

DOI: 10.32864/polymmattech-2024-10-1-26-35

УДК 665.947.3

АЛКИДНО-СТИРОЛЬНЫЕ СМОЛЫ НА ОСНОВЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА

Е. И. ЯБЛОНСКАЯ*, Н. Р. ПРОКОПЧУК

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

Цель работы — синтезировать новые алкидные пленкообразователи, модифицированные жирными кислотами таллового масла; получить их сополимеры со стиролом; изучить влияние способа сополимеризации новых олигомеров со стиролом на эксплуатационные свойства лаковых покрытий; разработать технологию алкидно-стирольной смолы с использованием жирных кислот таллового масла.

Объектами исследования являлись жирные кислоты таллового масла, образцы алкидных олигомеров на основе жирных кислот таллового масла, образцы алкидно-стирольных смол, лаков и покрытий на их основе. Синтез алкидно-стирольных смол на основе жирных кислот таллового масла осуществляли в 2 этапа: I этап — синтез алкидного олигомера на основе жирных кислот таллового масла, II этап — сополимеризация синтезированного алкидного олигомера со стиролом. Установлено, что введение в рецептуру алкидного олигомера, модифицированного жирными кислотами таллового масла, небольшой добавки малеинового ангидрида способствует сополимеризации со стиролом с получением однородного продукта (без полистирола). Синтез алкидно-стирольных пленкообразователей на основе жирных кислот таллового масла рекомендуется осуществлять путем сополимеризации предварительно полученного алкидного олигомера со стиролом (с соотношением алкидная смола : стирол = 60 : 40) при температуре 140–145 °С в растворе путем добавления к алкидному олигомеру стирола и введением капельным методом в течение 4 ч раствора ди-трет-бутилпероксида в о-ксилоле. Разработана технология алкидно-стирольной смолы на основе жирных кислот таллового масла, которая позволяет получать светлую смолу (цвет по йодометрической шкале не более 10 мг I₂/100 см³), покрытия на основе которой обладают высокими значениями прочности пленки при ударе (не менее 40 см) и твердости пленки по маятниковому прибору (не менее 0,21 отн. ед.), а также временем высыхания при (20 ± 2) °С не более 3,2 ч с комплексом сиккативов.

Ключевые слова: заменители растительного масла, алкидная смола, способы сополимеризации, свойства, технология алкидно-стирольной смолы.

ALKYD-STYRENE RESINS BASED ON FATTY ACIDS OF TALL OIL

K. I. YABLONSKAYA*, N. R. PROKOPCHUK

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

The purpose of the work is to synthesize new alkyd film formers modified with fatty acids of tall oil and obtain their copolymers with styrene, to study the effect of the method of copolymerization of a new oligomer with styrene on the performance properties of varnish coatings, to develop the technology of alkyd-styrene resin using fatty acids of tall oil.

The objects of the study were tall oil fatty acids, samples of alkyd oligomers based on tall oil fatty acids, samples of alkyd-styrene resins, varnishes and coatings based on them. The synthesis of alkyd-styrene resins based on tall oil fatty acids was carried out in 2 stages: Stage I — synthesis of an alkyd oligomer based on tall oil fatty acids, Stage II — copolymerization of the synthesized alkyd oligomer with styrene. It was found

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

that the introduction into the formulation of alkyd oligomer modified by fatty acids of tall oil, a small addition of maleic anhydride promotes copolymerization with styrene to obtain a homogeneous product (without polystyrene). The synthesis of alkyd-styrene film formers based on fatty acids of tall oil is recommended to be carried out by copolymerization of a previously prepared alkyd oligomer with styrene (with a ratio of alkyd resin : styrene = 60 : 40) at a temperature of 140–145 °C in solution by adding styrene to the alkyd oligomer and introducing dropwise method for 4 hours with a solution of di-tert-butyl peroxide in o-xylene. The technology of alkyd-styrene resin based on tall oil fatty acids has been developed, which makes it possible to obtain a light-colored resin (color on the iodometric scale no more than 10 mg I₂/100 cm³), coatings based on which have high film strength upon impact (at least 40 cm) and film hardness according to a pendulum device (not less than 0.21 relative units), as well as drying time at (20 ± 2) °C no more than 3.2 hours with a complex of driers.

