

DOI: 10.32864/polymmattech-2022-8-4-32-40

УДК 667.621.633:667.621.424

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ АЛКИДНО-СТИРОЛЬНОЙ СМОЛЫ И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Е. И. ЯБЛОНСКАЯ<sup>+</sup>, Н. Р. ПРОКОПЧУК

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

*Статья посвящена актуальному прикладному направлению, созданию пленкообразователей с использованием природного сырья.*

*Цель работы — разработать технологию алкидно-стирольной смолы с использованием дегидратированного касторового масла, получить сополимеры в лабораторном реакторе, смоделировать в лабораторных условиях промышленную технологию производства алкидно-стирольной смолы для ответственных лакокрасочных предприятий. Объектами исследования являлись касторовое масло; образцы дегидратированного касторового масла; алкидно-стирольный лак и покрытия на его основе. В лабораторном реакторе с использованием катализатора бисульфат калия синтезировано дегидратированное касторовое масло (образец ДКМ-Р), характеризующееся низкой вязкостью (вязкость по Брукфильду 300 сП) в сочетании с высоким значением йодного числа (не менее 125 мг I<sub>2</sub>/100 г по ГОСТ 2070, метод А) и светлым цветом (цвет по йодометрической шкале не более 40 мг I<sub>2</sub>/100 см<sup>3</sup>). Методом ИК-спектроскопии подтверждено наличие сопряженных двойных связей в синтезированном дегидратированном касторовом масле, т.е. полученный образец ДКМ-Р характеризуется повышенной реакционной способностью и пригоден для эффективной сополимеризации со стиролом.*

*Предложена технология алкидно-стирольной смолы с использованием дегидратированного касторового масла, которую можно использовать в лакокрасочной промышленности без существенной модернизации производства. Синтезированная в лабораторном реакторе алкидно-стирольная смола АСС-1 представляет собой однородную прозрачную вязкую массу светло-желтого цвета, цвет по йодометрической шкале не более 60 мг I<sub>2</sub>/100 см<sup>3</sup>, кислотное число не более 20,0 мг КОН/г, массовая доля нелетучих веществ в пределах (46 ± 2)%, твердость покрытия по маятниковому прибору (маятник А) не менее 0,25 отн. ед., время высыхания до степени 3 при температуре (20 ± 2) °С не более 3,5 ч, прочность пленки при ударе не менее 55 см.*

**Ключевые слова:** касторовое масло, бисульфат калия, дегидратация, дегидратированное касторовое масло, лабораторный реактор, алкидная смола, свойства.

## DEVELOPMENT OF THE ALKYD-STYRENE RESIN TECHNOLOGY AND DEFINITION OF THE POSSIBILITY ITS INDUSTRY APPLICATIONS

К. И. ЯБЛОНСКАЯ<sup>+</sup>, Н. Р. ПРОКОПЧУК

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

*The article is devoted to the actual applied volume, film formers using ingredients.*

*The purpose of the work is to develop the production of alkyd-styrene resin using dehydrated castor oil,*

<sup>+</sup>Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: yablonskayakatsiaryna@gmail.com

obtain a copolymer in a laboratory reactor, simulate under laboratory conditions the industrial production of alkyd-styrene resin at domestic paint and varnish enterprises. The objects of the study were castor oil; use of dehydrated castor oil; alkyd-styrene varnish and coatings based on it. In a laboratory reactor using a potassium bisulfate catalyst, dehydrated castor oil (sample ДКМ-Р) was synthesized, characterized by low viscosity (viscosity according to Brookfield 300 cP) in an increase with a high iodine number (at least 125 mg I<sub>2</sub>/100 g) and light color (iodometric scale color is not more than 40 mg I<sub>2</sub>/100 cm<sup>3</sup>). IR spectroscopy confirmed the presence of the detected double bonds in the synthesized dehydrated castor oil, i. e. the obtained sample ДКМ-Р of excitation of increased excitability and is suitable for massive copolymerization with styrene.

A technology for the production of alkyd-styrene resin using dehydrated castor oil is proposed, which can be used in the paint and varnish industry without a significant modernization of production. Alkyd-styrene resin ACC-1 synthesized in a laboratory reactor is a homogeneous transparent viscous mass of light yellow color, iodometric scale color is not more than 60 mg I<sub>2</sub>/100 cm<sup>3</sup>, acid number is not more than 20,0 mg KOH/g, mass fraction non-volatile inclusions within (46 ± 2)%, the coating hardness according to the pendulum device (pendulum A) is not less than 0.25 rel. units, drying time to degree 3 at a temperature of (20 ± 2) °C is not more than 3.5 hours, film strength at impact is not less than 55 cm.

**Keywords:** castor oil, potassium bisulfate, dehydration, dehydrated castor oil, laboratory reactor, alkyd resin, properties.

## Введение

Алкидно-стирольная смола (АСС) — это продукт сополимеризации алкидной смолы со стиролом. Отличительной особенностью таких материалов является их быстрое высыхание. В зависимости от содержания стирола в сополимере время отверждения составов в естественных условиях колеблется от 4 ч до 12 ч. Используя лакокрасочные материалы естественного отверждения, способные быстро формировать покрытия, можно достичь снижения энергоемкости процессов получения лакокрасочных покрытий. Поэтому АСС можно отнести к энергосберегающим лакокрасочным материалам. Также введение в состав алкидного пленкообразователя 10–40% стирола позволяет повысить твердость покрытий и улучшить водо- и щелочестойкость.

