

DOI: 10.32864/polymmattech-2022-8-1-31-39

УДК 667.621.633:667.621.424

## ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕГИДРАТИРОВАННОГО КАСТОРОВОГО МАСЛА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ ЕГО В КАЧЕСТВЕ СОМОНОМЕРА В АЛКИДНО-СТИРОЛЬНЫХ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЯХ

Е. И. ЯБЛОНСКАЯ\*, Н. Р. ПРОКОПЧУК, А. Л. ЕГОРОВА

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

*Цель работы — разработка технологии получения дегидратированного касторового масла, пригодного в качестве сомономера для синтеза алкидно-стирольных пленкообразователей.*

*Дегидратацию касторового масла осуществляли двумя способами: 1 — под вакуумом; 2 — в токе инертного газа азеотропным способом, без возврата растворителя в реакционную массу. Для дегидратации касторового масла в качестве катализаторов использовали серную кислоту и бисульфат натрия. Во время дегидратации из реакционной массы отбирали пробы для определения значений йодного числа, вязкости по Брукфильду и цвета по йодометрической шкале. Авторы провели исследования, направленные на подбор типа катализатора и установление технологических особенностей, соблюдение которых позволяет получать продукт требуемого качества для синтеза алкидно-стирольных пленкообразователей. Определено, что применение бисульфата натрия позволяет получить дегидратированное касторовое масло с сочетанием свойств, необходимых для успешного синтеза алкидно-стирольной смолы: низкая вязкость, высокое значение йодного числа и светлый цвет. Установлена зависимость скорости нагрева реакционной массы с 220 °С до 260 °С в процессе дегидратации касторового масла на физико-химические свойства готового продукта. Разработана технология получения дегидратированного касторового масла, согласно которой при синтезе в лабораторных условиях дегидратацию рекомендуется осуществлять с применением бисульфата натрия в токе инертного газа азеотропным способом со ступенчатым нагревом реакционной массы: нагрев до 210–220 °С; термостатирование в течение 1 ч; нагрев с 220 °С до 260 °С в течение 40 мин; завершение синтеза — охлаждение. По данной технологии получен продукт дегидратации касторового масла, характеризующийся низкой вязкостью не более 300 сП в сочетании с высоким значением йодного числа не менее 135 мг I<sub>2</sub>/100 г и светлым цветом. Цвет по йодометрической шкале не более 60 мг I<sub>2</sub>/100 см<sup>3</sup>. Авторами по результатам проведенной работы подтверждено, что разработанная технология позволяет получить дегидратированное касторовое масло, пригодное в качестве сомономера для синтеза алкидно-стирольных пленкообразователей.*

**Ключевые слова:** биосырье, касторовое масло, бисульфат натрия, дегидратация, вязкость, йодное число, цвет по йодометрической шкале.

## OPTIMIZATION OF DEHYDRATED CASTOR OIL PRODUCTION TECHNOLOGY FOR ITS APPLICATION AS A CO-MONOMER IN ALKYD-STYRENE FILM FORMERS

K. I. YABLONSKAYA\*, N. R. PROKOPCHUK, A. L. YEGOROVA

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

\*Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: yablonskayakatsiaryna@gmail.com

*The purpose of the work is to develop a technology for obtaining dehydrated castor oil, suitable as a comonomer for the synthesis of alkyd-styrene film formers. Dehydration of castor oil was carried out in two ways: 1 — under vacuum; 2 — in an inert gas flow by an azeotropic method (without returning the solvent to the reaction mass). For the dehydration of castor oil, catalysts were used: sulfuric acid and sodium bisulfate. During dehydration, samples were taken from the reaction mass to determine the values of iodine number, Brookfield viscosity and iodometric scale color. The authors have carried out researches directed to selection of catalyst type and establishment of technological features which observance allows to receive a product of required quality for synthesis of alkyd-styrene film formers. It has been determined that the use of sodium bisulfate makes it possible to obtain dehydrated castor oil with a combination of properties necessary for the successful synthesis of alkyd-styrene resin: low viscosity, high iodine value and light color. The dependence of the rate of heating of the reaction mass from 220 °C to 260 °C during the dehydration of castor oil on the physicochemical properties of the finished product has been established. The technology for obtaining dehydrated castor oil has been developed according to which at synthesis in laboratory conditions dehydration is recommended to be performed with sodium bisulfate in a flow of inert gas by azeotropic method with stepwise heating of the reaction mass: heating to 210–220 °C; thermostating during 1 h; heating from 220 °C to 260 °C in 40 min; finishing the synthesis — turning off the heating. The product of castor oil dehydration, characterized by low viscosity (not more than 300 cP) in combination with high iodine number (not less than 135 mg I<sub>2</sub>/100 g) and light color (iodometric scale color not more than 60 mg I<sub>2</sub>/100 cm<sup>3</sup>) was obtained by this technology. The authors have confirmed by the results of their work that the developed production technology allows obtaining dehydrated castor oil suitable as a bio-raw material for the synthesis of alkyd-styrene film formers.*

**Keywords:** bio-raw materials, castor oil, sodium bisulfate, dehydration, viscosity, iodine number, iodometric scale color.

## Введение

Одно из направлений, по которым развивается «зеленая химия», — использование возобновляемых источников сырья, материалов, реагентов [1–2]. Поэтому интерес к химическим продуктам, получаемым из возобновляемого сырья, постоянно растет [3]. Современная лакокрасочная промышленность также развивается в направлении существенного снижения негативного влияния производственных факторов на окружающую среду. Рынок лакокрасочных материалов на основе биосырья рассматривается как расширяющаяся ниша. Благодаря законодательству, которое заставляет отрасль отойти от существующего традиционного синтетического сырья и искать альтернативные компоненты в ближайшие годы ожидается рост производства лакокрасочных материалов на биооснове [4].

