

DOI: 10.32864/polymmattech-2021-7-3-20-29

УДК 667.6

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ АЛКИДНОГО ОЛИГОМЕРА В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

А. И. ГЛОБА[†], Э. Т. КРУТЬКО, Н. Р. ПРОКОПЧУК

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

Цель работы — изучение на стадии синтеза процесса химического модифицирования сложноэфирных олигомеров, получаемых двухстадийным моноглицеридным способом, за счет использования в качестве кислотного реагента в процессе поликонденсации диангидридов различного химического строения; получение лаковых покрытий на их основе, изучение их эксплуатационных характеристик.

Двухстадийным моноглицеридным способом синтезированы модифицированные алкидные олигомеры с использованием в качестве кислотного реагента в процессе поликонденсации диангидридов различного химического строения. В качестве сомономеров-модификаторов использованы диангидриды, содержащие алифатические или ароматические фрагменты, шестичленные бициклические фрагменты с непредельной связью в составе молекулы или дифенилдиазабicycloоктановые фрагменты, имеющие объемное пространственное строение. Из синтезированных алкидов получены меламина-алкидные лаки и лаковые покрытия на их основе. Изучено влияние строения алкидного олигомера на физико-механические и защитные свойства покрытий на их основе. Установлено, что синтезированные модифицированные олигомеры обладают, по сравнению с промышленно производимыми аналогами, большей прочностью при ударе (40–60 см), а также твердостью (0,36–0,4 отн. ед.), что в значительной мере повышает их устойчивость к таким факторам эксплуатации, как царапание и истирание. Кроме того, новые пленкообразующие способны быстрее отверждаться при нагревании, 13–20 мин при 110 °С до степени 3.

Ключевые слова: алкид, синтез, перэтерификация, поликонденсация, химическая модификация, сополиконденсация, диангидрид, покрытия, кинетика, физико-механические свойства.

CHEMICAL MODIFICATION OF AN ALKYD OLIGOMER DURING SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COATINGS ON ITS BASIS

N. I. HLOBA[†], E. T. KRUTKO, N. R. PROKOPCHUK

Belarusian State Technological University, Sverdlov St., 13a, 220006, Minsk, Belarus

The aim of the work is to study at the synthesis stage the process of chemical modification of complex ether oligomers obtained by a two-stage monoglyceride method, due to the use as an acid reagent in the process of polycondensation of dianhydrides of various chemical structures; to obtain varnish coatings based on them, to study their maintenance characteristics.

Modified alkyd oligomers have been synthesized by a two-stage monoglycerid method due to the use as an acid reagent in the process of polycondensation of dianhydrides of various chemical structures. Dianhydrides, containing aliphatic or aromatic fragments, six-membered bicyclic fragments with an unsaturated bond in the composition of the molecule, or diphenyldiazabicyclooctane fragments with

[†] Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: A.I.Globa@yandex.by

a volumetric spatial structure were used as modifier comonomers. Melamine-alkyd lacquers and varnish coatings based on them were obtained from the synthesized alkyds. The influence of the structure of the alkyd oligomer on the physical, mechanical and protective properties of coatings based on them is studied. It is established that the synthesized modified oligomers have, in comparison with industrially produced analogues, greater impact strength (40–60 cm), as well as hardness (0,36–0,4 rel. units), which significantly increases their resistance to such operating factors as scratching and abrasion. In addition, the new film-forming agents are able to cure with a shorter heating time (13–20 minutes at 110 °C to degree 3.

Keywords: alkyd, synthesis, transesterification, polycondensation, chemical modification, copolycondensation, di-anhydride, coatings, kinetics, physical and mechanical properties.

Введение

Лакокрасочные материалы на основе меламиналкидных пленкообразующих широко используют для создания защитно-декоративных покрытий на загрунтованных и незагрунтованных металлических поверхностях.

На сегодняшний день в Республике Беларусь тоннажно производят алкидные и меламиналкидные лаки с использованием в качестве основных мономеров таких веществ, как фталевый ангидрид, малеиновый ангидрид, глицерин, пентаэритрит, а также растительных масел: касторового, соевого, подсолнечного и др. Так например, полуфабрикатный лак ПФ-060 (ТУ 6-10-612), производимый на ОАО «Лакокраска» г. Лида, представляет собой продукт взаимодействия фталевого ангидрида, пентаэритрита и растительных масел (подсолнечное, льняное, рапсовое, соевое). На его основе производят лакокрасочный материал ПФ-115 (ГОСТ 6465), который представляет собой суспензию неорганических и органических пигментов в растворе полуфабрикатного алкидного лака в смеси органических растворителей. Такая композиция обеспечивает получение на металлических и деревянных поверхностях лакокрасочных покрытий с хорошими декоративными свойствами и неплохой адгезией. Она хорошо отверждается, удобна в нанесении, но не обладает достаточной для автомобилестроения долговечностью и атмосферостойкостью. Покрытие теряет свои декоративные свойства, в зависимости от условий эксплуатации, через 1–2 года.

Для улучшения физико-механических свойств покрытий на основе алкидных олигомеров (АО) широко используют различные методы модифицирования [1–5]. Одним из них является совмещение АО и меламиноформальдегидного олигомера (МФО). В качестве примера можно привести широко известный полуфабрикатный лак МЛ-0159 (ТУ 6-10-1718) и лакокрасочный материал МЛ-12 (ГОСТ 9754), который производят на его основе. Он представляет собой суспензию пигментов и наполнителей в растворах меламиналкидных лаков (МЛ-0136 (ТУ 6-10-1392-78) и МЛ-0159) и малореакционноспособной высокобутанолизированной меламиноформальдегидной смолы К-421-02 в органическом растворителе (солювент). Указанную композицию в настоящее время используют на мно-

гих предприятиях, производящих автомобили, автобусы, сельхозтехнику. Она обеспечивает хорошие защитно-декоративные свойства покрытия и его удовлетворительную долговечность, особенно в условиях умеренного климата. В то же время использование эмали МЛ-12 сопряжено со значительными энергозатратами, поскольку для ее отверждения необходимы повышенные температуры 130–135 °С, что в конечном итоге является недостатком указанного лакокрасочного материала.