Согласно литературным данным [1–7] в основе процесса получения АСС можно выделить следующие особенности:

– наиболее распространенным методом получения алкидно-стирольных сополимеров является сополимеризация предварительно полученной алкидной смолы со стиролом;

– для сополимеризации со стиролом используют алкид с невысокой вязкостью;

– однородные смолы с хорошими свойствами получают при применении алкидных смол средней жирности и жирных;

– стирол хорошо сополимеризуется с жирными кислотами, имеющими сопряженные двойные связи, но очень большое их содержание может легко вызвать желатинизацию в результате образования пространственных полимеров, вследствие сшивки радикалов жирных кислот;

– реакция сополимеризации представляет собой цепную радикальную полимеризацию, которая начинается под воздействием пероксидов в качестве инициаторов;

– стирол может быть легко сополимеризован

либо в блоке, либо в растворе при 140–170 °C;

– для сополимеризации в растворе обычно используют ксилол, при замене ксилола другими растворителями скорость реакции и количество образующегося продукта меняются;

– необходимым условием получения гомогенных продуктов реакции является введение 1–4% (от массы мономера) инициатора, который способствует не только ускорению реакции, но и снижению молекулярной массы;

– предельное содержание стирола около 40%, при введении его в большем количестве ухудшается совместимость с другими пленкообразователями и понижается растворимость в растворителях, кроме того, покрытия получаются хрупкими;

– наиболее быстро сохнущими алкидно-стирольными пленкообразователями являются те, которые содержат 40% стирола.

Получение гомогенных продуктов сополимеризации алкидного олигомера со стиролом (без содержания полистирола) сопряжено с рядом трудностей, т. к. даже незначительные количества полистирола термодинамически несовместимы с алкидной смолой. Алкидно-стирольные сополимеры получают гомогенными лишь в том случае, если в состав рецептуры алкидного олигомера входит достаточное количество жирнокислотных радикалов, обладающих как сопряженными, так и изолированными двойными связями [8]. Для модифицирования алкидного олигомера выбирают масла или жирные кислоты, в составе которых присутствует высокое содержание 9,11-октадекадиеновой и 9,12-октадекадиеновой (линолевой) кислот. В данном случае выбрано дегидратированное касторовое масло (ДКМ). Его получают из касторового масла (КМ), в состав которого преимущественно входят триглицериды 12-гидрокси-9(Z)-октадеценной кислоты (рицинолевой кислоты). В результате дегидратации ричинолевой кислоты образуются изомеры диеновых кислот с сопряженными (9,11-октадекадиеновая

кислота) и изолированными (9,12-октадекадиеновая кислота) двойными связями, имеющими высокую реакционную способность к сополимеризации с полимеризационно-активными мономерами.

Цель работы — разработать технологию алкидно-стирольной смолы с использованием дегидратированного касторового масла, получить сополимеры в лабораторном реакторе, смоделировать в лабораторных условиях промышленную технологию производства алкидно-стирольной смолы для отечественных лакокрасочных предприятий.

### Материалы и методы исследования

**Материалы.** Объекты исследования: касторовое масло; образцы ДКМ, синтезированные на лабораторной установке и в лабораторном реакторе; алкидно-стирольный лак и покрытия на его основе. Для синтеза ДКМ использовали КМ, соответствующее ГОСТ 6757 (йодное число (ИЧ) не менее 83 мг I<sub>2</sub>/100 г, вязкость по Брукфильду 919 сП при 20 °С, 750 с<sup>-1</sup>; цвет по йодометрической шкале не более 3 мг I<sub>2</sub>/100 см<sup>3</sup>); в качестве катализатора бисульфат калия, соответствующий ГОСТ 4223; азот газообразный (ГОСТ 9293) для проведения процесса в токе инертного газа и ксилол нефтяной марки Б (ГОСТ 9410) для азеотропной отгонки воды, образующейся в процессе дегидратации КМ.

В процессе синтеза алкидно-стирольной смолы, а также создания модельной композиции лака использовали ниже приведенные материалы. На стадии алкоголиза в качестве маслосодержащего компонента использовали образец ДКМ, полученный в процессе дегидратации КМ в лабораторном реакторе. В качестве многоатомного спирта — пентаэритрит марки А высшего сорта согласно ГОСТ 9286. В качестве катализатора — ацетат цинка по ГОСТ 5823. Стадию полиэтерификации осуществляли с фталевым ангидридом («Лакокраска», г. Лида, ГОСТ 7119). Для создания азеотропной смеси с реакционной водой использовали ксилол нефтяной марки Б (ГОСТ 9410).

Алкидный олигомер модифицировали стиролом (ГОСТ 10003), а в качестве инициатора использовали ди-трет-бутилпероксид («Acros», Бельгия). Для растворения алкидно-стирольного олигомера применяли ксилол нефтяной марки Б (ГОСТ 9410).

**Процесс получения алкидно-стирольной смолы.** Синтез АСС осуществляли в 3 этапа согласно плану эксперимента, представленному на рис. 1. На первом этапе работы осуществляли синтез дегидратированного касторового масла. Далее на втором этапе синтезировали образец алкидного олигомера с использованием полученного ДКМ. На третьем этапе осуществляли сополимеризацию синтезированного алкидного олигомера со стиролом. Соотношение компонентов для синтеза АСС представлено в табл. 1.

Предварительно все синтезы отработывали на лабораторной установке, представленной на рис. 2, а. Затем лабораторные результаты через серию синтезов переносили в условия, приближенные к промышленным — стальной реактор «ROOM» с

электрообогревом («СинЭкс», Россия) объемом 2 л, который представляет собой химический реактор с эллиптическим дном, сливным краном и крышкой; емкость имеет рубашку для нагрева до 300 °С с помощью внешнего циркуляционного термостата (рис. 2, б). Предварительная работа является важным этапом для успешного перехода от лабораторной технологии АСС к промышленному производству разработанного продукта.