Доля использования классических алкидных материалов до сих пор достаточно велика несмотря на очевидное вытеснение лакокрасочных материалов на основе алкидных смол из многих сфер применения водоразбавляемыми материалами на базе полимерных дисперсий. Возвращение интереса к алкидной технологии связано с тем, что для получения алкидных смол используют растительные масла, т.е. возобновляемое сырье [5].

Алкидно-стирольные смолы относят к особому классу пленкообразующих материалов, на основе которых получают быстросохнущие лакокрасочные материалы естественной сушки. Получение гомогенных продуктов сополимеризации алкидных олигомеров со стиролом (без содержания полистирола) сопряжено с рядом трудностей, т. к. даже незначительное количество остаточного полистирола тер-

модинамически несовместимы с алкидными смолами. Алкидно-стирольные сополимеры получают гомогенными лишь в том случае, если в состав рецептуры алкидных пленкообразователей входит достаточное количество жирнокислотных остатков растительных масел, обладающих как сопряженными, так и изолированными двойными связями.

Согласно проведенному анализу рынка полимеров на биооснове во всем мире в 2019 г. [6] пищевые и непищевые растительные масла, такие как касторовое масло (КМ), составляют приблизительно 9% от 5 млн тонн биомассы, необходимой для производства 3,6 млн тонн полимеров на биооснове. Учитывая постоянный рост производства полимеров на биооснове, потребность в сырье из биомассы является актуальным направлением. Ожидается, что использование продуктов нефтехимии сократится из-за истощения ископаемых ресурсов и роста экологических проблем, поэтому КМ становится важным сырьем на биологической основе для промышленного применения [7–9]. Тем более, что в состав КМ преимущественно входят триглицериды 12-гидрокси-9(Z)-октадеценной кислоты (рицинолевой кислоты) (рис. 1).

В результате дегидратации рицинолевой кислоты получают изомеры диеновых кислот с сопряженными (9,11-октадекадиеновая кислота) и изолированными (9,12-октадекадиеновая кислота или линолевая кислота) двойными связями (рис. 2), которые имеют высокую реакционную способность к сополимеризации с полимеризационно-активными мономерами, способность к окислительной полимеризации и формированию покрытия в тонком слое в обычных условиях. Этим и обусловлен интерес к изучению процесса дегидратации КМ.

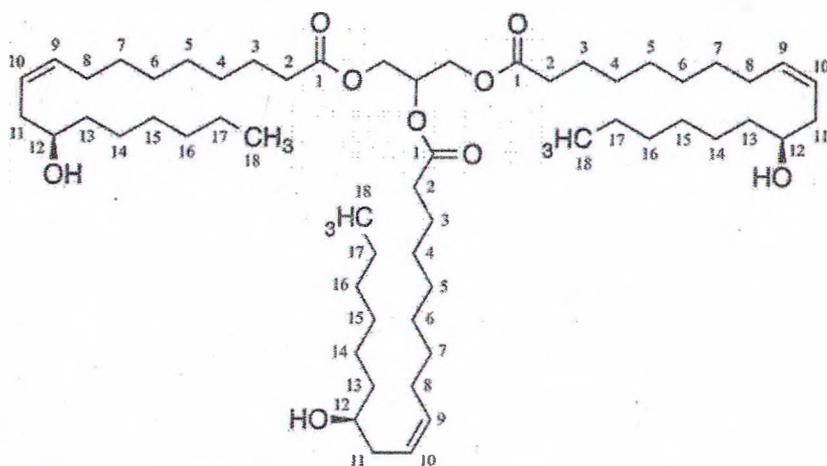


Рисунок 1 — Структурная формула основного компонента касторового масла — триглицерида рицинолевой кислоты  
 Fig. 1 — Structural formula of the main component of castor oil – triglyceride of ricinoleic acid

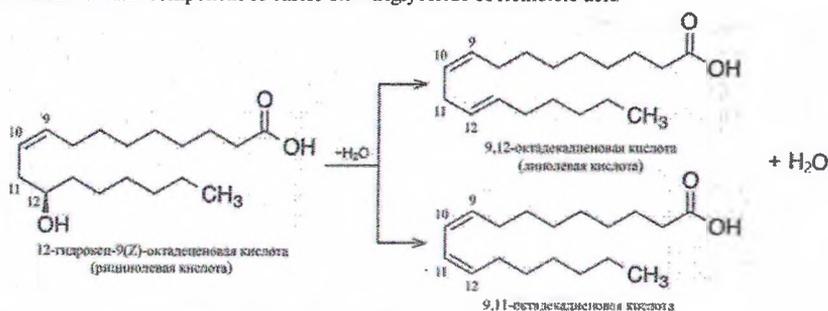


Рисунок 2 — Схема процесса дегидратации рицинолевой кислоты  
 Fig. 2 — Scheme of the dehydration process of ricinoleic acid

ДКМ является хорошей альтернативой высыхающим маслам, по скорости высыхания оно сходно с льняным полимеризованным и несколько уступает тунговому маслу, что обусловлено наличием только двух двойных связей. С другой стороны, относительно небольшая ненасыщенность ДКМ и высокая конверсия сопряженных двойных связей при окислительных процессах обуславливают повышенную атмосферостойкость, что, в свою очередь, привело к широкому применению этого масла в производстве лакокрасочных материалов [10].