Keywords: vegetable oil substitutes, alkyd resin, copolymerization methods, properties, alkyd-styrene resin technology.

Введение

Растительные масла широко используются в лакокрасочной промышленности в качестве сырья для получения пленкообразователей. Однако в настоящее время промышленность Республики Беларусь, как и мировое промышленное производство, направлены на программу ресурсосберегающей деятельности, в основу которой входит применение технологий по использованию твердых и жидких отходов производства в качестве сырьевых ресурсов. Поэтому полная или частичная замена растительных масел, используемых для синтеза пленкообразователей, на промышленные отходы является актуальным направлением технологии лакокрасочных материалов. Несмотря на то, что растительные масла из культивируемых в Республике Беларусь масличных культур (лен, рапс, соя) являются возобновляемым биосырьем, необходимость экономии масел обусловлена климатическими ограничениями возможности их выращивания в отдельных регионах страны. А такие масла как тунговое, ойтисиковое, кокосовое, касторовое, оливковое и другие только импортируются на территорию Республики Беларусь [1].

Алкидные смолы продолжают занимать важное место в лакокрасочной промышленности, несмотря на интенсивное расширение ассортимента синтетических пленкообразователей. Для получения алкидных пленкообразователей естественной сушки в большом количестве применяют растительные масла. К числу важнейших растительных масел, которые используются для изготовления алкидных олигомеров, относятся льняное, тунговое, подсолнечное и соевое. Алкидные смолы классифицируют по содержанию масла [2]: жирные (≥ 60 мас.%), средней жирности (40–59 мас.%) и тощие (≤ 39 мас.%). Для получения качественной продукции с использованием отходов производства необходимо, чтобы заменитель растительных масел обладал схожим комплексом положительных свойств маслосодержащего компонента, применяемого для синтеза пленкообразователей.

Талловое масло — побочный продукт производства целлюлозы сульфатным способом. Замена расти-

тельных масел продуктами переработки таллового масла имеет значительные экономические преимущества, так как это масло является одним из самых дешевых непищевых масел и во многих странах вырабатывается в больших количествах [3]. На мировом рынке на сульфатцеллюлозных заводах его производство составляет более 2 млн тонн [4]. В Республике Беларусь на ОАО «Светлогорский ЦКК» в результате варки сульфатной целлюлозы производят около 20 тыс. тонн таллового масла в год. Однако белорусские предприятия не перерабатывают сырое талловое масло — сырьё уходит на переработку в Европу и другие страны [5].

Большой интерес в качестве заменителей растительных масел для синтеза алкидных смол представляют жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ), которые получают дистилляцией сырого таллового масла [6]. ЖКТМ являются смесью насыщенных и ненасыщенных кислот. Примерный состав ЖКТМ: цис-9-октадеценовая (олеиновая) кислота — 32–48 мас.%; цис-9,цис-12-октадекадиеновая (линолевая) кислота — 45–79 мас.%; цис,цис,цис-9,12,15-октадекатриеновая (линоленовая) кислота — 0–6; предельные кислоты — 5–7 мас.%. Необходимо учитывать, что талловое масло не имеет постоянных физико-химических свойств вследствие его непостоянного состава, поэтому ЖКТМ также характеризуются непостоянными свойствами. Состав таллового масла зависит от вида и сорта перерабатываемой древесины, условий произрастания дерева, времени рубки, а также от метода переработки сульфатного мыла [7].

Применение растительных масел в лакокрасочной промышленности определяется основным их свойством — способностью отверждаться на воздухе. Йодное число дает представление о степени ненасыщенности масла и позволяет оценить его пленкообразующую способность. ЖКТМ состоят преимущественно из олеиновой и линолевой кислот (рис. 1) и характеризуются значением йодного числа не менее 192 г I₂/100 г, что не уступает значениям йодных чисел высыхающих растительных масел (табл. 1). Это позволяет использовать их в качестве заменителя растительных масел в рецептурах алкидных олигомеров естественной сушки.