Другим, менее простым, но более эффективным способом улучшения эксплуатационных характеристик лаковых покрытий является химическое модифицирование олигомера в процессе его синтеза [6–8], например, за счет варьирования химического строения кислотной составляющей сложнотерпеноидной молекулы олигомера. Модифицирование позволяет частично или полностью заменить фталевый ангидрид, используемый для синтеза АО, на другие аналоги. Так, применение хлорированных соединений снижает горючесть пленкообразующих олигомеров, использование эндикового ангидрида приводит к повышению адгезии защитного слоя [1]. Кроме того, часто АО используют в качестве модификаторов других пленкообразователей: МФО, карбамидо- и фенолформальдегидные, эпоксидные олигомеры, полиуретаны и другие. В таких пленкообразующих системах также существенную роль играет химическое строение олигомера-модификатора [9–10].

Цель работы — изучение на стадии синтеза процесса химического модифицирования сложнотерпеноидных олигомеров, получаемых двухстадийным моноглициридным способом, за счет использования в качестве кислотного реагента в процессе поликонденсации диангидридов различного химического строения; получение лаковых покрытий на их основе, изучение их эксплуатационных характеристик.

Материалы и методы исследования

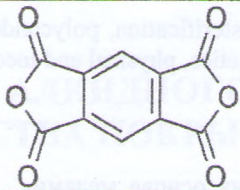
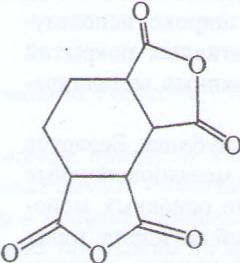
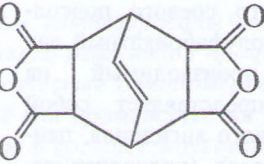
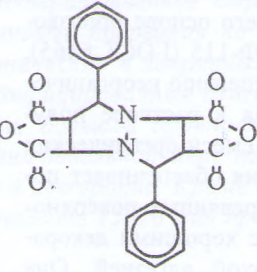
В качестве модифицирующих сомономеров при синтезе алкидов использовали диангидриды различного химического строения (табл. 1). Выбор диангидридов обусловлен тем, что изучение влияния химического строения АО, содержащих алифатические или ароматические фрагменты, шестичленные бициклические фрагменты с непредельной

связью в составе молекулы или дифенилдиазбициклооктановые фрагменты, имеющие объемное пространственное строение, на эксплуатационные характеристики лакокрасочных покрытий, представляет научный и практический интерес. Ниже

представлены способы синтеза диангидридов.

Исходным сырьем для синтеза ДАГЦГТК являлся промышленно производимый циклогексанол. Синтез осуществляли по схеме реакций, представленной на рис. 1.

Таблица 1 — Строение и свойства сомономеров-модификаторов, использованных при синтезе алкидов
Table 1 — Structure and properties of comonomers-modifiers used in the synthesis of alkydes

Название диангидрида	Строение	Температура плавления, °С
Пиромеллитовый диангидрид (ПМДА)		283–286
Диангидрид 1,2,3,4-циклогексантетракарбоновой кислоты (ДАГЦГТК)		358–362
Диангидрид бицикло/2,2,2/-окт-7-ен-2,3,5,6 тетракарбоновой кислоты (ДБЦОТК)		>300 (горит)
Диангидрид 4,8-дифенил-1,5-дизабицикло-/3,3,0/-октан-2,3,6,7-тетракарбоновой кислоты (ДАФАЦО)		240–242

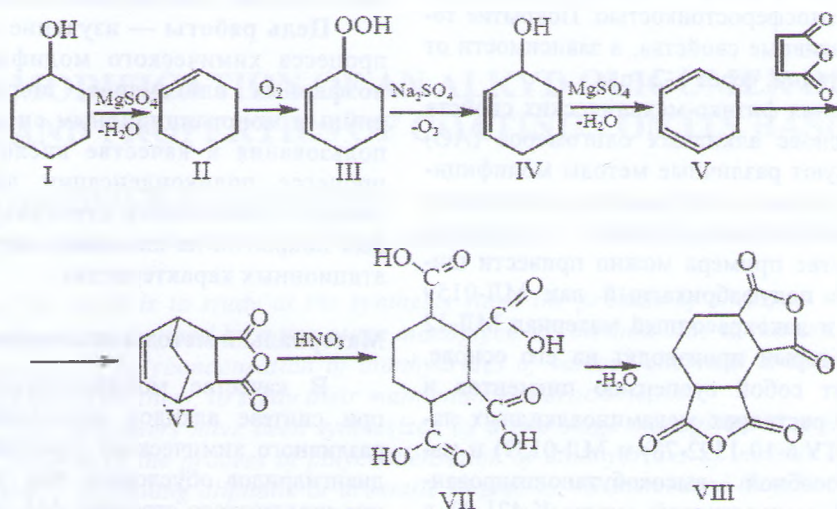


Рисунок 1 — Схема реакций синтеза ДАГЦГТК

Fig. 1 — Reaction schemes of synthesis of dianhydride 1,2,3,4-cyclohexanetetracarboxylic acid

Циклогексен (II) с температурой кипения 82–83 °С, плотностью 0,811–0,814 г/см³, $\eta_D^{20} = 1,4450\text{--}1,4470$, получали дегидратацией циклогексанола при 135–150 °С в присутствии свежепрокаленного сульфата магния. 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 °С до накопления в смеси около 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 °С, а затем при температуре 50–60 °С.