Также известно [11], что у белых пигментированных лакокрасочных покрытий стабильность цвета зависит от стабильности цвета пленкообразователя. Все белые краски на основе смол, содержащие ненасыщенные жирные кислоты растительных масел, желтеют при старении, особенно в темноте или плохо освещенных местах. Пожелтение вызывается линоленовой кислотой растительного масла, в то время как линолевая кислота действует значительно слабее. Поэтому алкиды на основе ДКМ не желтеют в процессе эксплуатации в атмосферных условиях. Это является существенным преимуществом при выборе связующего для получения лакокрасочных материалов светлых тонов. Кроме того, возможность применения ДКМ в качестве модификатора алкидных смол позволяет заменить и экономить дефицитное льняное и другие пищевые масла.

Учитывая вышесказанное, для модифицирова-

ния алкидных олигомеров, которые будут использоваться для синтеза алкидно-стирольных смол, выбрано ДКМ.

Индия, Китай и Бразилия являются ведущими поставщиками КМ в мире [12]. Благодаря обилию семян клещевины Индия стала крупнейшим в мире производителем и безусловным лидером по объемам экспорта КМ и производных КМ, таких как 12-гидроксистеариновая кислота, касторовый воск, ДКМ, ундециленовая кислота и другие

На территории Республики Беларусь ДКМ не производится. Закупка данного сырья на зарубежном рынке осложнена рядом факторов: обычно ДКМ продают в больших объемах, что при небольшом производстве влияет на стоимость и конкурентоспособность производимого продукта; нерегулярные поставки приводят к простоям на производстве; окисление сырья при перевозке снижает качество производимых продуктов на основе ДКМ. Кроме того, закупаемое ДКМ не всегда пригодно для сополимеризации с полимеризационно-активными мономерами, т. к. часть сопряженных связей в ДКМ вступает в реакцию полимеризации. Поэтому для синтеза отечественных алкидно-стирольных пленкообразователей необходимы исследования, направленные на развитие технологий получения ДКМ.

Свойства ДКМ зависят от многих факторов, например: тип и количество катализатора, температура проведения синтеза, интенсивность и способ

перемешивания, применение инертного газа и другое, поэтому необходимо выявить важные технологические особенности, соблюдение которых позволит получать продукт требуемого качества.

**Цель работы** — разработка технологии получения ДКМ, пригодного в качестве сомономера для синтеза алкидно-стирольных пленкообразователей.

### Материалы и методы исследования

**Материалы.** Объектами исследования являлись образцы ДКМ, полученные различными способами в лабораторных условиях. Для синтеза ДКМ использовали следующие материалы:

– касторовое масло соответствует ГОСТ 6757. ИЧ (йодное число) — не менее 83 мг I<sub>2</sub>/100 г; вязкость по Брукфильду — (20 °С, 750 с<sup>-1</sup>) 919 сП; цвет по йодометрической шкале — не более 3 мг I<sub>2</sub>/100 см<sup>3</sup>;

– в качестве катализаторов использовали серную кислоту (ГОСТ 2184), бисульфат натрия технический (ГОСТ 6053);

– ксилол нефтяной марки Б (ГОСТ 9410 изм. 1-3) для азеотропной отгонки воды, образующейся в процессе дегидратации КМ. Удаление азеотропной смеси осуществляли с помощью ловушки Дина-Старка без возврата растворителя в реакционную массу;

– азот газообразный (ГОСТ 9293) для проведения процесса в токе инертного газа.

Образцы ДКМ синтезировали по рецептурам, представленным в табл. 1.

**Процесс дегидратации.** Дегидратацию КМ осуществляли двумя способами: 1 — под вакуумом; 2 — в токе инертного газа азеотропным способом (без возврата растворителя в реакционную массу). Катализатор вводили однократно в реакционную массу. Дегидратацию проводили при разных температурных режимах. По способу 1 нагревали только до 210–220 °С и термостатировали при такой температуре 140 мин, так как дальнейший нагрев мог привести к деструкции масла. По способу 2 осуществляли ступенчатый нагрев: сначала реакционную массу нагревали до 210–220 °С, термостатировали ее при такой температуре в течение 1 часа, далее поднимали температуру до 260 °С и термоста-

тировали при такой температуре 40 мин. Выбор таких температурных режимов обусловлен тем, что при более низкой температуре до 260 °С получали низковязкий продукт за счет уменьшения степени конверсии процесса полимеризации.

Во время дегидратации КМ из реакционной массы отбирали пробы для определения значений йодного числа (ИЧ), вязкости по Брукфильду и цвета по йодометрической шкале. При определении характеристик образцов ДКМ использовали стандартные методики. Вязкость по Брукфильду определяли согласно ГОСТ 25276 на вискозиметре Брукфильда «BROOKFIELD CAP 2000+» («АМТЕК Brookfield», США), температура измерения — 20 °С, скорость сдвига — 750 с<sup>-1</sup>, шпиндель № 3. Цвет по йодометрической шкале определяли согласно ГОСТ 19266. ИЧ определяли по методу Вобурна (Woburn method), который позволяет определить общую ненасыщенность или истинное ИЧ масел. Этот метод основан на присоединении галогенов ко всем двойным связям жирных кислот [13].