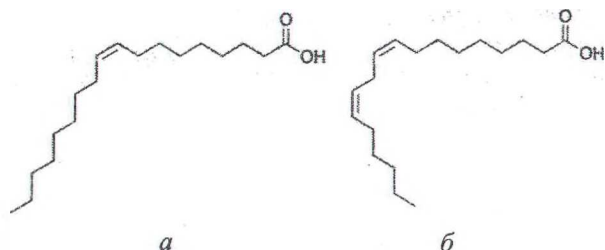


Рисунок 1 — Ненасыщенные жирные кислоты, входящие в состав жирных кислот таллового масла: а — олеиновая; б — линолевая
Fig. 1 — Unsaturated fatty acids that are part of tall oil fatty acids: а — oleic, б — linoleic

Таблица 1 — Значения йодных чисел и источники получения высыхающих растительных масел и ЖКТМ
Table 1 — Iodine values and sources of obtaining of drying vegetable oils and fatty acids of tall oil

Маслосодержащий компонент	Йодное число, г I ₂ /100 г, не менее	Источник получения
Льняное (первый сорт по ГОСТ 5791)	175	семена льна
Конопляное (первый сорт по ГОСТ 8989)	145	семена конопли
ЖКТМ (высший сорт по ГОСТ 14845)	192	дистилляция сырого таллового масла — побочного продукта производства целлюлозы сульфатным способом

Модифицированием алкидного олигомера стиролом можно получить алкидно-стирольную смолу (АСС), характеризующуюся быстрым высыханием при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ (4–12 ч в зависимости от содержания стирола в сополимере), повышенной твердостью покрытий, устойчивостью к воздействию воды и химическим веществам. Кроме того, пленки на основе АСС также меньше подвержены пожелтению [2, 8].

Известно [2], что для получения АСС в рецептуру алкидного олигомера включают масла или жирные кислоты с высоким содержанием 9,11-октадекадиеновой и 9,12-октадекадиеновой (линолевой) кислот. ЖКТМ содержат большое количество линолевой кислоты, что позволит использовать эти кислоты для сополимеризации со стиролом.

Цель работы — синтезировать новые алкидные пленкообразователи, модифицированные жирными кислотами таллового масла; получить их сополимеры со стиролом; изучить влияние способа сополимеризации модифицированного жирными кислотами таллового масла алкидного олигомера со стиролом на эксплуатационные свойства лаковых покрытий; разработать технологию алкидно-стирольной смолы с использованием жирных кислот таллового масла.

Материалы и методы исследования

Материалы

Объекты исследования: ЖКТМ; образцы алкидных олигомеров на основе ЖКТМ; образцы АСС; ал-

кидно-стирольные лаки и покрытия на их основе. В процессе синтеза АСС, а также создания модельных композиций лаков использовали нижеприведенные материалы.

Для синтеза алкидных олигомеров использовали следующие материалы:

– ЖКТМ (ГОСТ 14845, высший сорт) в качестве маслосодержащего компонента;

– пентаэритрит марки А высшего сорта (ГОСТ 9286);

– ацетат цинка (ГОСТ 5823) в качестве катализатора;

– фталевый ангидрид («Лакокраска», г. Лида, ГОСТ 7119);

– малеиновый ангидрид (ГОСТ 11153);

– о-ксилол нефтяной марки Б (ГОСТ 9410) для создания азеотропной смеси с реакционной водой;

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

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

Процесс получения алкидно-стирольной смолы на основе ЖКТМ

Синтезы АСС осуществляли в 2 этапа. На I этапе синтезировали алкидные олигомеры на основе ЖКТМ с жирностью 50%, 60% и 70%. Далее на II этапе осуществляли сополимеризацию предварительно полученных на I этапе алкидных олигомеров со стиролом (с соотношением алкидная смола : стирол = 60 : 40).