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 °С. По окончании процесса, о чем свидетельствовало 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 температуре 48–50 °С.

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, $\eta_D^{20} = 1,4828$, 120 г свежeproкаленного сернокислого магния и нагревали на масляной бане при температуре 120–180 °С. После перегонки осушенного сульфатом магния продукта выделяли 60 г (73%) циклогекса-1,3-диена с температурой кипения 78,5–79,5 °С, $\eta_D^{20} = 1,4746\text{--}1,4755$, плотностью 0,8435–0,8440 г/см³.

Конденсацию циклогекса-1,3-диена (V) с малеиновым ангидридом осуществляли следующим об-

разом: 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 на уровне 39–41 °С. После окончания синтеза раствор охлаждали, образовавшиеся кристаллы ангидрида бицикло[2,2,2]окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (VII) (АБОК) отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси бензол-петролейный эфир (1 : 1) и получали 60 г (58%) АБОК с температурой плавления 147–149 °С. Окислением АБОК азотной кислотой получали 1,2,3,4-циклогесантетракарбоновую кислоту, после дегидратации которой в уксусном ангидриде и в хлористом ацетиле получали ДАГЦГТК.

Исходным сырьем для получения ДБЦОТК являлась яблочная кислота (I). Синтез осуществляли в три стадии. На первой стадии получали кумалиновую кислоту (II) путем взаимодействия 200 г яблочной кислоты со 170 мл 20%-ного олеума. После прекращения газовой выделения раствор нагревали в течение двух часов на водяной бане при 80–90 °С. Затем реакционную смесь выливали в стакан со льдом, выпавший осадок многократно промывали водой. Выход кумалиновой кислоты составлял 65%, температура плавления 190–198 °С. Далее в присутствии медного катализатора под вакуумом, при температуре 650–670 °С кумалиновая кислота декарбоксилировалась с образованием α -пирона (III), выход которого составлял 70–75% ($\eta_D^{20} = 1,5270$). ДБЦОТК (IV) получали взаимодействием α -пирона с малеиновым ангидридом при температуре 190–195 °С в диоктилфталате (рис. 2). Предложенный способ позволяет получить целевой продукт с выходом до 94% от теоретически рассчитанного [11].

Синтез ДАФАЦО осуществляли по реакции двойного 1,3-диполярного циклоприсоединения малеинового ангидрида к бензальзину в хлорбензоле [12] (рис. 3).

Для этого в реакторе, снабженном мешалкой, растворяли 0,24 моля высушенного бензальзина в 50 мл хлорбензола, нагревая смесь до температуры кипения. После полного растворения бензальзина постепенно прибавляли 0,53 моля малеинового ангидрида. Реакцию вели при температуре 130–135 °С в течение 90 мин. Выделившиеся белые кристаллы отфильтровывали, промывали горячим бензолом и эфиром, сушили. Получали диангидрид с температурой плавления 240–242 °С, выход которого составлял 70%.

Для синтеза АО в качестве спиртового компонента использовали глицерин, а в качестве модифицирующих масел — кокосовое и касторовое.

В табл. 2 приведена рецептура получения модифицированных меламиналкидных лаков. Варьирование концентрации диангидридов-модификаторов осуществляли в диапазоне от 0,08 мас.% до

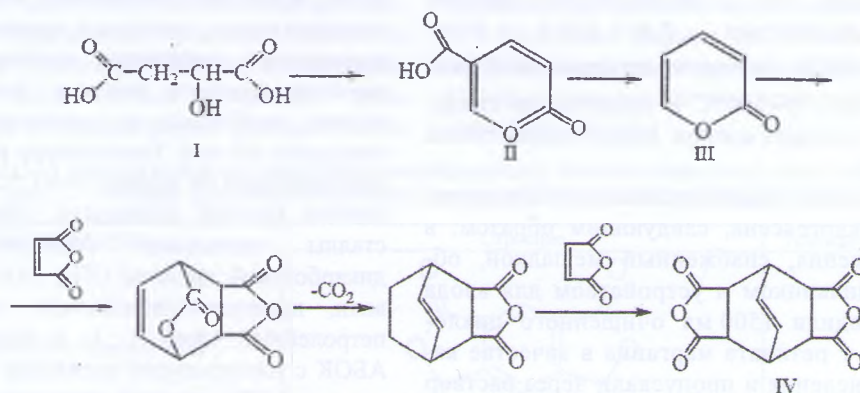


Рисунок 2 — Схема реакции получения ДБЦОТК

Fig. 2 — Reaction schemes of synthesis of dianhydride bicyclo/2,2,2/-oct-7-en-2,3,5,6-tetracarboxylic acid