### Результаты и их обсуждение

По нашему мнению, ДКМ для синтеза алкидно-стирольных смол должно обладать следующими свойствами:

– невысокая вязкость, потому что при сополимеризации алкидной смолы со стиролом, значительно повышается средняя молекулярная масса связующего, а при использовании высоковязкого ДКМ получится высоковязкий алкидный олигомер и это может привести к желатинизации алкидно-стирольной смолы при синтезе;

– высокая степень ненасыщенности, т. е. высокое значение ИЧ, что является необходимым условием для получения гомогенных продуктов сополимеризации алкидных олигомеров со стиролом;

– светлый цвет, т. к. на основе светлого ДКМ можно получить продукты светлого оттенка, что расширяет область их применения для получения пигментированных лакокрасочных материалов.

Предварительно установлено, что осуществление дегидратации КМ при 180–200 °С в присутствии

Таблица 1 — Соотношение компонентов для процесса дегидратации КМ  
Table 1 — Ratio of components for the process of dehydration of castor oil

Компонент	Содержание компонента, мас. %			
	рецептура № 1	рецептура № 2	рецептура № 3	рецептура № 4
Касторовое масло	98	98	91,5	91,5
Катализатор (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	2	–	1,9	–
Катализатор (NaHSO <sub>4</sub> )	–	2	–	1,9
О-ксилол	–	–	6,6	6,6
Итого	100	100	100	100
Способ дегидратации	способ 1		способ 2	
Образец №	ДКМ-1	ДКМ-3	ДКМ-2	ДКМ-4, ДКМ-5, ДКМ-6

Примечание: образцы № ДКМ-4, № ДКМ-5, № ДКМ-6 отличаются скоростью нагрева реакционной массы с 220 °С до 260 °С

различных катализаторов не позволяет получить продукт, содержащий требуемое количество сопряженных двойных связей. Дегидратация КМ при 260–300 °С приводит к более полной дегидратации КМ. Однако в этих условиях получается высоковязкий продукт за счет побочных реакций: окислительной и термической полимеризации. Проведение процесса дегидратации КМ под вакуумом способствует снижению температуры и ускорению отвода реакционной воды. Присутствие инертного газа позволяет также ускорить отвод реакционной воды и летучих продуктов реакции. В то же время применение инертного газа исключает окисление масла в процессе реакции, и, как следствие, способствует получению светлого продукта. Также очень эффективно для удаления выделяющейся реакционной воды проведение синтеза в присутствии растворителя оксиллола, т.е. азеотропным способом. Таким образом предложено дегидратацию КМ осуществлять двумя способами: 1 — под вакуумом; 2 — в токе инертного газа азеотропным способом.

Известно [14], процесс дегидратации КМ проводят с использованием трех групп катализаторов:

- минеральные кислоты  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$ ;
- кислые соли минеральных кислот  $KHSO_4$  и  $NaHSO_4$ ;
- оксиды и маслорастворимые соли некоторых металлов  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $MnO_2$ , рицинолеат свинца и др.

Скорость реакции полимеризации оказывается более значительной, если дегидратацию проводить в присутствии катализаторов третьей группы. Но в этом случае получают ДКМ с высокой вязкостью. В присутствии минеральных кислот и их кислых солей получают низковязкое ДКМ. Учитывая вышесказанное, для дегидратации КМ выбрали катализаторы: из группы минеральные кислоты — серную кислоту, а из группы кислые соли минеральных кислот — бисульфат натрия. Их содержание в загрузочных

рецептурах (в мас.%) выбирали на основе литературных данных [14–16]. Для изучения влияния типа катализатора и технологии получения ДКМ на его свойства провели исследования по получению ДКМ по предложенным способам 1 и 2 согласно рецептурам, представленным в табл. 1.

Для выявления оптимальных температурно-временных режимов получения ДКМ построены зависимости значений ИЧ и вязкости от времени (рис. 3, 4). Для экспериментов по способу 1 графическая зависимость разделена на 2 температурных режима (рис. 3), а по способу 2 — на 4 температурных режима (рис. 4).

Как видно из рис. 3, 4, в процессе дегидратации КМ наблюдается закономерность: при отщеплении воды от КМ значение вязкости уменьшается, а значение ИЧ увеличивается; далее наблюдается минимум значения вязкости при максимальном значении ИЧ; при дальнейшей выдержке масла при высокой температуре ИЧ масла уменьшается, при этом вязкость увеличивается, что указывает на процесс полимеризации или образования поперечных связей по месту только что полученных двойных связей. Из этого следует, что если КМ подвергнуто длительной дегидратации, то полученное ДКМ характеризуется малым количеством двойных связей, т.е. низкой ненасыщенностью. В результате чего последующая сополимеризация со стиролом такого ДКМ и продуктов на его основе будет затруднена. Следовательно, необходимо подобрать технологические режимы, при которых готовый продукт будет характеризоваться минимальным значением вязкости в сочетании с максимальным значением ИЧ, т.е. необходимо завершить процесс дегидратации в момент наступления точек экстремумов исследуемых показателей. Поэтому особое внимание уделяли отработке температурно-временных режимов процесса дегидратации КМ.