Способ получения алкидной смолы (I этап): в четырехгорлую колбу на 500 мл, снабженную механической мешалкой, штуцером для ввода инертного газа, термометром, ловушкой Дина – Старка и обратным холодильником, загружали ЖКТМ, пентаэритрит и ацетат цинка, затем включали обогрев, перемешивание, подачу инертного газа и воды в обратный холодильник, реакционную массу нагревали до $240\text{--}250^\circ\text{C}$ и термостатировали при этой температуре до полной гомогенизации реакционной смеси, периодически проверяли растворимость перэтерификата в этаноле (1 : 10 соответственно при $18\text{--}20^\circ\text{C}$), проверку растворимости проб осуществляли при достижении температуры реакционной массы 240°C и проводили через каждые 15–20 мин, после достижения растворимости перэтерификата в этаноле охлаждали реакционную смесь до 200°C , постепенно загружали в неё измельченный фталевый ангидрид, после чего добавляли о-ксилол в количестве 2–4% от массы композиции, полученную смесь нагревали до температуры $230\text{--}240^\circ\text{C}$ и осуществляли удаление воды в виде азеотропной смеси с ксилолом до достижения кислотного числа не более 30 мг КОН/г, отбирая пробы из реакционной массы для определения кислотного числа каждые 30 мин, а в конце процесса через каждые 15 мин.

В результате эксперимента установлено, что

при сополимеризации синтезированных алкидных олигомеров со стиролом получается мутный (гетерогенный) продукт реакции, в связи с чем разработали рецептуры и синтезировали алкидные олигомеры, модифицированные ЖКТМ, с добавкой малеинового ангидрида. Способ получения алкидной смолы с малеиновым ангидридом (I этап) осуществляли аналогичным образом, описанным выше, но в конце синтеза после достижения реакционной массой кислотного числа не более 30 мг КОН/г, охлаждали ее до 180 °С и добавляли в реакционную массу малеиновый ангидрид, после чего термостатировали при 180–190 °С до достижения кислотного числа не более 20 мг КОН/г.

Реакцию сополимеризации со стиролом (II этап) проводили в растворе с использованием о-ксилола в качестве растворителя и ди-трет-бутилпероксида (4% от массы мономера) в качестве инициатора. Для изучения влияния способа сополимеризации алкидного олигомера со стиролом на эксплуатационные свойства лаковых покрытий авторы в работе использовали три способа сополимеризации. Соотношение компонентов по предложенным способам представлено в табл. 2. Способ 1: добавление к алкидному олигомеру о-ксилола и раствора, в состав которого входит алкидный олигомер (30% от общего количества), стирол, инициатор и о-ксилол. Способ 2: добавление к алкидному олигомеру о-ксилола и раствора, состоящего из стирола, инициатора и о-ксилола. Способ 3: добавление к алкидному олигомеру всей массы стирола и введение раствора инициатора в о-ксилоле. Реакцию сополимеризации осуществляли при 140–145 °С. Все растворы вводили в реакционную смесь капельным методом в течение 4 ч. По окончании добавления компонентов реакционную массу термостатировали при 140–145 °С. Окончание процесса сополимеризации определяли по прозрачности пробы, отобранной из реакционной массы, согласно разработанной ранее методике проверки «на мутность» [9] и по массовой доле нелетучих веществ (43–53%). После окончания процесса сополимеризации полученную смолу охлаждали до 80–100 °С, отгоняли остатки непрореагировавшего стирола и добавляли о-ксилол до массовой доли нелетучих веществ (46 ± 2)%.

В результате экспериментов синтезировали: образцы алкидных олигомеров ПФ-ЖКТМ-50, ПФ-ЖКТМ-60 и ПФ-ЖКТМ-70, модифицированные ЖКТМ, жирностью 50%, 60% и 70% соответственно; алкидные олигомеры ПФ-ЖКТМ-50-МА, ПФ-ЖКТМ-60-МА и ПФ-ЖКТМ-70-МА, модифицированные ЖКТМ, жирностью 50%, 60% и 70% с малеиновым ангидридом соответственно; образцы АСС ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/1, ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/2 и ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/3 тремя способами соответственно и образец АСС ПФ-ЖКТМ-60-МА-С-40/3 по способу 3 сополимеризации.