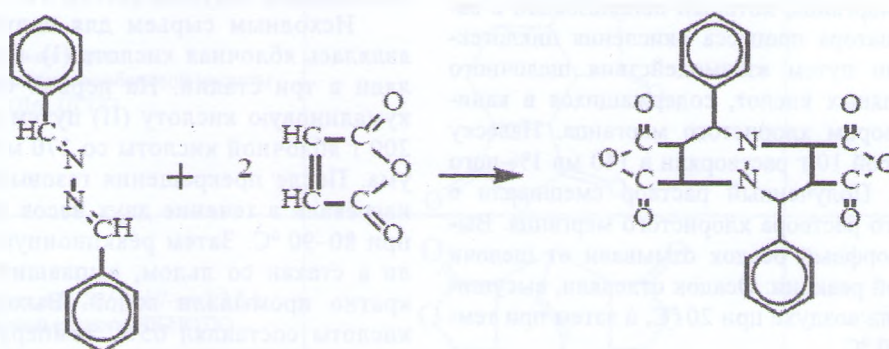


Рисунок 3 — Схема реакции получения ДАФАЦО

Fig. 3 — Reaction scheme of synthesis of dianhydride 4,8-diphenyl-1,5-diazabicyclo-/3,3,0/-octane-2,3,6,7-tetracarboxylic acid

Таблица 2 — Рецепт модифицированных меламиноалкидных лаков
Table 2 — Formulation of modified melamine-alkyd varnishes

Компонент	Содержание, мас. %	Массовая доля сухого вещества, %
Кокосовое масло	11,2	11,2
Касторовое масло	11,2	11,2
Глицерин	14,3	14,3
Сода кальцинированная	0,02	0,02
Фталевый ангидрид	23,9–23,2	23,9–23,2
Диангидрид-модификатор	0,08–0,7	0,08–0,7
Ксилол для азеотропной отгонки реакционной воды	1,25	–
Смола К-421-02, г (50% раствор в бутаноле)	18,9	9,45
Растворители	19,2	–
Итого:	100,0	70,0

0,7 мас.%, т. е. количество замещенного на четырехфункциональный диангидрид фталевого ангидрида составляло от 0,5 мас.% до 3 мас.%. Такой интервал выбран в связи с тем, что при большем добавлении данных сомономеров-модификаторов происходит гелеобразование на стадии синтеза алкидного олигомера, что нельзя допускать в силу потери полимером способности к пленкообразованию.

После синтеза алкидного олигомера осуществляли постановку лака на тип при добавлении МФО марки К-421-02, а также растворителей

(растворитель: нефрас150/200 в соотношении 1 : 1) до вязкости 90–140 с согласно ГОСТ 8420.

Результаты и их обсуждение

Молекулярные массы и молекулярно-массовые распределения синтезируемых АО на основе исследованных диангидридов зависят, как и для алкидов на основе фталевого ангидрида, от метода и условий синтеза [13, 14].

Условия синтеза АО отличаются температурой, продолжительностью, присутствием или отсутствием катализаторов. Протекание стадии перэтерифи-

кации контролировали по растворимости продуктов реакции в этиловом спирте, а на стадии конденсации — по молекулярной массе олигомера и по содержанию кислотных и гидроксильных групп в отбираемых пробах олигомера, экспериментально определяя их кислотные и гидроксильные числа.

Синтез АО включает следующие стадии.

Первая стадия — переэтерификация полиола (глицерина) с растительными маслами: кокосовым и касторовым. Реакцию проводили в условиях, приближенных к производству при температуре $245 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 0,5–2 ч с применением в качестве катализатора кальцинированной соды, в инертной среде (в токе азота). Ход процесса алкоголиза контролировали по растворимости пробы этерификата в этиловом спирте. Растворимость реакционной смеси начинали проверять после достижения температуры в реакционной среде 240°C и продолжали каждые 10–15 минут. Полная растворимость пробы в этаноле при соотношении 1 : 10 при $18\text{--}20^\circ\text{C}$ является свидетельством окончания процесса переэтерификации. Взаимодействие компонентов описывается схемой реакции, представленной на рис. 4. R на рисунке — линейные жирнокислотные остатки растительных масел.

В условиях проведения эксперимента исчезновение расслоения системы масло-глицерин, т. е. ее

гомогенизацию, наблюдали в течение 30–60 мин, в зависимости от температуры проведения переэтерификации и интенсивности перемешивания реакционной смеси. За процессом алкоголиза кокосового и касторового масла глицерином наблюдали визуально. Установлено, что по истечении указанного времени анализируемая система краткосрочно, в течение 1–2 мин, мутнеет. Затем происходит полное растворение компонентов смеси в этаноле.

На второй стадии, стадии конденсации, полученный продукт переэтерификации взаимодействует со смесью фталевого ангидрида и модифицирующего диангирида с получением неполных кислых эфиров различного строения. Далее следует их поликонденсация. Реакцию проводили в инертной среде в присутствии небольшого количества ксилола для азеотропной отгонки низкомолекулярного продукта реакции (воды) при температуре $180\text{--}190^\circ\text{C}$ в течение 2,5–4,5 ч. Контроль за продолжительностью стадии конденсации осуществляли по значениям кислотного числа, обеспечивающим растворимость синтезируемого олигомера в органических растворителях (т. е. его линейную или разветвленную структуру). Синтез останавливали при достижении кислотного числа 15–20 мг KOH/г. Вторая стадия синтеза описывается схемой реакции, показанной на рис. 5.

