

ЛИТЕРАТУРА

1. Крыжановский, В.К. Технические свойства полимерных материалов / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская. – СПб. Из-во «Профессия». 2003. – 240 с.
2. Технология полимерных материалов / Под ред. Крыжановского В.К. – СПб.: Профессия, 2011. – 533 с.
3. Mwema F.M., Akinlabi E.T. Fused Deposition Modeling: Strategies for Quality Enhancement, SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology Publ., 2020. – 78 p.

УДК 667.621.633

Е.И. Яблонская, науч. сотр.,
Н.Р. Прокопчук, д-р хим. наук, член-корр. НАН Беларуси, проф.
(БГТУ, г. Минск)

ОРГАНОРАСТВОРИМЫЕ АЛКИДНО-СТИРОЛЬНЫЕ СМОЛЫ НА ОСНОВЕ ДЕГИДРАТИРОВАННОГО КАСТОРОВОГО МАСЛА

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.

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 данной работе выбрано дегидратированное касторовое масло (ДКМ). Его получают из касторового масла, в состав которого преимущественно входят триглицериды 12-гидрокси-9(Z)-октадеценной кислоты (рицинолевой кислоты). В результате дегидратации рицинолевой 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.

Синтез АСС осуществляли в 3 этапа: I этап – синтез ДКМ; II этап – синтез алкидного олигомера; III этап – синтез АСС. Соотношение компонентов для синтеза АСС представлено в таблице.

Предварительно все синтезы отработывали на лабораторной установке, затем лабораторные результаты через серию синтезов переносили в условия, приближенные к промышленным – стальной реактор «ROOM» с электрообогревом объемом 2 л («СинЭкс», Россия). Предварительная работа является важным этапом для успешного перехода от лабораторной технологии АСС к промышленному производству разработанного продукта.

Таблица – Соотношение компонентов для синтеза АСС по этапам

Компонент	Содержание компонента, мас. %
<i>I этап</i>	
Касторовое масло	91,5
Катализатор (KHSO ₄)	1,9
о-Ксилол для азеотропа	6,6
Итого	100
<i>II этап</i>	
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
<i>III этап</i>	
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

Синтез ДКМ (I этап) в данных исследованиях осуществляли согласно разработанной ранее технологии [1], однако в качестве катализатора использовали бисульфат калия.

Синтез алкидного пленкообразователя на основе ДКМ (II этап), проводили алкоголизным методом путем двухстадийного взаимодействия выбранных компонентов, указанных в таблице, при постоянном перемешивании азеотропным способом без возврата растворителя в реакционную массу.

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 $\frac{1}{4}$ части от общего количества с интервалом 1 ч).

Окончание процесса сополимеризации устанавливали по достижению прозрачности пробы (проверка «на мутность», рисунок), отобранной из реакционной массы, и по массовой доле нелетучих веществ (43–53%). На начальных этапах синтеза проба была очень мутная

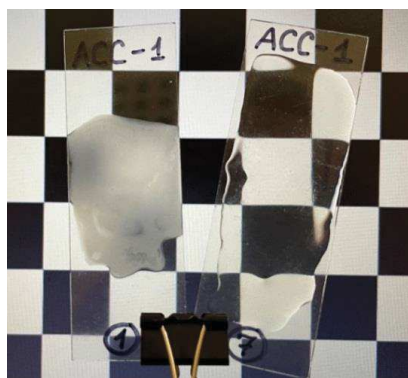


Рисунок – Сравнение проб, отобранных из реакционной массы во время синтеза алкидно-стирольной смолы АСС-1: слева – проба, отобранная через 10 ч; справа – проба, отобранная через 20 ч

(на рисунке – образец слева), что указывало на гетерогенность системы и незавершенность процесса. Через 20 ч отобранная проба стала прозрачной (на рисунке – образец справа), что подтверждало получение однородных продуктов сополимеризации алкидного олигомера со стиролом, т. е. окончание реакции сополимеризации. Полученные продукты сополимеризации алкидных олигомеров со стиролом имели массовую долю нелетучих веществ 47%, что также свидетельствовало о завершении процесса сополимеризации. После окончания процесса сополимеризации полученную смолу охлаждали до 80–100 °С и отгоняли остатки непрореагировавшего мономерного

стирола, что также сопровождалось удалением большей части растворителя, поэтому требовалось последующее добавление свежего растворителя.

Отработав технологию на лабораторной установке, синтезировали образец АСС в реакторе, на основе которого приготовили лаковую композицию. Алкидно-стирольные смолы выпускаются в виде растворов в уайт-спирите или ксилоле. Для получения быстро твердеющих пленок естественной сушки ксилольный раствор выгоднее [2], поэтому в данной работе в качестве растворителя использовался о-ксилол.

Формирование пленки происходит в первую очередь за счет физического высыхания (испарение растворителя), а также вследствие окислительной полимеризации по оставшимся двойным связям жирнокислотных остатков ДЖМ. Поэтому для ускорения химического отверждения разработанного пленкообразователя в результате окислительной полимеризации и улучшения физико-механических свойств покрытий использовали первичные и вторичные октоатные сиккативы: октоат кобальта с массовой долей кобальта 12% и октоат циркония с массовой долей циркония 12%. На основании результатов исследований [3] выбрали комплекс сиккативов октоат кобальта / окто-

ат циркония в соотношении 1 : 1 (0,0025 : 0,0025 мол.%).

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 ± 2) °С при хорошем доступе воздуха. Исследование основных свойств синтезированных образцов осуществляли, используя гостированные методики.

Синтезированная в лабораторном реакторе органорастворимая алкидно-стирольная смола АСС-1 представляет собой однородную прозрачную вязкую массу светло-желтого цвета (цвет по йодометрической шкале не более 60 мг I₂/100 см³); 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; прочностью пленки при ударе не менее 55 см.

В результате проведенных исследований установлено, что разработанная технология АСС позволяет получать продукт с отличным комплексом эксплуатационных характеристик, востребованный современным производством, пригодный для получения энергосберегающих лакокрасочных материалов.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Пэйн Г. Ф. Масла, смолы, лаки и полимеры. Л. : Госхимиздат, 1959. 758 с.
3. Шутова А. Л. Алкидные грунтовки естественной сушки с улучшенными защитными свойствами: дис. канд. техн. наук : 05.16.09. Минск, 2011. 174 с.