На основе синтезированных АСС с использованием ЖКТМ приготовили модельные композиции лаков. Составы 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 покрытий происходило при температуре (20 ± 2) °С и с использованием комплекса сиккативов, выбранного на основании результатов исследований [10]. Использовали первичные и вторичные октоатные сиккативы в соотношении 1 : 1 (0,0025 : 0,0025 мол.%), такие как октоат кобальта с массовой долей кобальта 12% (ТУ 2311-001-98438521-2007) и октоат циркония с массовой долей циркония 12% (ТУ 24.3-13395997-009:2005).

Исследование основных свойств ЖКТМ, образцов алкидно-стирольных лаков и покрытий на основе АСС осуществляли, используя стандартные методики: кислотное число (ГОСТ 23955); цвет по йодометрической шкале (ГОСТ 19266); массовая доля нелетучих веществ (ГОСТ 17537); время и степень высыхания при температуре (20 ± 2) °С (ГОСТ 19007); твердость покрытия по маятниковому прибору ТМЛ, маятник А (ГОСТ 5233); прочность пленки при ударе (ГОСТ 4765) на приборе «Константа У-2М» («Константа», Россия); йодное число (ГОСТ 2070, метод А).

Кинетику отверждения синтезированных алкидно-стирольных лаков оценивали по изменению величины гель-фракции и твердости покрытий.

Таблица 2 — Соотношение компонентов для синтеза алкидно-стирольной смолы тремя способами
Table 2 — The ratio of components for the synthesis of alkyd-styrene resin with three methods

Компонент		Содержание компонента, мас.%		
		Способ 1	Способ 2	Способ 3
Алкидный олигомер на основе ЖКТМ		20,82	29,74	29,74
о-Ксилол		34,75	34,75	34,75
Стирол		—	—	19,83
Раствор	Алкидный олигомер на основе ЖКТМ	8,92	—	—
	Стирол	19,83	19,83	—
	о-Ксилол	14,89	14,89	14,89
	Инициатор (ди-трет-бутилпероксид)	0,79	0,79	0,79
Итого		100		

Проанализировав рынок производимых алкидных олигомеров, модифицированных стиролом, для сравнения синтезированных образцов АСС с промышленным аналогом выбрали «Смолу алкидно-стирольную» («Оргсинтез», Россия) — раствор глифталы средней жирности, модифицированного касторовым маслом и стиролом в ксилоле. Промышленная смола и покрытия на ее основе характеризуются следующими свойствами: внешний вид — однородная прозрачная жидкость, цвет по йодометрической шкале не более 100 мг I₂/100 см³, кислотное число не более 15,0 мг КОН/г, массовая доля нелетучих веществ в пределах (60 ± 1)%, твердость пленки по маятниковому прибору ТМЛ (маятник А) не менее 0,25 отн. ед., время высыхания до степени 3 при температуре (20 ± 2) °С не более 4,0 ч, прочность пленки при ударе не менее 30 см [11].

Результаты и их обсуждение

Для получения новых АСС с использованием ЖКТМ разработали рецептуры и синтезировали пентафталевые алкидные пленкообразователи жирностью 50%, 60% и 70% ПФ-ЖКТМ-50, ПФ-ЖКТМ-60, ПФ-ЖКТМ-70 соответственно.

Под термином жирность алкидного олигомера обычно принимают содержание масла (в мас.%) в готовой смоле. В данной работе под жирностью принимали 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 [12]. Синтез алкидного пленкообразователя на основе ЖКТМ (I этап) проводили жирнокислотным методом. Чаще всего жирнокислотный метод осуществляют в одну стадию, однако в данной работе алкидную смолу на основе ЖКТМ синтезировали путем двухстадийного взаимодействия компонентов при постоянном перемешивании азеотропным способом без возврата растворителя в реакционную массу. Это позволило получить однородные прозрачные смолы без механических примесей. Следует отметить, что жирнокислотный метод дает возможность получать алкидные смолы более регулярной структуры с хорошо воспроизводимыми характеристиками [7].