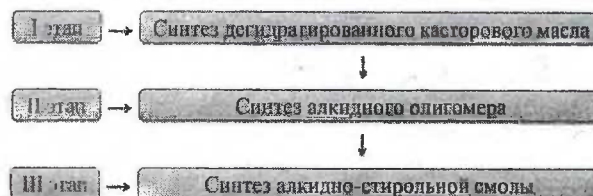


Рисунок 1 — План эксперимента

Fig. 1 — Experiment plan

Таблица 1 — Соотношение компонентов для синтеза АСС по этапам  
Table 1 — The components ratio by stages for the alkyd-styrene resin synthesis

Компонент	Содержание компонента, мас. %
I этап	
Касторовое масло	91,5
Катализатор (KHSO <sub>4</sub> )	1,9
о-Ксилол для азеотропа	6,6
Итого	100
II этап	
ДКМ	73,70
Пентаэритрит	12,65
Фталевый ангидрид	13,65
Итого	100
Катализатор (ацетат цинка)	0,3% от массы масла
о-Ксилол для азеотропа	3,0% от массы основы
III этап	
Алкидный олигомер на основе ДКМ	27,51
Стирол	18,49
Инициатор (ди-трет-бутилпероксид)	0,17
о-Ксилол для синтеза в растворе	53,83
Итого	100

В проведенной ранее работе [8] представлена лабораторная технология ДКМ с применением в качестве катализатора 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. Удаление азеотропной смеси осуществляется с помощью ловушки Дина — Старка без возврата растворителя в реакционную массу.

Синтез ДКМ (I этап) в данных исследованиях осуществляли согласно разработанной ранее технологии [8], однако в качестве катализатора использовали бисульфат калия.

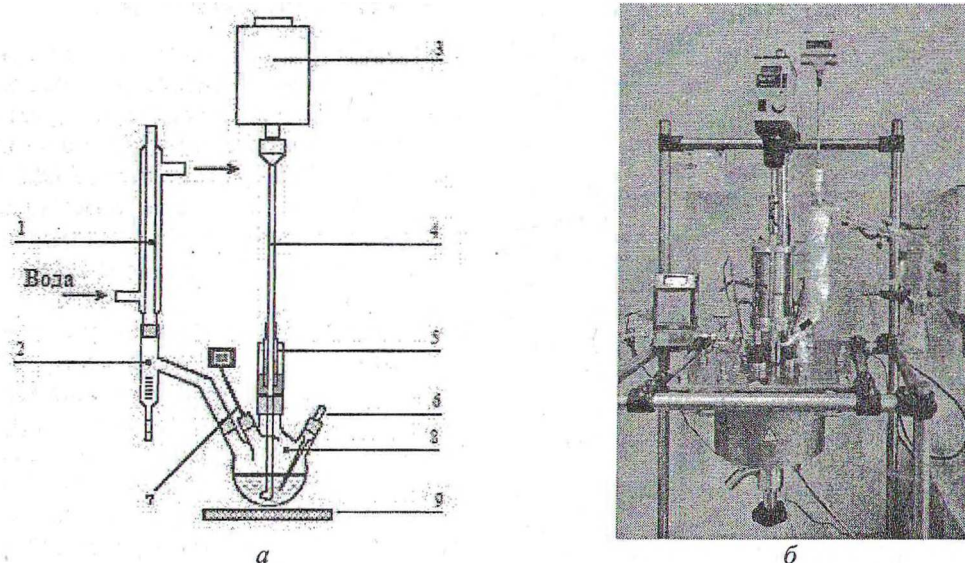


Рисунок 2 — Оборудование для синтеза: а) схема лабораторной установки: 1 — обратный холодильник; 2 — ловушка Дина — Старка; 3 — мотор механической мешалки; 4 — вал мешалки; 5 — гидрозатвор; 6 — штуцер для ввода инертного газа; 7 — электронный термометр; 8 — четырехгорлая колба; 9 — электрическая плитка; б) стальной реактор ROOM с электрообогревом  
 Fig. 2 — Equipment for the synthesis: a) scheme of the laboratory installation: 1 — reverse refrigerator; 2 — Dean — Stark trap; 3 — mechanical stirrer motor; 4 — agitator shaft; 5 — water seal; 6 — fitting for inlet of inert gas; 7 — electronic thermometer; 8 — four-necked flask; 9 — electric stove; б) electrically heated ROOM steel reactor

Синтез алкидного пленкообразователя на основе ДКМ (II этап), проводили алкоголизным методом путем двухстадийного взаимодействия выбранных компонентов, указанных в табл. 1, при постоянном перемешивании азеотропным способом без возврата растворителя в реакционную массу сначала на лабораторной установке, которая изображена на рис. 2, а, далее, после отработки технологии, синтез проводили в реакторе, представленном на рис. 2, б.

Реакцию сополимеризации алкидного олигомера со стиролом (III этап) с соотношением алкид:стирол = 60:40 проводили при температуре 140–160 °С в растворе с использованием о-ксилола в качестве растворителя и с постепенным добавлением инициатора (по ¼ части от общего количества с интервалом 1 ч). Синтез осуществляли на немного измененной лабораторной установке, представленной на рис. 2, а: без подачи инертного газа и без ловушки Дина — Старка. Окончание процесса сополимеризации устанавливали по достижению прозрачности пробы (проверка «на мутность»), отобранной из реакционной массы, и по массовой доле нелетучих веществ (43–53%). После окончания процесса сополимеризации полученную смолу охлаждали до 80–100 °С и отгоняли остатки непрореагировавшего стирола. После отработки технологии на лабораторной установке синтезировали образец АСС в реакторе, представленном на рис. 2, б, но также без подачи инертного газа и без системы отгонки.