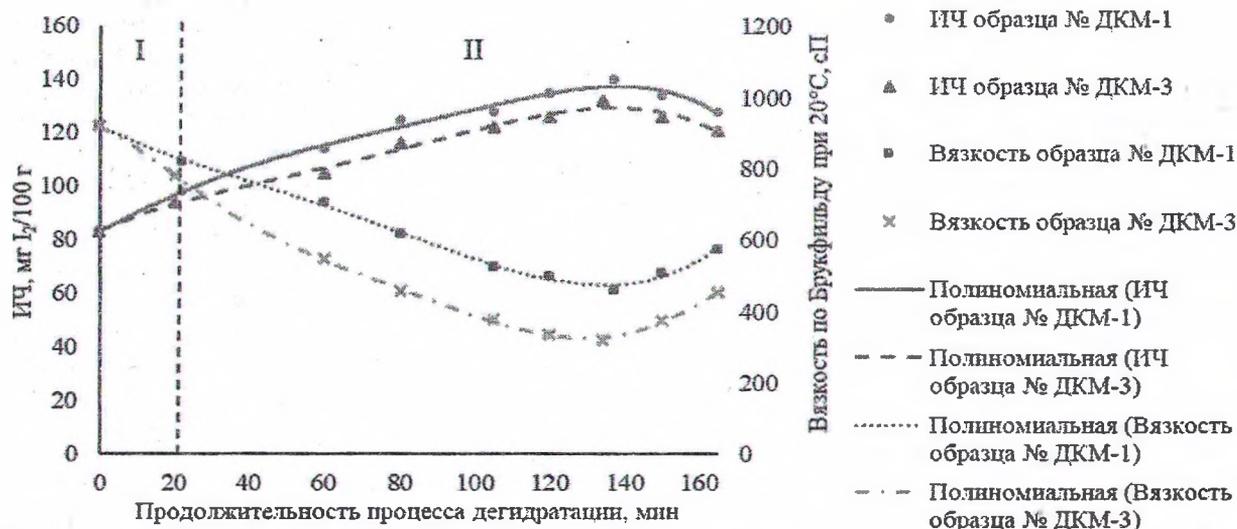


Рисунок 3 — Зависимости значений ИЧ и вязкости образцов № ДКМ-1 и № ДКМ-3, синтезированных по способу 1, от времени: I — нагрев до 210–220 °С; II — термостатирование при 210–220 °С  
 Fig. 3 — Dependence of values of iodine number and viscosity of samples № ДКМ-1 and № ДКМ-3 synthesized by method 1 on time: I — heating to 210–220 °С; II — thermostating at 210–220 °С

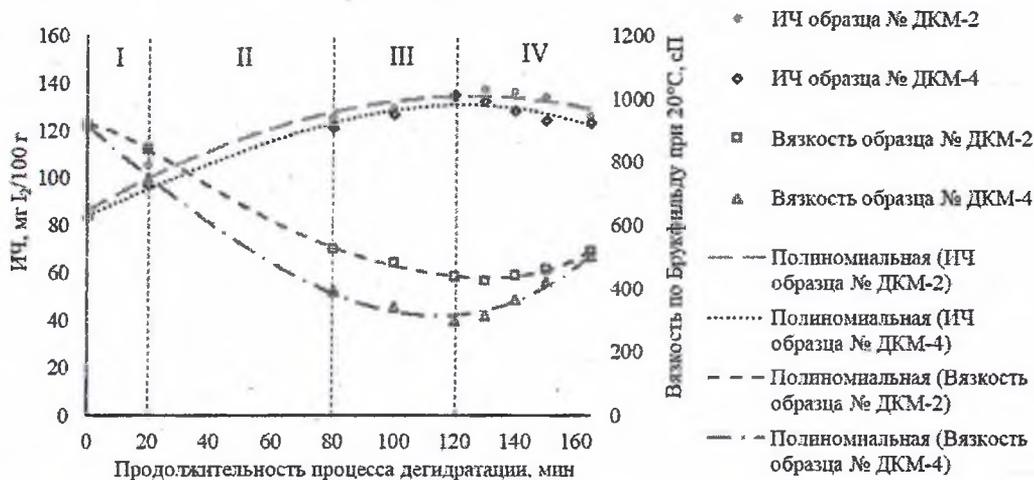


Рисунок 4 — Зависимости значений ИЧ и вязкости образцов № ДКМ-2 и № ДКМ-4, синтезированных по способу 2, от времени: I — нагрев до 210–220 °С; II — термостатирование при 210–220 °С в течение 1 ч; III — нагрев до 260 °С; IV — термостатирование при 260 °С  
 Fig. 4 — Dependence of values of iodine number and viscosity of samples № ДКМ-2 and № ДКМ-4 synthesized by method 2 on time: I — heating to 210–220 °С; II — thermostating at 210–220 °С for 1 h; III — heating to 260 °С; IV — thermostating at 260 °С

Согласно данным, представленным на рис. 3, использование катализаторов  $H_2SO_4$  и  $NaHSO_4$  для синтезов по способу 1 практически одинаково влияет на время прохождения точек экстремумов. Однако, при осуществлении синтеза с применением катализатора  $H_2SO_4$  продукт дегидратации характеризуется более высокими значениями вязкости, чем при синтезе с использованием катализатора  $NaHSO_4$ .

Из рис. 4 видно, что при использовании в качестве катализатора  $NaHSO_4$  наблюдается максимум значения ИЧ и минимум значения вязкости сразу при достижении температуры 260 °С (образец № ДКМ-4), а при использовании в качестве катализатора  $H_2SO_4$  экстремумы достигаются после выдержки реакционной массы при температуре 260 °С в течение 10 минут (образец № ДКМ-2). Следовательно, применение бисульфата натрия способствует более быстрому прохождению реакции дегидратации.