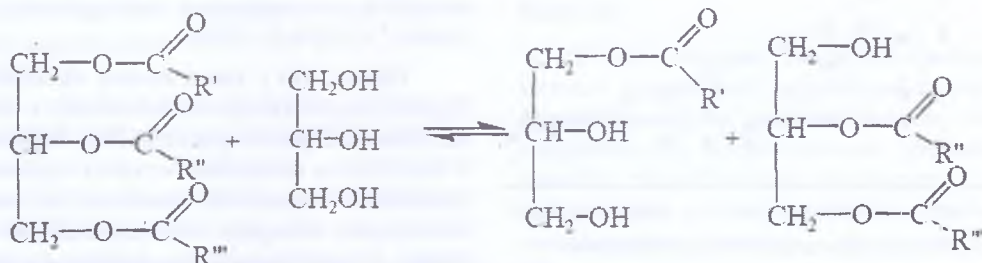


Рисунок 4 — Схема реакции переэтерификация полиола с растительными маслами
Fig. 4 — Reaction scheme of transesterification of polyol with oils

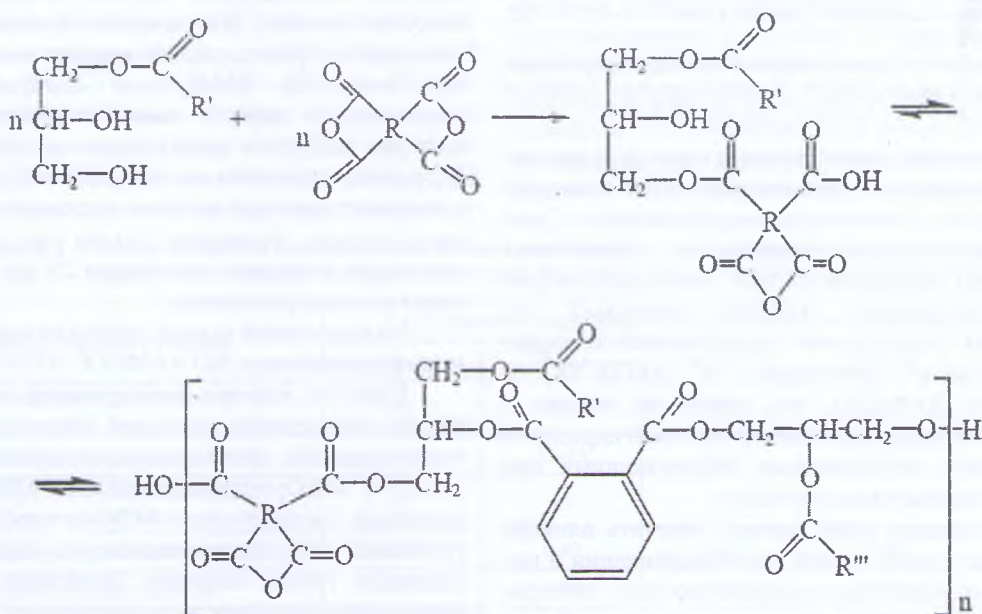


Рисунок 5 — Схемы реакций второй стадии синтеза АО
Fig. 5 — Reaction schemes of the second stage of the synthesis of alkyd oligomer

Поскольку после первой стадии перэтерификации в системе содержатся моно-, ди-, триглицериды, а также свободный глицерин, то вторая стадия синтеза АО после добавления в реакционную среду расчетного количества фталевого ангидрида смеси с исследуемыми четырехфункциональными диангидридами происходит в системе сложного состава, что обуславливает получение сложноэфирных олигомеров с широким молекулярно-массовым распределением.

На рис. 6 представлена зависимость кислотного числа от продолжительности второй стадии синтеза при различном содержании модифицирующего ДАФАЦО в реакционной смеси. Видно, что с течением времени кислотное число уменьшается, что связано с уменьшением числа свободных карбоксильных групп и, соответственно, с увеличением молекулярной массы олигоэфира. При этом, чем выше содержание ДАФАЦО в реакционной смеси, тем больше значение кислотного числа, что связано с четырехфункциональностью данного сомономер-модификатора.

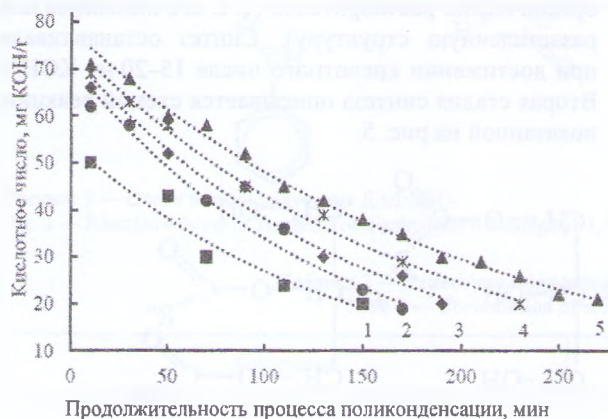


Рисунок 6 — Зависимость кислотного числа олигоэфира, синтезированного с использованием ДАФАЦО, от продолжительности поликонденсации. Содержание ДАФАЦО, мас. %: 1 — 0,1; 2 — 0,2; 3 — 0,3; 4 — 0,4; 5 — 0,5

Fig. 6 — Dependence of the acid number of the oligoester synthesized using DAFATSO on the duration of polycondensation. Content of DAFATSO, wt. %: 1 — 0.1; 2 — 0.2; 3 — 0.3; 4 — 0.4; 5 — 0.5

Аналогичные зависимости получили и при исследовании кинетики поликонденсации с использованием других сомономер-модификаторов. Сравнение кинетических кривых с одинаковым содержанием модифицирующих диангидридов различного химического строения показывает, что наибольшей реакционной способностью обладает пиромеллитовый диангидрид и ДАГЦГТК, а наименьшей ДАФАЦО, что, возможно, связано с пространственным строением этих диангидридов и стерическими затруднениями, возникающими при наличии объемных заместителей.

Представляло также интерес изучить влияние продолжительности стадии перэтерификации и выдержки продуктов перэтерификации при температуре $245 \pm 5^\circ\text{C}$ после достижения реакционной смесью гомогенности на конечные свойства алкидного лака. На рис. 7 представлены зависимости кислотного

числа АО от продолжительности процесса поликонденсации и времени выдержки продуктов реакции перэтерификации кокосового и касторового масел с глицерином.