Разработали методику проверки «на мутность» пробы АСС: навеску массой ( $2,0 \pm 0,5$ ) г помещают на предметное стекло толщиной около 1 мм и размером 76×26 мм (ГОСТ 9284) и переносят в сушильный шкаф, где выдерживают при температуре ( $125 \pm 2$ ) °С до исчезновения липкости (без сиккативов), далее визуально оценивают прозрачность

пробы на фоне шахматной доски, которую используют для визуального метода определения укрывистости по ГОСТ 8784. На рис. 3 представлено сравнение проб, отобранных из реакционной массы во время синтеза алкидно-стирольной смолы АСС-1, согласно разработанной методике проверки «на мутность». Из результатов экспериментов синтезировали на лабораторной установке: образцы ДКМ-7, ДКМ-8, модифицированный ДКМ пентафталевый

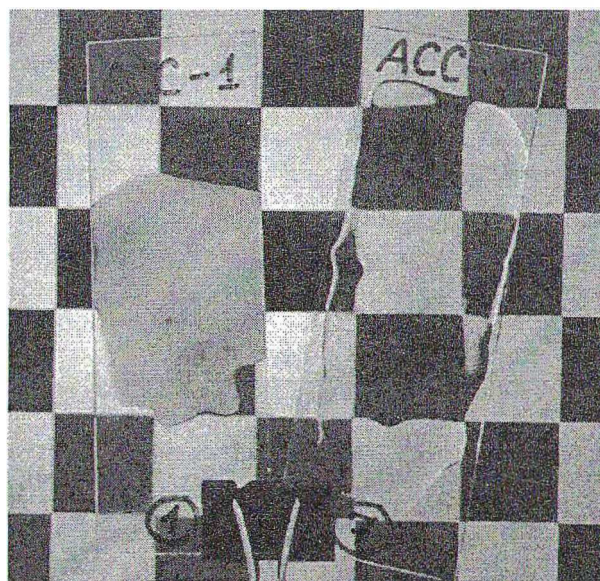


Рисунок 3 — Сравнение проб, отобранных из реакционной массы во время синтеза алкидно-стирольной смолы АСС-1, согласно методике проверки «на мутность»: слева — проба, отобранная через 10 ч; справа — проба, отобранная через 20 ч  
 Fig. 3 — Comparison of samples taken into the reaction mass during the synthesis of alkyd-styrene resin ACC-1 according to the “turbidity” test method: on the left — a sample taken after 10 hours; on the right — a sample taken after 20 hours

алкидный олигомер с жирностью 70% (образец АО-ДКМ-70) и АСС на его основе (образец АСС). В реакторе «ROOM» синтезировали образец ДКМ-Р, модифицированный ДКМ пентафталевый алкидный олигомер с жирностью 70% (образец АО-ДКМ-70-Р) и АСС на его основе (образец АСС-1).

На основе синтезированной АСС приготовили лаковую композицию. Состав наносили на предварительно подготовленные подложки из стали листовой марки 08кп (ГОСТ 16523) размером 70×150 мм и толщиной 0,8–1,0 мм с помощью аппликатора с толщиной мокрого слоя 100 мкм (толщина после формирования покрытия составляла 18–20 мкм). Формирование покрытия происходило при температуре  $(20 \pm 2)$  °С при хорошем доступе воздуха. Для ускорения химического отверждения разработанного пленкообразователя в результате окислительной полимеризации и улучшения физико-механических свойств покрытий использовали первичные и вторичные октоатные сиккативы: октоат кобальта по ТУ 2311-001-98438521-2007 с массовой долей кобальта 12% и октоат циркония по ТУ У 24.3-13395997-009:2005 с массовой долей циркония 12%. На основании результатов исследований [10] выбрали комплекс сиккативов октоат кобальта / октоат циркония в соотношении 1 : 1 (0,0025 : 0,0025 мол.%).

Исследование основных свойств КМ, образцов ДКМ и лаковых покрытий на основе АСС осуществляли используя стандартные методики: кислотное число (ГОСТ 23955); цвет по йодометрической шкале (ГОСТ 19266); массовая доля нелетучих веществ (ГОСТ 17537); вязкость по Брукфильду (ГОСТ 25276) на вискозиметре Брукфильда «BROOKFIELD CAP 2000+» («АМЕТЕК Brookfield», США), температура измерения 20 °С, скорость сдвига  $750 \text{ с}^{-1}$ , шпindel 3; время и степень высыхания при температуре  $(20 \pm 2)$  °С (ГОСТ 19007); твердость покрытия по маятниковому прибору на маятниковом приборе типа ТМЛ, маятник А (ГОСТ 5233); прочность пленки при ударе (ГОСТ 4765) на приборе «Константа У-2М» («Константа», Россия); ИЧ (ГОСТ 2070, метод А). Согласно методике определения ИЧ галогены присоединяются к одной из двух сопряженных связей в случае диеновых кислот, тем самым этот метод косвенно характеризует количество сопряженных связей. Для образцов ДКМ ИЧ определяли также 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 [11]. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet iN 10» («Thermo Scientific», США).

Проанализировав рынок производимых алкидных олигомеров, модифицированных стиролом, для сравнения синтезированного образца АСС с промышленным аналогом выбрали «Смолу алкидно-стирольную» («Оргсинтез», Россия) — раствор глифталя средней жирности, модифицированного касторовым маслом и стиролом в ксилоле [9].

## Результаты и их обсуждение

В процессе сополимеризации алкидной смолы со стиролом значительно повышается средняя молекулярная масса связующего, что может привести к желатинизации АСС при синтезе, поэтому, как известно [1], для синтеза АСС используют алкидный олигомер с невысокой вязкостью. Также при применении алкидных смол средней жирности и жирных получают однородные АСС с хорошими свойствами.

Под термином жирность алкида обычно принимают содержание масла (в мас.%) в готовой смоле, в данной работе под жирностью понимается содержание масла в загрузочной рецептуре смолы. Эта жирность немного ниже жирности, рассчитанной на массу готового алкида, что обусловлено потерями выделяющихся в процессе синтеза побочных продуктов, главным образом реакционной воды [2]. В стандарте *DIN 55945* алкидные смолы классифицируют по содержанию масла [3]: жирные ( $\geq 60$  мас.%), средней жирности (40–59 мас.%) и тощие ( $\leq 39$  мас.%).