Следует отметить, что при использовании в качестве катализатора  $H_2SO_4$  получены очень темные образцы ДКМ, а при применении катализатора  $NaHSO_4$  — достаточно светлые продукты, имеющие цвет по йодометрической шкале  $\geq 2000$  мг  $I_2/100$  см<sup>3</sup> и  $\leq 130$  мг  $I_2/100$  см<sup>3</sup> соответственно. Несмотря на то, что ДКМ, синтезированное с использованием катализатора  $H_2SO_4$ , обладает более высокими значениями ИЧ, его нежелательно применять для синтеза алкидных олигомеров, так как цвет полученных пленкообразователей на основе такого темного масла также будет характеризоваться высоким значением цвета по йодометрической шкале. Остатки серной кислоты в дальнейшем могут вызывать коррозию металлической подложки под пленкой. Из этого следует, что наилучшим катализатором для наших условий является бисульфат натрия. Полученное при этом ДКМ имеет светлый цвет, что позволит получить на его основе светлые пигментированные лакокрасочные материалы. Синтезированные с применением бисульфата натрия образцы ДКМ при до-

статочно высоких значениях ИЧ обладают более низкой вязкостью, по сравнению с образцами, полученными с использованием  $H_2SO_4$ .

Анализируя представленные выше данные, можно утверждать, что для получения ДКМ с оптимальным комплексом свойств процесс дегидратации необходимо осуществлять по способу 2 с применением катализатора бисульфата натрия, завершая синтез в момент экстремумов значений вязкости и ИЧ, то есть после окончания III температурного режима, а именно при достижении температуры реакционной массы 260 °С. Однако в ходе проведения экспериментов замечено, что скоростью нагрева реакционной массы с 220 °С до 260 °С значительно влияет на время достижения экстремумов значений вязкости и ИЧ. В связи с этим для определения оптимальных температурно-временных режимов процесса дегидратации КМ провели несколько синтезов с различной скоростью нагрева реакционной массы с 220 °С до 260 °С: 2 °С/мин, т. е. за 20 мин (образец № ДКМ-5); 1 °С/мин, т. е. за 40 мин (образец № ДКМ-6). В табл. 2 представлены свойства образцов № ДКМ-5 и № ДКМ-6, синтезированных при разной скорости нагрева до 260 °С.

Как видно из табл. 2, быстрое повышение температуры реакционной массы до 260 °С, со скоростью 2 °С/мин, приводит к получению более светлого продукта, имеющего цвет по йодометрической шкале не более 20 мг  $I_2/100$  см<sup>3</sup>, но с более низким значением ИЧ (не менее 126 мг  $I_2/100$  г) и более высоким значением вязкости 340 сП. В свою очередь снижение скорости нагрева до 1 °С/мин способствует повышению значения ИЧ продукта дегидратации до 135 мг  $I_2/100$  г. При этом полученное ДКМ обладает более низкой вязкостью 295,5 сП в сочетании с удовлетворительным цветом. Цвет по йодометрической шкале не более 60 мг  $I_2/100$  см<sup>3</sup>. Следовательно, нагрев реакционной массы с 220 °С до 260 °С необходимо осуществлять со скоростью 1 °С/мин, то есть в течение 40 мин.

Таблица 2 — Свойства синтезированных образцов № ДКМ-5 и № ДКМ-6  
 Table 2 — Properties of synthesized samples № ДКМ-5 and № ДКМ-6

Температурно-временной режим по способу 2	Продолжительность процесса дегидратации, мин	ИЧ, мг I <sub>2</sub> /100 г, не менее		Вязкость по Брукфильду, сП		Цвет по йодометрической шкале, мг I <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup> , не более	
		2°С/мин (образец № ДКМ-5)	1°С/мин (образец № ДКМ-6)	2°С/мин (образец № ДКМ-5)	1°С/мин (образец № ДКМ-6)	2°С/мин (образец № ДКМ-5)	1°С/мин (образец № ДКМ-6)
I	20	105	100	750	800	10	10
II	80	123	122	380	390	20	20
III	100	126	124	340	360	20	40
	120	—	135	—	295,5	—	60

С учетом вышеизложенного дегидратацию КМ при синтезе в лабораторных условиях рекомендуется осуществлять с применением бисульфата натрия в токе инертного газа азеотропным способом со ступенчатым нагревом реакционной массы:

- нагрев до 210–220 °С;
- термостатирование в течение 1 ч;
- нагрев с 220 °С до 260 °С за 40 мин;
- завершение синтеза – выключение нагрева.

Разработанная технология получения ДКМ позволяет получать продукт (образец № ДКМ-6), характеризующийся низкой вязкостью (не более 300 сП) в сочетании с высоким значением ИЧ (не менее 135 мг I<sub>2</sub>/100 г) и светлым цветом (цвет по йодометрической шкале не более 60 мг I<sub>2</sub>/100 см<sup>3</sup>).

Следует отметить, что оптимизированная технология получения ДКМ способствует экономии энергоресурсов и снижению себестоимости готовой продукции на основе ДКМ за счет осуществления процесса дегидратации при более низкой температуре (до 260 °С), а также за счет сокращения продолжительности процесса дегидратации, т.к. синтез необходимо осуществлять только до наступления точек экстремумов значений вязкости и ИЧ.

Дальнейшие исследования показали, что синтезированное по разработанной технологии ДКМ подходит в качестве сомомера для получения алкидно-стирольных смол без образования побочного продукта — полистирола. Синтезированные алкидно-стирольные смолы по качеству не уступают промышленному аналогу («Смола алкидно-стирольная», ОАО «Оргсинтез», г. Нижний Новгород, Россия [17]) и могут использоваться для получения быстросохнущих грунтовок и эмалей естественной сушки, и в других лакокрасочных составах.

## Выводы

Изучено влияние типа катализатора и технологии ДКМ на свойства синтезированных образцов. Установлено, что применение в качестве катализатора серной кислоты не позволяет получить продукт с сочетанием свойств, необходимых для успешного синтеза алкидно-стирольной смолы светлого цвета. При использовании в качестве катализатора дегидратации КМ бисульфата натрия возможно получение низковязкого продукта с высокой ненасыщен-

ностью и светлым цветом. Применение бисульфата натрия способствует более высокой скорости реакции дегидратации и получению продукта с оптимальным комплексом свойств.