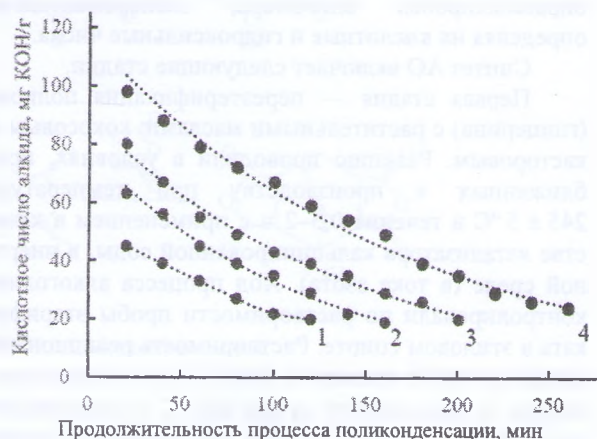


Рисунок 7 — Влияние времени выдержки продуктов реакции перэтерификации кокосового и касторового масла глицерином на изменение кислотного числа и продолжительность второй стадии синтеза алкидного олигомера, синтезированного с использованием ДАГЦГТК до кислотного числа 20 мг КОН/г: 1 — 5 мин; 2 — 10 мин; 3 — 20 мин; 4 — 30 мин

Fig. 7 — Effect of the holding time of the products of the reaction of transesterification of coconut and castor oil with glycerin on the change in the acid number and the duration of the second stage of the synthesis of the alkyd oligomer synthesized using DAGCGTK to the acid number of 20 mg KOH/g: 1 — 5 min; 2 — 10 min; 3 — 20 min; 4 — 30 min

Видно, что с увеличением времени выдержки перэтерификата продолжительность стадии поликонденсации увеличивается. Это, вероятно, связано с тем, что на начальных стадиях процесса перэтерификации образуется наибольшее количество α-мономеров, которые легче вступают во взаимодействие с кислотными компонентами реакционной смеси, приводя к образованию олигомера с более высокой молекулярной массой за меньший промежуток времени. Это предположение также подтверждается результатами анализа свойств лаковых покрытий. Наилучший комплекс физико-механических свойств имеют покрытия, полученные при выдержке алкоголизата не более 10 мин. Выдержка более 20 мин увеличивает риск гелеобразования даже при высоких значениях кислотных чисел алкида. Выдержка 30 мин уже при кислотном числе алкидного олигомера 23 мг КОН/г приводит к гелеобразованию.

На следующей стадии получали композиции из модифицированных АО и МФО К-421-02.

Известно, что при формировании покрытий горячего отверждения протекает совокупность химических реакций, таких как гомоконденсация отдельно АО и МФО, гетероконденсация МФО с АО по концевым аминогруппам МФО с карбоксильными группами АО, гидроксильных и карбоксильных концевых групп сложного полиэфира, концевых гидроксиметиловых и гидроксильных групп МФО и АО [1]. При этом, степень гомоконденсации МФО определяется реакционной способностью его функ-

циональных групп $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{OH}$ и обусловлена типом АО, 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 [2]. Гетерополиконденсация, то есть взаимоотверждение макромолекул различных 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.

При получении композиций из модифицированных АО и МФО наблюдается хорошая совместимость компонентов. Высокая реакционная способность синтезированных АО обеспечивается достаточно большим содержанием в системе карбоксильных групп (от двух- и четырехфункциональных ангидридов), гидроксильных (от продуктов перэтерификации масел с глицерином), амино- и гидроксиметилольных групп меламинаформальдегидной смолы, а также неопределенностью ДБЦОТК. Это обеспечивает большую разветвленность олигомера на стадии синтеза и, соответственно, большую степень сшивки на стадии формирования покрытия, следствием чего является улучшение таких характеристик, как адгезия, прочность при ударе, степень отверждения и др.

В табл. 3 представлены основные свойства лаковых покрытий в зависимости от природы сомономеров-модификаторов. Количество замещенного при синтезе фталевого ангидрида на четырехфункциональный диангидрид для всех образцов составило 3%. Анализ данных таблицы позволяет сделать вывод, что твердость модифицированных алкидных покрытий в зависимости от природы сомономера-модификатора увеличивается в ряду: немодифицированный алкид; алкид, модифицированный ДАГЦГТК, ДБЦОТК, ДАФАЦО, ПМДА. Наилучшей ударной прочностью обладает образец, синтезированный с использованием в качестве сомономера ДАФАЦО. Как было показано ранее [15], введение в структуру олигомера мономерных звень-

ев, имеющих объемное пространственное строение, способствует дополнительному изгибу макромолекулы в диазобидциклооктановых фрагментах ДАФАЦО, создавая более эластичную и «рыхлую» структуру сополимера. При этом твердость покрытия достаточно высокая, что объясняется высокой степенью отверждения олигомера.

Можно также заметить, что время отверждения покрытий при 110°C до степени 3 зависит от природы сомономера и существенно снижается для образцов, модифицированных изученными диангидридами. Наименьшее его значение, 13 мин, имеют алкиды на основе ПМДА и ДАГЦГТК, что связано с их высокой реакционной способностью и пространственным строением. ДБЦОТК и ДАФАЦО также отверждаются значительно быстрее, чем немодифицированный алкид, однако в силу наличия пространственной структуры и объемных заместителей процесс отверждения протекает несколько медленнее.

Стоит отметить, что из-за большой молекулярной массы модифицированных олигомеров, по сравнению с исходным, для достижения их рабочей вязкости 90 с, требуется большее количество растворителя. Это приводит к некоторому снижению содержания сухого остатка в лаке.