В промышленности наиболее распространенным способом получения АСС является метод сополимеризации предварительно полученного алкидного олигомера со стиролом [13]. Этот метод широко применяется, так как обеспечивает сравнительно легкое регулирование процесса и получение продукта с лучшими пленкообразующими свойствами. Поэтому этот метод использовали для синтезов в нашей работе. Для получения быстросохнущего лака в рецептуре АСС выбрали соотношение алкид : стирол = 60 : 40, так как при таком соотношении наблюдаются оптимальные свойства. При введении большего количества стирола ухудшается совместимость с другими пленкообразователями и понижается растворимость в растворителях, кроме того,

покрытия получают хрупкими [14].

АСС получали методом радикальной сополимеризации алкидной смолы. Однако в ходе эксперимента выяснилось [15], что при сополимеризации синтезированных алкидных олигомеров со стиролом продукт реакции получается гетерогенным (мутным), так как даже небольшое количество гомополимера стирола термодинамически несовместимо с алкидными пленкообразователями. Поэтому предложено в рецептуру алкидных олигомеров, модифицированных ЖКТМ, вводить небольшую добавку малеинового ангидрида. Малеиновый ангидрид обладает большой реакционной способностью — даже при частичной замене фталевого ангидрида на малеиновый ускоряется процесс получения алкидной смолы, повышается ее вязкость и улучшается цвет. Это обусловлено взаимодействием малеинового ангидрида, содержащего двойную связь, с ненасыщенными жирнокислотными остатками по реакции Дильса — Альдера (для сопряженных двойных связей), путем взаимодействия с α-метиленовой группой (для изолированных двойных связей) или по реакции присоединения с миграцией водорода, так называемая «еновая» реакция (для изолированных двойных связей) [7].

В состав ЖКТМ, используемых в качестве модификатора алкидных олигомеров, входит большое количество линолевой кислоты. Линолевая кислота — ненасыщенная карбоновая кислота с изолированными двойными связями, $C_{18}H_{32}O_2$ (рис. 1). Предполагается, что при взаимодействии жирнокислотных остатков ЖКТМ с малеиновым ангидридом при 180 °С происходит «еновая» реакция (рис. 2, а): взаимодействие изолированной двойной связи жирнокислотного остатка и двойной связи малеинового ангидрида сопровождается изомеризацией линолевой (9,12-октадекадиеновой) кислоты в более реакционноспособное сопряженное положение — 9,11-октадекадиеновую кислоту. Поэтому малеинизация алкидных олигомеров, модифицированных ЖКТМ, улучшает способность получать гомогенные сополимеры со стиролом за счет наличия в их жирнокислотном остатке сопряженных двойных связей, т. е. малеинизированные алкидные пленкообразователи на основе ЖКТМ характеризуются реакционной способностью к реакции сополимеризации со стиролом. Однако количество малеинового ангидрида должно быть точно рассчитано, так как при его избытке может происходить присоединение второй молекулы малеинового ангидрида по образовавшимся сопряженным двойным связям в результате реакции Дильса — Альдера (рис. 2, б), что приведет к ухудшению способности формировать покрытия на воздухе. Поэтому пересчитали рецептуры алкидных олигомеров, модифицированных ЖКТМ, с учетом необходимости добавления малеинового ангидрида. Таким образом, синтезировали алкидные олигомеры, модифицированные ЖКТМ, жирностью 50%, 60% и 70% с малеиновым ангидридом ПФ-ЖКТМ-50-МА, ПФ-ЖКТМ-60-МА, ПФ-ЖКТМ-70-МА соответственно.