Определены технологические особенности, то есть температурно-временные режимы процесса дегидратации КМ, соблюдение которых позволяет получать ДКМ требуемого качества для синтеза алкидно-стирольных пленкообразователей. Установлена зависимость скорости нагрева реакционной массы до 260 °С в процессе дегидратации КМ на физико-химические свойства, такие как вязкость, ИЧ и цвет по йодометрической шкале, готового продукта. Оптимизирована технология получения ДКМ и синтезирован продукт, отличающийся следующими свойствами:

- высокое значение ИЧ не менее 135 мг I<sub>2</sub>/100 г, что свидетельствует о большом количестве кратных связей, необходимых для получения алкидных олигомеров с высокой ненасыщенностью, которые обеспечивают успешную сополимеризацию со стиролом; таким образом, формирование покрытия в результате окислительной полимеризации происходит в естественных условиях;

- низкая вязкость не более 300 сП, то есть невысокая молекулярная масса, что облегчает реакцию алкополимеризации при синтезе алкидных олигомеров благодаря подвижности молекул, способствует образованию низковязких алкидных пленкообразователей и положительно влияет на сополимеризацию со стиролом;

- светлый цвет по йодометрической шкале не более 60 мг I<sub>2</sub>/100 см<sup>3</sup>, что позволяет получать на его основе светлые лакокрасочные материалы.

Подтверждено, что разработанная технология позволяет получить ДКМ, пригодное в качестве сомомера для синтеза алкидно-стирольных пленкообразователей, способствует экономии энергоресурсов и снижению себестоимости готовой продукции на основе ДКМ. Экономическая целесообразность и высокое качество продукции создает предпосылки для быстрого внедрения новой технологии в промышленное производство после опытной апробации.

## Благодарности

Выполнение данной работы финансировалось в рамках НИР ГПНИ «Химические процессы, реаген-

ты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия», подпрограмма «Химические технологии, процессы и реагенты» задание 1.5 (НИР 2) «Синтез импортозамещающих алкидно-стирольных и акриловых сополимеров для водно-дисперсионных лакокрасочных материалов».

### Обозначения

ДКМ — дегидратированное касторовое масло;  
ИЧ — йодное число; КМ — касторовое масло.

### Литература

1. Каверинский В. С. «Зеленая химия» и лакокрасочная промышленность // Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. № 3. С. 12–16.
2. Каверинский В. С. Биоресурсы как перспективное сырье для лакокрасочного производства (обзор литературы) // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. № 10. С. 20–27.
3. Каверинский В. С. Рост интереса к возобновляемому «зеленому» сырью для лакокрасочных материалов (обзор литературы) // Лакокрасочные материалы и их применение. 2014. № 10. С. 16–21.
4. Биососновные ЛКМ: рынок небольшой, но потенциал огромный // Лакокрасочные материалы и их применение. 2019. № 12. С. 8–9.
5. Водоразбавляемые алкидные пленкообразователи производства synthopol chemie // Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. № 3. С. 25–27.
6. The global bio-based polymer market 2019 – A revised view on a turbulent and growing market // Renewable carbon news. 2020. [Электронный ресурс]. URL: <https://renewable-carbon.eu/news/the-global-bio-based-polymer-market-2019-a-revised-view-on-a-turbulent-and-growing-market/> (дата обращения: 29.09.2021).
7. Mubofu E. B. Castor oil as a potential renewable resource for the production of functional materials // Sustainable Chemical Processes, 2016, vol. 4, no. 11, pp. 1–12. doi: 10.1186/s40508-016-0055-8
8. Dhanuskar S., Naik S. N., Pant K. K. Castor Oil-Based Derivatives as a Raw Material for the Chemical Industry // Catalysis for Clean Energy and Environmental Sustainability: Vol. 1. Biomass Conversion and Green Chemistry / eds.: K. K. Pant, S. K. Gupta, E. Ahmad. Switzerland: Springer, 2021, pp. 209–235. doi: 10.1007/978-3-030-65017-9\_8
9. Mutlu H., Meier M. A. R. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry // European Journal of Lipid Science and Technology, 2010, vol. 112, is. 1, pp. 10–30. doi: 10.1002/ejlt.200900138
10. Лившиц Р. М., Добровинский Л. А. Заместители растительных масел в лакокрасочной промышленности. М.: Химия, 1987. 157 с.
11. Вернигорова В. Н., Саденко С. М. Технология и оборудование защитно-декоративных покрытий древесины и древесных материалов: учеб. пособие. Пенза: ПГУАС, 2015. 296 с.
12. Castor oil derivatives market size, share & COVID-19 impact Analysis, by product type (sebacic acid, ricinoleic acid, hydrogenated castor oil, 12-Hydroxy stearic acid, dehydrated castor oil and Others), application (cosmetic & pharmaceuticals, plastic & resins, lubricants, biodiesel, and others) and regional forecast, 2020–2027 // Market research report. 2020 [Электронный ресурс]. URL: <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/castor-oil-derivatives-market-100537> (дата обращения: 29.09.2021).
13. Байбаева С. Т., Миркинд Л. А., Крылова Л. П., Навязская Э. А., Салова А. С. Методы анализа лакокрасочных материалов. М.: Химия, 1974. 468 с.
14. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Кочнова З. А. Химия и технология пленкообразующих веществ: учебник для вузов. М.: Химия, 1989. 480 с.
15. Коновалов П. Г., Жебровский В. В., Шнейдерова В. В. Лабо-

раторный практикум по химии пленкообразующих и по технологии лаков и красок. М.: Росвузиздат, 1963. С. 147.