Учитывая вышесказанное, разработана рецептура модифицированного ДКМ пентафталевого алкидного олигомера с жирностью 70% (табл. 1).

Предварительно установлено, что для модифицирования алкидных олигомеров, которые будут использоваться для синтеза АСС, необходимо ДКМ, обладающее низкой вязкостью в сочетании с высокой степенью ненасыщенности и светлым цветом. В проведенной ранее работе [8] с использованием катализатора  $\text{NaHSO}_4$  получен продукт дегидратации КМ (образец ДКМ-6), характеризующийся низкой вязкостью (не более 300 сП) в сочетании с высоким значением ИЧ (не менее 135 мг  $\text{I}_2/100$  г по методу Вобурна) и светлым цветом (цвет по йодометрической шкале не более 60 мг  $\text{I}_2/100 \text{ см}^3$ ). В данной работе по разработанной ранее технологии [8] проведены синтезы ДКМ с применением катализатора  $\text{KHSO}_4$  на лабораторной установке (рис. 2, а). При осуществлении процесса дегидратации с использованием бисульфата калия в качестве водоотнимающего агента получается более светлое ДКМ (образцы ДКМ-7 и ДКМ-8, цвет по йодометрической шкале не более 40 мг  $\text{I}_2/100 \text{ см}^3$ ), чем при использовании бисульфата натрия, при таких же значениях вязкости и ИЧ. Такое поведение каталитической активности катализаторов можно связать с электроотрицательностью металлов по шкале Полинга (*Pauling*): Na — 0,93; K — 0,82. Оба этих металла имеют близкие значения электроотрицательности, однако, электроотрицательность у калия немного ниже, что влияет на активность катализатора. Следует отметить, что в процессе дегидратации катализатор из белого порошка становится темным как в случае применения бисульфата натрия, так и бисульфата калия, кроме того, катализатор нерастворим в масле, что требует фильтрации готового продукта.

После отработки технологии на лабораторной установке (рис. 2, а) проводили синтез в лабораторном

стальном реакторе «ROOM» (рис. 2, б). Полученный в реакторе образец ДКМ-Р обладает низкой вязкостью (290 сП), т. е. невысокой молекулярной массой, что облегчает реакцию алкогoлиза при синтезе алкидных олигомеров из-за подвижности молекул, способствует образованию низковязких алкидных пленкообразователей и положительно влияет на сополимеризацию со стиролом.

Также определили, что синтезированный в реакторе образец ДКМ-Р с применением бисульфата калия имеет светлый цвет по йодометрической шкале (не более 40 мг  $I_2/100$  см<sup>3</sup>). Применяя такое светлое ДКМ, можно получить лакокрасочные продукты светлого оттенка, что расширяет область их применения для получения пигментированных лакокрасочных материалов.

Исследовали ИЧ синтезированного в реакторе образца ДКМ-Р по стандартизированной методике и по методу Вобурна. Образец ДКМ-Р имеет высокое значение ИЧ (не менее 125 мг  $I_2/100$  г по ГОСТ 2070 и не менее 135 мг  $I_2/100$  г по методу Вобурна), что свидетельствует о большом количестве кратных связей, т. е. высоком содержании изомеров линолевой кислоты. Это позволяет получить алкидные олигомеры с высокой ненасыщенностью, что является необходимым условием для сополимеризации со стиролом и для формирования покрытия в результате окислительной полимеризации в естественных условиях.

Также наличие двойных связей подтверждено методом ИК-спектроскопии. На рис. 4 представлены ИК-спектры образца исходного КМ и синтезированного в реакторе образца ДКМ-Р. Известно [13], что полоса поглощения в области 990–970 см<sup>-1</sup> (в области неплоских деформационных колебаний), принадлежащая транс-двойной связи в сопряженной системе, а также цис-полоса в области 720 см<sup>-1</sup> и иногда группа полос свидетельствуют о наличии сопряженной двойной связи. В соединениях с изо-

лированной двойной связью валентные колебания связи C=C проявляются в области 1680–1620 см<sup>-1</sup>, при этом интенсивность валентных колебаний связей C=C невысока.

Сравнивая ИК-спектр образца исходного КМ с ИК-спектром синтезированного образца ДКМ-Р (рис. 4), выделяли отличительные области в спектральных кривых и анализировали их. Как видно из рис. 4, образец исходного КМ характеризуется широкой интенсивной полосой поглощения с максимумом при 3393 см<sup>-1</sup>, что отвечает валентным колебаниям группы –ОН в ассоциированных соединениях (спирты, карбоновые кислоты). На ИК-спектре образца ДКМ-Р в данной области полоса поглощения практически отсутствует, что свидетельствует об отщеплении гидроксильной группы от триглицерида рицинолевой кислоты с образованием транс-транс сопряженных диенов, которое фиксируется группой полос с пиками 987 см<sup>-1</sup> и 969 см<sup>-1</sup>. Полосы деформационных колебаний в области 3100–1000 см<sup>-1</sup> соответствуют спектру исходного КМ. На спектре отсутствует полоса поглощения в области 720 см<sup>-1</sup>, что указывает на отсутствие цис-двойной связи в сопряженной системе. Также не обнаружены валентные колебания в области 1680–1650 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует об отсутствии изолированных двойных связей в образце ДКМ-Р. Таким образом, проанализировав ИК-спектры синтезированного образца ДКМ-Р и образца исходного КМ, подтверждено, что синтезированный образец ДКМ-Р обладает системой сопряженных двойных связей, т. е. характеризуется повышенной реакционной способностью и пригоден для сополимеризации со стиролом.