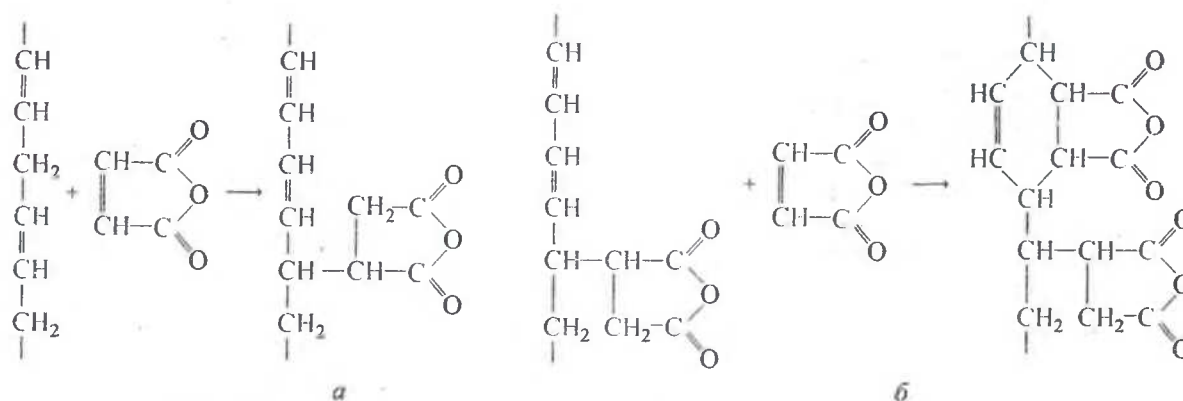


Рисунок 2 — Взаимодействие малеинового ангидрида с жирнокислотным остатком с изолированными двойными связями по «еновой» реакции: а — с одной молекулой малеинового ангидрида; б — со второй молекулой малеинового ангидрида
Fig. 2 — The interaction of maleic anhydride with a fatty acid residue with isolated double bonds by «ene» reaction: а — with one molecule of maleic anhydride, б — with the second molecule of maleic anhydride

Затем снова осуществляли сополимеризацию синтезированных алкидных олигомеров со стиролом (II этап). В ходе проведенных исследований установлено, что при добавлении стирола к алкидной смоле жирностью 50% (ПФ-ЖКТМ-50-МА) и с соотношением алкид : стирол = 60 : 40 требуемый продукт не получается, т.к. реакционная масса по консистенции напоминает «желе» — продукт с высокой вязкостью, что вызвано либо увеличением разветвленности макромолекул и/или их молекулярной массы. Предположили, что стирол в начале синтеза присоединяется по месту двойных связей, а в тот момент, когда двойные связи исчерпываются, в алкидном олигомере происходит наращивание полистирольной цепи, а длинные боковые ответвления переплетаются друг с другом. Снижается возможность перемещения олигомерных макромолекул друг относительно друга, т.е. происходит резкое увеличение вязкости, что приводит к гелеобразованию. Значение йодного числа алкидного пленкообразователя является важным показателем при оценке возможности сополимеризации модифицированного ЖКТМ алкидного олигомера со стиролом. С уменьшением жирности алкидного олигомера соответственно уменьшается и его ненасыщенность. Определены значения йодных чисел синтезированных алкидных олигомеров. Установлено, что сополимеризация алкидного олигомера со стиролом с соотношением 60 : 40 успешно протекает в случае, если алкидная смола имеет йодное число не менее 55 г I₂ / 100 г.

Для изучения влияния способа сополимеризации алкидного олигомера со стиролом на эксплуата-

ционные свойства лаковых покрытий синтезировали АСС тремя предложенными способами. Для данных исследований использовали ПФ-ЖКТМ-70-МА, так как он характеризуется самым высоким значением йодного числа (64 г I₂ / 100 г). В результате получены образцы АСС ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/1, ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/2 и ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/3 по способу 1, 2 и 3 соответственно и лаки на их основе. Исследовали основные свойства лаковых покрытий на основе синтезированных пленкообразователей. Результаты исследований представлены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что способ сополимеризации существенно влияет на эксплуатационные свойства лаковых покрытий на основе разработанных алкидно-стирольных олигомеров. Вероятно, такое отличие в свойствах покрытий проявляется из-за различного строения макромолекул синтезированных пленкообразователей. По нашему мнению, при синтезе алкидно-стирольных олигомеров по способу 1 и 2 по двойным связям алкидного олигомера присоединяется преимущественно стирол, тем самым в сополимеризации задействовано большое количество кратных связей, которые необходимы для окислительной полимеризации, как следствие, время высыхания увеличивается. Что касается ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/3, вероятнее всего, по двойным связям присоединяются полистирольные блоки, которые «атакуют» меньшее число кратных связей и в результате его время высыхания значительно меньше. Кроме того, уменьшение времени высыхания у ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/3 также может быть обусловлено скоростью испарения растворителя (о-ксилола), на величину которой влияет строение макромолекулы.