16. Грушова Е. И., Юсевич А. И., Куис О. В. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. Лабораторный практикум: учеб. пособие для студентов вузов. Минск: БГТУ, 2011. С. 67–69.
17. Смола алкидно-стирольная. // ОАО «Оргсинтез» [Электронный ресурс]. URL: <http://www.orgsyntez.ru/products/paint-varnish/56/> (дата обращения: 29.09.2021).

### References

1. Kaverinskiy V. S. «Zelenaya khimiya» i lakokrasochnaya promyshlennost' [«Green chemistry» and paint and varnish industry]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye* [Russian Coatings Journal], 2011, no. 3, pp. 12–16.
2. Kaverinskiy V. S. Biorekursy kak perspektivnoye syr'e dlya lakokrasochnogo proizvodstva (obzor literatury) [Bioreources as a promising raw material for paint and varnish production (literature review)]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye* [Russian Coatings Journal], 2012, no. 10, pp. 20–27.
3. Kaverinskiy V. S. Rost interesa k vozobnovlyаемому «zelenomu» syr'yu dlya lakokrasochnykh materialov (obzor literatury) [Growing interest in renewable green raw materials for paints and varnishes (literature review)]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye* [Russian Coatings Journal], 2014, no. 10, pp. 16–21.
4. Biososnovnye LKM: rynek nebol'shoy, no potentsial ogromnyy [Biobased paints: the market is small, but the potential is huge]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye* [Russian Coatings Journal], 2019, no. 12, pp. 8–9.
5. Vodorazbavlyаемые alkidnye plenkoobrazovateli proizvodstva synthopol chemie [Water-borne alkyd film former from synthopol chemie]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye* [Russian Coatings Journal], 2011, no. 3, pp. 25–27.
6. The global bio-based polymer market 2019 – A revised view on a turbulent and growing market. Available at: <https://renewable-carbon.eu/news/the-global-bio-based-polymer-market-2019-a-revised-view-on-a-turbulent-and-growing-market/> (accessed 29.09.2021).
7. Mubofu, E. B. Castor oil as a potential renewable resource for the production of functional materials. *Sustainable Chemical Processes*, 2016, vol. 4, no. 11, pp. 1–12. doi: 10.1186/s40508-016-0055-8
8. Dhanuskar S., Naik S. N., Pant K. K. Castor Oil-Based Derivatives as a Raw Material for the Chemical Industry. *Catalysis for Clean Energy and Environmental Sustainability. Vol. 1. Biomass Conversion and Green Chemistry*. Eds.: K. K. Pant, S. K. Gupta, E. Ahmad. Switzerland: Springer, 2021, pp. 209–235. doi: 10.1007/978-3-030-65017-9\_8
9. Mutlu H., Meier M. A. R. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2010, vol. 112, is. 1, pp. 10–30. doi: 10.1002/ejlt.200900138.
10. Livshits R. M., Dobrovinskiy L. A. *Zameniteli rastitel'nykh masel v lakokrasochnoy promyshlennosti* [Substitutes for vegetable oils in the paint and varnish industry]. Moscow: Khimiya Publ., 1987. 157 p.
11. Vernigorova V. N., Sadenko S. M. *Tekhnologiya i oborudovanie zashchitno-dekorativnykh pokrytiy drevesiny i drevesnykh materialov* [Technology and equipment for protective and decorative coatings of wood and wood materials]. Penza: PGUAS Publ., 2015. 296 p.
12. Castor oil derivatives market size, share & COVID-19 impact Analysis, by product type (sebacic acid, ricinoleic acid, hydrogenated castor oil, 12-Hydroxy stearic acid, dehydrated castor oil and Others), application (cosmetic & pharmaceuticals, plastic & resins, lubricants, biodiesel, and others) and regional forecast, 2020–2027. Available at: <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/castor-oil-derivatives-market-100537> (accessed 29 September 2021).
13. Baybaeva S. T., Mirkind L. A., Krylova L. P., Navyazhskaya E. A., Salova A. S. *Metody analiza lakokrasochnykh materialov* [Methods for the analysis of paints and varnishes]. Moscow: Khimiya Publ., 1974. 468 p.
14. Sorokin M. F., Shode L. G., Kochnova Z. A. *Khimiya i*

- tehnologiya plenkoobrazuyushchikh veshchestv* [Chemistry and technology of film-forming substances]. Moscow: Khimiya Publ., 1989. 480 p.
15. Kononov P. G., Zhebrovskiy V. V., Shneyderova V. V. *Laboratornyy praktikum po khimii plenkoobrazuyushchikh i po tekhnologii lakov i krasok* [Laboratory workshop on the chemistry of film-forming and on the technology of varnishes and paints]. Moscow : Rosvuzizdat Publ., 1963, pp. 147.
16. Grushova E.I., Yusevich A.I., Kuis O.V. *Khimiya i tekhnologiya osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza. Laboratornyy praktikum* [Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis. Laboratory workshop]. Minsk : BGTU Publ., 2011, pp. 67–69.
17. Smola alkidno-stirol'naya [Alkyd-styrene resin]. Available at: <http://www.orgsyntez.ru/products/paint-varnish/56/> (accessed 29 September 2021).

---

Поступила в редакцию 07.02.2022

© Е. И. Яблонская, Н. Р. Прокопчук, А. Л. Егорова, 2022