Полученный в реакторе продукт дегидратации использовали для синтеза алкидного олигомера, который далее сополимеризовался со стиролом. Таким образом, в лабораторном реакторе (рис. 2, б) на основе образца ДКМ-Р синтезировали пентафталевый алкидный олигомер с жирностью 70% (образец АО-ДКМ-70-Р),

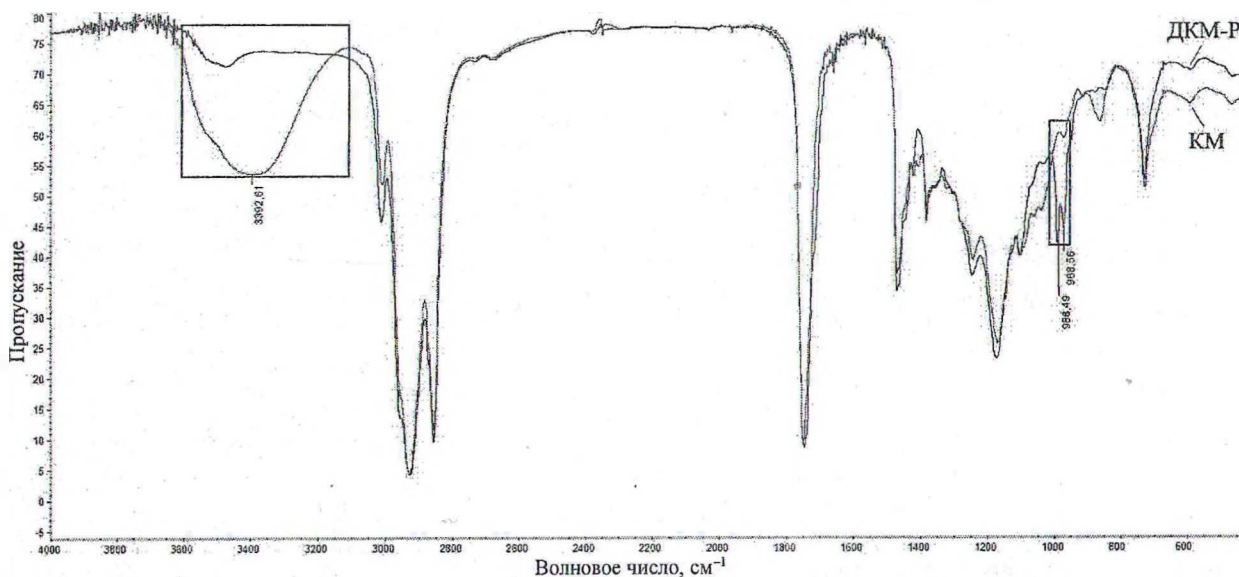


Рисунок 4 — Инфракрасные спектры образца исходного касторового масла и образца ДКМ-Р  
Fig. 4 — Infrared spectra of the initial castor oil sample and sample ДКМ-Р

который сополимеризовали со стиролом, в результате синтеза получили АСС — образец АСС-1.

В процессе сополимеризации отбирали пробы реакционной массы для проверки «на мутность» и определения массовой доли нелетучих веществ.

На начальных этапах синтеза проба очень мутная (на рис. 4 — образец слева), что указывает на гетерогенность системы и незавершенность процесса. Через 20 ч отобранная проба стала прозрачной (на рис. 4 — образец справа), что указывает на получение гомогенных продуктов сополимеризации алкидного олигомера со стиролом, т. е. на окончание реакции сополимеризации. Полученные продукты сополимеризации алкидных олигомеров со стиролом имели массовую долю нелетучих веществ 47%, что также подтверждает окончание процесса сополимеризации.

Часто для сополимеризации используют пероксид бензоила в качестве инициатора [14–15]. Использование в данных исследованиях в качестве инициатора ди-трет-бутилпероксида, а также использование метода медленного введения инициатора способствовало получению прозрачных (гомогенных) продуктов сополимеризации алкидной смолы со стиролом.

В результате проведенных исследований разработана технология АСС с использованием дегидратированного касторового масла: на первом этапе в реактор загружают касторовое масло, бисульфат калия и о-ксилол для азеотропной отгонки реакционной воды; нагревают реакционную массу до 210–220 °С, термостатируют ее при такой температуре в течение 1 ч, далее поднимают температуру до 260 °С и термостатируют при такой температуре 40 мин; затем охлаждают продукт до 80–100 °С и фильтруют от осадка. На втором этапе в реактор загружают дегидратированное касторовое масло, пентаэритрит и катализатор ацетат цинка, включают обогрев, охлаждающую систему, обеспечивающую конденсацию азеотропной смеси, и подачу инертного газа; реакционную массу нагревают до 230–250 °С, проводят процесс алкоголиза при этой температуре и термостатируют реакционную массу до растворения пробы в этиловом спирте в течение около 1 ч; затем охлаждают смесь до 180 °С и загружают фталевый ангидрид. Стадию полиэстерификации осуществляют при температуре 230–250 °С с азеотропом с использованием о-ксилола до кислотного числа не

более 40 мг КОН/г. Готовую алкидную смолу охлаждают до 180–200 °С. На третьем этапе к алкидной смоле добавляют о-ксилол и проводят сополимеризацию со стиролом при температуре 140–160 °С с постепенным введением инициатора ди-трет-бутилпероксида (по 1/4 части от общего количества с интервалом 1 ч) до наступления прозрачности пробы при проверке «на мутность» и сухого остатка 43–53% в течение около 20 ч. Полученную смолу охлаждают до 80–100 °С и отгоняют остатки непрореагировавшего стирола. Далее добавляют о-ксилол для постановки на «тип» и готовую АСС переливают в тару для хранения.