Выводы

Таким образом, модифицирование алкидных олигомеров в процессе синтеза четырехфункциональными диангидридами, содержащими алифатические, ароматические фрагменты, шестичленные бициклические фрагменты с неопределенной связью в составе молекулы, а также дифенилдиазобидциклооктановые фрагменты, имеющие объемное пространственное строение, позволяет получать лаковые покрытия с комплексом улучшенных свойств. По сравнению с промышленно производимыми аналогами, покрытия на основе синтезированных алкидов обладают большей твердостью до 0,40 отн. ед., что в значительной мере повышает их устойчивость к таким факторам эксплуатации, как царапанье и истирание. Одновременно с этим увеличивается прочность покрытий

Таблица 3 — Свойства лаков и покрытий на их основе в зависимости от природы сомономера-модификатора
Table 3 — Properties of varnish and coatings based on them depending on the nature of the comonomer-modifier

Свойства лаковых покрытий	Сомономер-модификатор, использованный для синтеза алкида, мас. %				
	–	ПМДА	ДАГЦГТК	ДБЦОТК	ДАФАЦО
Вязкость условная при сухом остатке 70 ± 2 %, с	90	110	100	125	140
Толщина покрытия, мкм	23–26	23–25	23–25	22–25	23–25
Время отверждения покрытия при 110°C до степени 3, мин	30	13	13	15	20
Твердость покрытий по маятнику, отн. ед.	0,26	0,40	0,36	0,38	0,39
Прочность при ударе, см	30	40	45	45	60
Адгезия, балл	1	1	1	1	1
Степень отверждения покрытия, %	96,3	99,2	99,0	99,7	98,0

при ударе с 30 см до 40–60 см за счет введения в структуру олигомеров мономерных звеньев, способствующих дополнительному изгибу макромолекул и формированию более эластичной структуры сополимера. Кроме того, новые пленкообразующие имеют меньшее время отверждения покрытий, по сравнению с немодифицированным алкидом, достигая при этом более высокой степени отверждения.

Полученные результаты дают основание предложить представленные материалы для использования в лакокрасочной промышленности при производстве меламиналкидных эмалей, которые могут найти применение в автомобиле- и тракторостроении, снижая энергоемкость процесса окраски и улучшая качество лакокрасочных покрытий.

Обозначения

АБОК — ангидрид бицикло[2,2,2]окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (VII); АО — алкидный олигомер; ДАГЦГТК — диангидрид 1,2,3,4-циклогексантетракарбоновой кислоты; ДАФАЦО — диангидрид 4,8-дифенил-1,5-диазабиицикло-/3,3,0/-октан-2,3,6,7-тетракарбоновой кислоты; ДБЦОТК — диангидрид бицикло[2,2,2]-окт-7-ен-2,3,5,6 тетракарбоновой кислоты; МФО — меламинформальдегидный олигомер; ПМДА — пиромеллитовый диангидрид; n_D^{20} — показатель преломления при 20 °С.

Литература

1. Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т., Глоба А. И. Химическая модификация пленкообразующих веществ : учеб. пособие для студентов специальности «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий». Минск : БГУ, 2012. 381 с.
2. Дринберг А. С. Новый тип алкидных олигомеров // Новое слово в науке и практике: гипотезы и апробация результатов исследований. 2013. № 5. С. 128–133.
3. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. М. : Пэйнт-Медиа, 2007. 237 с.
4. Баскаков П. С., Строкова В. В., Мальцева К. П. К вопросу о совмещении винилированного алкидного олигомера и акриловых сополимеров // Известия Санкт-Петербургского технологического института (технического университета). 2016. № 37 (63). С. 90–94.
5. Uzoh C. F., Obodo N. J., Onukwuli O. D. Exploring the effect of styrene and anhydride ratio on the coating properties of non-drying vegetable oil based alkyd resin // Journal of King Saud University – Engineering Sciences, 2018, vol. 30, is. 1, pp. 12–21. doi: 10.1016/j.jksues.2015.12.004
6. Pathan S., Ahmad S. s-Triazine ring-modified waterborne alkyd: synthesis, characterization, antibacterial and electrochemical corrosion studies // ACS Sustainable Chemistry Engineering, 2013, vol. 1, is. 10, pp. 1246–1257. doi: 10.1021/sc4001077
7. Hadzich A., Gross G. A., Leimbach M., Ispas A., Bund A., Flores S. Effect of polyalcohols on the anticorrosive behaviour of alkyd coatings prepared with drying oils // Progress in Organic Coatings, 2020, vol. 145. doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105671.
8. Jovičić M., Radičević R., Pavličević J., Bera O., Govedarica D. Synthesis and characterization of ricinoleic acid based hyperbranched alkyds for coating application // Progress in Organic Coatings, 2020, vol. 148. doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105832
9. Ikladiou N. E., Asaad J. N., Emira H. S., Mansour S. H. Alkyd resins based on hyperbranched polyesters and PET waste for coating applications // Progress in Organic Coatings. Part B, 2017, vol. 102, pp. 217–224. doi: 10.1016/j.porgcoat.2016.10.015
10. Chardon F., Denis M., Negrell C., Caillol S. Hybrid alkyds, the glowing route to reach cutting-edge properties? // Progress in Organic Coatings, 2021, vol. 151. doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.106025
11. Патент 10685 РБ, МПК С07С 51/083, С 07В 307/00. Способ получения диангирида бицикло[2,2,2]-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты / Э. Т. Крутько, Т. А. Жарская, А. И. Глоба, Н. Р. Прокопчук, О. В. Шурко; заявитель Белорусский гос. технол. ун-т. N а 20060572; заявл. 08.06.2006; опубл. 30.06.2008.
12. Глоба А. И. Синтез, регулирование структуры и свойств пленкообразующих имидосодержащих композиций для функциональных покрытий: дис. канд. хим. наук : 02.00.06. Минск, 2011. 150 с.
13. Добровинский Л. А., Рудкий И. В. Производство алкидных лаков. Настоящее и будущее // Лакокрасочные материалы и их применение. 2005. № 5. С. 3–4.
14. Иванов С. А., Гершанова Э. Л., Михитарова З. А., Цейтлин Г. М. Стадия алкоголиза в синтезе алкидных олигомеров // Лакокрасочные материалы и их применение. 1998. № 6. С. 6–11.
15. Глоба А. И., Зеленковский В. М., Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т. Растворимые блок-сополиимиды // Доклады НАН Беларуси. 2011. Т. 55, № 3. С. 79–82.

