с малеиновым ангидридом при 180°C происходит *еновая* реакция: взаимодействие изолированной двойной связи жирнокислотного остатка и двойной связи малеинового ангидрида сопровождается изомеризацией 9,12-линолевой кислоты в более реакционноспособное сопряженное положение – 9,11-линолевую кислоту. Поэтому маленизация алкидных олигомеров, модифицированных ЖКТМ, улучшает способность получать гомогенные сополимеры со стиролом, за счет наличия в их жирнокислотном остатке сопряженных двойных связей, т.е. маленизированные алкидные пленкообразователи на основе ЖКТМ обладают большей реакционной способностью к реакции

сополимеризации со стиролом. Однако количество малеинового ангидрида должно быть точно рассчитано, так как при его избытке может происходить присоединение второй молекулы малеинового ангидрида по образовавшимся сопряженным двойным связям в результате реакции Дильса-Альдера, что приведет к ухудшению способности формировать покрытия на воздухе.

Таким образом, синтезированы алкидные олигомеры, модифицированные ЖКТМ, с небольшой добавкой малеинового ангидрида ПФ-ЖКТМ-50-МА, ПФ-ЖКТМ-60-МА, ПФ-ЖКТМ-70-МА. Однако следует отметить, что сополимеризация ПФ-ЖКТМ-50-МА со стиролом не осуществилась, получился продукт с высокой вязкостью, по консистенции напоминающий «желе». Вероятно, стирол в начале синтеза присоединяется по месту двойных связей, а когда двойные связи исчерпываются, происходит наращивание полистирольной цепи, длинные боковые ответвления переплетаются друг с другом, снижается возможность перемещения олигомерных макромолекул друг относительно друга, т.е. происходит резкое увеличение вязкости, что приводит к гелеобразованию. Поэтому определено, что сополимеризация алкидного олигомера со стиролом с соотношением 60:40 успешно протекает в случае, если алкидная смола имеет йодное число не менее 55 г J₂ / 100 г по ГОСТ 2070-82, метод А (спиртовым раствором J₂).

Успешно осуществлена сополимеризация синтезированных алкидных смол со стиролом и получены новые алкидно-стирольные пленкообразователи ПФ-ЖКТМ-60-МА-С-40/3 и ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/3. Получены лаковые композиции на их основе.

В жирнокислотном остатке синтезированных пленкообразователей присутствуют двойные связи, поэтому они могут формировать покрытия на воздухе не только за счет физического высыхания (испарения растворителей), но также вследствие окислительной полимеризации. Поэтому для ускорения химического отверждения синтезированных алкидно-стирольных лаков в результате окислительной полимеризации и улучшения физико-механических свойств покрытий на их основе использовали комплекс сиккативов, включающий октоат кобальта и октоат циркония [3]. Составы наносили на металлические подложки с помощью аппликатора с толщиной мокрого слоя 100 мкм (толщина после формирования покрытия составляла 20–25 мкм). Формирование покрытия происходило при комнатной температуре при хорошем доступе кислорода. По гостированным методикам исследованы основные свойства алкидно-стирольных лаков и покрытий на их основе. Результаты исследований представлены в таблице.

Таблица – Свойства алкидно-стирольных смол и покрытий на их основе

Наименование показателя	ПФ-ЖКТМ-60-МА-С-40/3	ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/3
Внешний вид	Однородная прозрачная жидкость	
Цвет по йодометрической шкале, мг J ₂ /100 см ³ , не более	20	10
Кислотное число, мг КОН/г, не более	20,0	20,0
Массовая доля нелетучих веществ, %, в пределах		
Твердость пленки по маятниковому прибору ТМЛ (маятник А), отн. ед., не менее	0,36	0,21
Время высыхания до степени 3 при температуре (20±2)°С, ч, не более	3,5	3,0
Прочность пленки при ударе, см, не менее	15	40

Из данных таблицы видно, что синтезированные алкидно-стирольные смолы ПФ-ЖКТМ-60-МА-С-40/3 и ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/3 характеризуются быстрым временем сушки при естественных условиях (не более 3,5 ч), однако покрытия на основе ПФ-ЖКТМ-60-МА-С-40/3 обладает низким значение прочности пленки при ударе. Наилучшим комплексом эксплуатационных свойств обладают покрытия на основе алкидно-стирольной смолы ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/3, которую рекомендуется использовать для создания быстросохнущих грунтовок и эмалей естественной сушки, и в других лакокрасочных составах.

Таким образом, установлено, что введение в рецептуру алкидных олигомеров, модифицированных ЖКТМ, небольшой добавки малеинового ангидрида способствует осуществлению успешной сополимеризации со стиролом. На основании проведенных экспериментов подана заявка на группу изобретений [4]. Использование алкидной смолы, полученной на основе предлагаемой композиции, и способа ее получения позволяет получать на ее основе алкидно-стирольную смолу и покрытия на ее основе, которые обладают высокими значениями прочности пленки при ударе (не менее 40 см) и твердости пленки по маятниковому прибору (не менее 0,21 отн. ед.), а также хорошим временем высыхания при (20±2)°С (не более 3 ч). Основными потребителями могут стать предприятия лакокрасочной промышленности, занимающиеся синтезом пленкообразователей, с использованием стандартного оборудования, используемого в цехах для получения лаков на основе поликонденсационных смол.

Литература

1. Винглинская, Е.И. Возможность использования побочного продукта производства целлюлозы (таллового масла) для получения

алкидных пленкообразователей / Е.И. Винглинская, Н.Р. Прокопчук, А.Л. Шутова // Междунар. науч.-практич. конф. с участием государств – участников СНГ «Технологические тенденции повышения промышленной экологической безопасности, охраны окружающей среды, рациональной и эффективной жизнедеятельности человека» : тезисы докладов, Минск, 15–16 мая 2013 г. / ГУ «БелИСА», редкол. В.Е. Кратенок [и др.]. – Минск, 2013. – С. 105–110.

2. Яблонская Е.И. Разработка рецептур новых алкидных пленкообразователей, модифицированных жирными кислотами таллового масла // Сборник материалов III Белорусско-Китайского молодежного инновационного форума «Новые горизонты-2016», 29-30 ноября 2016 г., Минск : БНТУ, 2016. – С. 86–88.

3. Шутова А.Л. Антикоррозионные грунтовки и эмали и покрытия на их основе: дис. ... канд. хим. наук: 08.00.13/ А.Л. Шутова; Бел. гос. техн. ун-т. Минск, 2010. 98 с.

4. Композиция для синтеза алкидной смолы и способ ее получения. Респ. Беларусь, МПК (2020) C 08 G 63/49, 63/91, C 09 D 167/08 // Е.И. Яблонская, Н.Р. Прокопчук; заявитель БГТУ. – № а20200171, заявл. 15.06.2020 г.

УДК 678.046

**Кротова О.А., Касперович А.В.,
Шашок Ж.С., Усс Е.П.**

(Белорусский государственный технологический университет)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КРЕМНЕКИСЛОТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛЯРНОГО КАУЧУКА

Полимерные композиции, содержащие кремнекислотные наполнители, интенсивно исследуются благодаря их уникальным механическим, электрическим, оптическим, термическим и огнестойким свойствам. Конечные характеристики эластомерных материалов с минеральными наполнителями во многом зависят от степени их диспергируемости в объеме полимерной матрицы [1].

Целью работы явилось исследование влияния синтезированного в БГТУ кремнекислотного наполнителя (ККН) на свойства эластомерных композиций на основе полярного каучука БНКС. В качестве образца сравнения выступали эластомерные композиции, содержащие применяемый в промышленности минеральный наполнитель марки