Синтез АСС по разработанной технологии можно проводить на промышленных технологических линиях без существенной модернизации существующего производства алкидных лаков.

В табл. 2 представлено сравнение основных технологических характеристик лаковых композиций на основе синтезированной в лабораторном реакторе алкидно-стирольной смолы АСС-1 и промышленной «Смолы алкидно-стирольной» («Оргсинтез», Россия) [9] и покрытий на их основе. Из табл. 2 видно, что синтезированная АСС-1 превосходит по качеству аналог: обладает более светлым цветом (цвет по йодометрической шкале не более 60 мг I<sub>2</sub>/100 см<sup>3</sup>); пленки на ее основе имеют выше значения прочности при ударе (не менее чем в 1,5 раза), а также не уступают по твердости покрытия по маятниковому прибору (не менее 0,25 отн. ед.). Следует отметить, что время высыхания разработанного образца АСС-1 в естественных условиях составляет не более 4 ч при использовании комплекса сиккативов октоат кобальта/октоат циркония в соотношении 1 : 1 (0,0025 : 0,0025 мол.%), выбранного по результатам исследований [10].

## Выводы

В лабораторном реакторе с использованием катализатора бисульфата калия синтезировано ДКМ (образец ДКМ-Р), характеризующееся низкой вязкостью в сочетании с высоким значением ИЧ и светлым цветом. Установлено, что в процессе дегидратации с использованием бисульфата калия в качестве водоотнимающего агента ДКМ более светлое (цвет по йодометрической шкале не более 40 мг I<sub>2</sub>/100 см<sup>3</sup>), чем при использовании бисульфата натрия, при таких же

Таблица 2 — Сравнение технологических характеристик АСС-1 и промышленной АСС и покрытий на их основе  
Table 2 — Comparison of the technological characteristics of АСС-1 and the industrial alkyd-styrene resin and coatings based on them

Наименование показателя	Синтезированная алкидно-стирольная смола АСС-1	«Смола алкидно-стирольная»
Внешний вид	Однородная прозрачная жидкость	
Цвет по йодометрической шкале, мг I <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup> , не более	60	100
Кислотное число, мг КОН/г, не более	20,0	15,0
Массовая доля нелетучих веществ, %, в пределах	46 ± 2	60 ± 1
Твердость покрытия по маятниковому прибору ТМЛ (маятник А), отн. ед., не менее	0,25	0,25
Время высыхания до степени 3 при температуре (20±2) °С, ч, не более	3,5*	4,0
Прочность пленки при ударе, см, не менее	55	30

Примечание: \*С комплексом сиккативов октоат кобальта/октоат циркония в соотношении 1 : 1 (0,0025 : 0,0025 мол.%)

значениях вязкости и йодного числа. Методом ИК-спектроскопии подтверждено наличие сопряженных двойных связей в синтезированном образце ДКМ-Р, т. е. продукт дегидратации характеризуется повышенной реакционной способностью и пригоден для успешной сополимеризации со стиролом.

Разработана технология АСС с использованием ДКМ. Для оценки возможности осуществления синтеза АСС на существующих технологических линиях лакокрасочных заводов Республики Беларусь проведено моделирование разработанной технологии в условиях, приближенных к промышленным — в лабораторном стальном реакторе «ROOM» с электрообогревом. Синтезированная в лабораторном реакторе АСС-1 представляет собой однородную прозрачную вязкую массу светло-желтого цвета (цвет по йодометрической шкале не более 60 мг I<sub>2</sub>/100 см<sup>3</sup>); кислотное число не более 20,0 мг КОН/г; массовая доля нелетучих веществ в пределах (46 ± 2)%, твердость покрытия по маятниковому прибору ТМЛ (маятник А) не менее 0,25 отн. ед.; время высыхания до степени 3 при температуре (20 ± 2) °С не более 3,5 ч; прочность пленки при ударе не менее 55 см. Установлено, что разработанная технология АСС позволяет получать продукт с отличным комплексом эксплуатационных характеристик, востребованный современным производством, пригодный для получения энергосберегающих лакокрасочных материалов.

Новый технологический процесс получения АСС нуждается в промышленной апробации. Возможность синтеза АСС на существующем оборудовании позволяет надеяться на быстрое внедрение в производство. Основными потребителями могут стать лакокрасочные предприятия, занимающиеся синтезом пленкообразователей, с использованием промышленного оборудования для получения лаков на основе поликонденсационных смол.

#### Благодарности

Работа выполнена в рамках НИР ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», подпрограмма «Химические технологии, процессы и реагенты» задание 1.5 (НИР 2) «Синтез импортозамещающих алкидно-стирольных и акриловых сополимеров для водно-дисперсионных лакокрасочных материалов».

#### Обозначения

АСС — алкидно-стирольная смола; ДКМ — дегидратированное касторовое масло; ИЧ — йодное число; КМ — касторовое масло.

#### Литература

1. Пэйн Г. Ф. Технология органических покрытий : пер. с англ. : в 2 т. Т. 1. Масла, смолы, лаки и полимеры. Л. : Госхимиздат, 1959. 758 с.
2. Паттон Т. К. Технология алкидных смол. Составление рецептур и расчеты : пер. с англ. М. : Химия, 1970. 128 с.
3. Пот У. Полиэфирсы и алкидные смолы : пер. с нем. М. :