References

1. Prokopchuk N. R., Krut'ko E. T., Globa A. I. *Khimicheskaya modifikatsiya plenkoobrazuyushchikh veshchestv* [Chemical modification of film-forming substances]. Minsk : BSTU Publ., 2012. 381 p.
2. Drinberg A. S. Novyy tip alkidnykh oligomerov [A new type of alkyd oligomers]. *Novoe slovo v nauke i praktike: gipotezy i aprobatsiya rezul'tatov issledovaniy* [A new word in science and practice: hypotheses and testing of research results], 2013, no. 5, pp. 128–133.
3. Myuller B., Pot U. *Lakokrasochnye materialy i pokrytiya. Printsipy sostavleniya retseptur* [Paint and varnish materials and coatings. Principles of compounding recipes]. Moscow : Peynt-Media Publ., 2007. 237 p.
4. Baskakov P. S., Strokova V. V., Mal'tseva K. P. K voprosu o sovmeshchenii vinilirovannogo alkidnogo oligomera i akrilovykh sopolimerov [On the question of combining a vinylated alkyd oligomer and acrylic copolymers]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta)* [Proceedings of the St. Petersburg Institute of Technology (Technical University)], 2016, no. 37 (63), pp. 90–94.
5. Uzoh C. F., Obodo N. J., Onukwuli O. D. Exploring the effect of styrene and anhydride ratio on the coating properties of non-drying vegetable oil based alkyd resin. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*, 2018, vol. 30, is. 1, pp. 12–21. doi: 10.1016/j.jksues.2015.12.004
6. Pathan S., Ahmad S. s-Triazine ring-modified waterborne alkyd: synthesis, characterization, antibacterial and electrochemical corrosion studies. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2013, vol. 1, is. 10, pp. 1246–1257. doi: 10.1021/sc4001077
7. Hadzich A., Gross G. A., Leimbach M., Ispas A., Bund A., Flores S. Effect of polyalcohols on the anticorrosive behaviour of alkyd coatings prepared with drying oils. *Progress in Organic Coatings*, 2020, vol. 145. doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105671.
8. Jovičić M., Radičević R., Pavličević J., Bera O., Govedarica D. Synthesis and characterization of ricinoleic acid based hyperbranched alkyds for coating application. *Progress in Organic Coatings*, 2020, vol. 148. doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105832
9. Ikladiou N. E., Asaad J. N., Emira H. S., Mansour S. H. Alkyd resins based on hyperbranched polyesters and PET waste for coating applications. *Progress in Organic Coatings. Part B*, 2017, vol. 102, pp. 217–224. doi: 10.1016/j.porgcoat.2016.10.015
10. Chardon F., Denis M., Negrell C., Caillol S. Hybrid alkyds, the glowing route to reach cutting-edge properties? *Progress in Organic Coatings*, 2021, vol. 151. doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.106025
11. Krut'ko E. T., Zharskaya T. A., Globa A. I., Prokopchuk N. R., Shchurko O. V. Sposob polucheniya diangidrida bisiklo[2,2,2]-

- okt-7-en-2,3,5,6-tetrakarbonovoy kisloty [Method for the preparation of bicyclo[2,2,2]-oct-7-en-2,3,5,6-tetracarboxylic acid dianhydride]. Patent RB, no. 10685, 2008.
12. Globa A. I. Sintez, regulirovanie struktury i svoystv plenkoobrazuyushchikh imidosoderzhashchikh kompozitsiy dlya funktsional'nykh pokrytiy. Diss. kand. khim. nauk [Synthesis, regulation of the structure and properties of film-forming imide-containing compositions for functional coatings. PhD chem. sci. diss.]. Minsk, 2011. 150 p.
 13. Dobrovinskiy L. A., Rutskiy I. V. Proizvodstvo alkidnykh lakov. Nastoyashchee i budushchee [Production of alkyd lacquers. Present and future]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye* [Russian Coatings Journal], 2005, no. 5, pp. 3–4.
 14. Ivanov S. A., Gershanova E. L., Mikhitarova Z. A., Tseytin G. M. Stadiya alkogoliza v sinteze alkidnykh oligomerov [The stage of alcoholism in the synthesis of alkyd oligomers]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye* [Russian Coatings Journal], 1998, no. 6, pp. 6–11.
 15. Globa A. I., Zelenkovskiy V. M., Prokopchuk N. R., Krut'ko E. T. Rastvorimye blok-sopoliimidy [Soluble block copolyimides]. *Doklady NAN Belarusi* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus], 2011, vol. 55, no. 3, pp. 79–82.

Поступила в редакцию 22.06.2021

© А. И. Глоба, Э. Т. Крутько, Н. Р. Прокопчук, 2021