- Пейнт-Медиа, 2009. 232 с.
4. Мономеры : пер. с англ. : сборник статей / под ред. В. В. Коршака М. : Издательство иностранной литературы, 1953. Вып. 2. 270 с.
5. Лакокрасочные материалы: сырье и полупродукты : справочник / под ред. Сапгира И. Н. М. : Госхимиздат, 1961. 506 с.
6. Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т. Химия и технология пленкообразующих веществ : учеб. пособие для студ. вузов. Минск : БГТУ, 2004. 423 с.
7. Vinhlinskaya K. I., Prokopchuk N. R., Shutova A. L., Stoyanov O. V., Emelina O. Yu. Research of possible synthesis of alkyd-styrene resins // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 16. С. 112–118.
8. Яблонская Е. И., Прокопчук Н. Р., Егорова А. Л. Оптимизация технологии получения дегидратированного касторового масла для применения его в качестве сомономера в алкидно-стирольных пленкообразователях // Полимерные материалы и технологии. 2022. Т. 8, № 1. С. 31–39. doi: 10.32864/polymmattech-2022-8-1-31-39
9. Смола алкидно-стирольная // ОАО «Оргсинтез» [Электронный ресурс]. URL: <http://www.orgsyntez.ru/products/paint-varnish/56/> (дата обращения: 01.06.2022).
10. Шутова А. Л. Алкидные грунтовки естественной сипки с улучшенными защитными свойствами: дис. канд. техн. наук : 05.16.09. Минск, 2011. 174 с.
11. Байбаева С. Т., Миркин Л. А., Крылова Л. П., Навяжская Э. А., Салова А. С. Методы анализа лакокрасочных материалов. М. : Химия, 1974. 468 с.
12. Кузьмичев В. И., Абрамян Р. К., Чагин М. П. Водорастворимые пленкообразователи и лакокрасочные материалы на их основе. М. : Химия, 1986. 150 с.
13. Щербина А. Э., Антоневич И. П., Толкач О. Я. Органическая химия. Идентификация и системный структурный анализ органических соединений. Минск : БГТУ, 2005. 254 с.
14. Ikuhori E. U., Okieimen F. E., Obazee E. O., Erhabor T. Synthesis and characterization of styrenated rubber seed oil alkyd // African Journal of Biotechnology, 2011, vol. 10, no. 10, pp. 1913–1918. doi: 10.5897/AJB10.681
15. 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, 2018, vol. 30, is. 1, pp. 12–21. doi: 10.1016/j.jksues.2015.12.004

#### References

1. Peyn G. F. Tekhnologiya organicheskikh pokrytiy. T. 1. Masla, smoly, laki i polimery [Organic coating technology. Vol. 1. Oils, resins, varnishes and polymers]. Leningrad : Goskhimizdat Publ., 1959. 758 p.
2. Patton T. K. Tekhnologiya alkidnykh smol. Sostavlenie retseptur i raschety [Alkyd resin technology. Formulation and calculations]. Moscow : Khimiya Publ., 1970. 128 p.
3. Pot U. Poliefiry i alkidnye smoly [Polyesters and alkyd resins]. Moscow : Peynt-Media Publ., 2009. 232 p.
4. Monomery [Monomers]. Ed. V. V. Korshak. Moscow : Izdatel'stvo inostrannoy literatury Publ., 1953. 270 p.
5. Lakokrasochnye materialy: syr'e i poluprodukty [Paints and varnishes: raw materials and semi-finished products]. Ed. I. N. Sapgir. Moscow : Goskhimizdat Publ., 1961. 506 p.
6. Prokopchuk N. R., Krut'ko E. T. Khimiya i tekhnologiya plenkoobrazuyushchikh veshchestv [Chemistry and technology of film-forming substances]. Minsk : BG TU Publ., 2004. 423 p.
7. Vinhlinskaya K. I., Prokopchuk N. R., Shutova A. L., Stoyanov O. V., Emelina O. Yu. Research of possible synthesis of alkyd-styrene resins. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta [Herald of Kazan technological university], 2014, vol. 17, no. 16, pp. 112–118.
8. Yablonskaya E. I., Prokopchuk N. R., Egorova A. L. Optimizatsiya tekhnologii polucheniya degidratirovannogo kastrovogo masla dlya primeneniya ego v kachestve somonomera v alkidno-stirol'nykh plenkoobrazovatelyakh [Optimization of dehydrated castor oil production technology for its application as a co-monomer in alkyd-styrene film formers]. Polimernye materialy i tekhnologii [Polymer Materials and Technologies], 2022, vol. 8, no. 1, pp. 31–39.



- doi: 10.32864/polymmattech-2022-8-1-31-39
9. Smola alkidno-stirol'naya [Alkyd-styrene resin]. Available at: <http://www.orgsyntez.ru/products/paint-varnish/56/> (accessed 1 June 2022).
  10. Shutova A. L. Alkidnye gruntovki estestvennoy sushki s uluchshennymi zashchitnymi svoystvami. Diss. kand. tekhn. nauk [Air-drying alkyd primers with improved protective properties. PhD eng. sci. diss.], Minsk, 2011. 174 p.
  11. 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.
  12. Kuz'michev V. I., Abramyan R. K., Chagin M. P. *Vodorastvorimye plenkoobrazovately i lakokrasochnye materialy na ikh osnove* [Water-soluble film formers and paint-and-lacquer materials based on them]. Moscow : Khimiya Publ., 1986. 150 p.
  13. Shcherbina A. E., Antonevich I. P., Tolkach O. Ya. *Organicheskaya khimiya. Identifikatsiya i sistemnyy strukturnyy analiz organicheskikh soedineniy* [Organic chemistry. Identification and systematic structural analysis of organic compounds]. Minsk : BGTU Publ., 2005. 254 p.
  14. Ikhuoria E. U., Okieimen F. E., Obazee E. O., Erhabor T. Synthesis and characterization of styrenated rubber seed oil alkyd. *African Journal of Biotechnology*, 2011, vol. 10, no. 10, pp. 1913–1918. doi: 10.5897/AJB10.681
  15. 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*, 2018, vol. 30, is. 1, pp. 12–21. doi: 10.1016/j.jksues.2015.12.004

Поступила в редакцию 06.06.2022

© Е. И. Яблонская, Н. Р. Прокопчук, 2022