Таблица 3 — Свойства покрытий на основе АСС, синтезированных тремя способами
Table 3 — Properties of coatings based on alkyd-styrene resins synthesized with three methods

Наименование показателя	ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/1	ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/2	ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/3
Время высыхания при температуре (20 ± 2) °С до степени 3*, ч, не более	3,5	4,0	3,2
Твердость покрытий по маятниковому прибору ТМЛ (маятник А), отн. ед., не менее	0,23	0,25	0,21
Прочность пленки при ударе, см, не менее	30	20	40

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

Предположительно, ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/3 имеет очень разветвленное строение с длинными полистирольными блоками. В термодинамически «плохом» растворителе (о-ксилол) полимерные цепи свернуты в очень плотные клубки, т. е. олигомерные молекулы взаимодействуют больше между собой, чем с растворителем, с которым взаимодействие происходит только за счет π -электронов ароматической структуры, в результате чего растворитель «выгалькивается» из системы. Таким образом, сополимеризация алкидного олигомера со стиролом по способу 1 и 2 приводит к усложнению процесса, но значительного улучшения качества продукта не наблюдается. В то время как при синтезе АСС по способу 3 полученный продукт обладает хорошим комплексом эксплуатационных свойств. С учетом вышесказанного авторы рекомендуют синтезировать АСС по способу 3. Также по способу 3 также успешно осуществлена реакция сополимеризации алкидной смолы ПФ-ЖКТМ-60-МА со стиролом, и получен новый образец АСС ПФ-ЖКТМ-60-МА-С-40/3.

В жирнокислотном остатке синтезированных пленкообразователей присутствуют двойные связи, поэтому они могут формировать покрытия на воздухе не только за счет физического высыхания (испарения растворителей), но также вследствие окислительной полимеризации. Поэтому для ускорения химического отверждения синтезированных алкидно-стирольных лаков в результате окислительной полимеризации и улучшения физико-механических свойств покрытий на их основе использовали комплекс сиккативов, включающий октоат кобальта и октоат циркония в соотношении 1 : 1 (0,0025 : 0,0025 мол.%), выбранный по результатам исследования [10]. Получили модельные композиции алкидно-стирольных лаков, исследовали их основные свойства и свойства покрытий на их основе с использованием комплекса сиккативов. По изменению величины гель-фракции и твердости покрытий оценили кинетику отвержде-

ния синтезированных алкидно-стирольных лаков. Результаты исследований представлены на рис. 3.

В табл. 4 представлены основные технологические характеристики синтезированных лаков и покрытий на их основе, а также сравнение их свойств с промышленной «Смолой алкидно-стирольной» («Оргсинтез», г. Нижний Новгород, Россия) [11].

На рис. 3 видно, что с увеличением жирности алкидного компонента в АСС значения твердости покрытий на его основе уменьшаются, при этом значения прочности пленки при ударе (табл. 4) увеличиваются, что говорит о пластифицирующем действии маслосодержащего компонента на свойства алкидно-стирольных лаков. Также установлено, что значения гель-фракции алкидно-стирольного лака на основе алкида с жирностью 70% выше, чем с жирностью 60%, что объясняется высокой степенью сшивки макромолекул.

Из данных табл. 4 видно, что синтезированные АСС ПФ-ЖКТМ-60-МА-С-40/3 и ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/3 характеризуются быстрым временем высыхания при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ (не более 3,5 ч), однако покрытия на основе ПФ-ЖКТМ-60-МА-С-40/3 обладают низким значением прочности пленки при ударе. Представленные данные свидетельствуют, что наилучшим комплексом свойств обладает смола ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/3 и покрытия на ее основе. Синтезированная АСС и покрытия на ее основе не уступают промышленно выпускаемому аналогу. Смола имеет в 10 раз более светлый цвет; покрытия на ее основе обладают удовлетворительной твердостью пленки по маятниковому прибору (не менее 0,21 отн. ед.) и более высокой прочностью пленки при ударе (не менее 40 см). Следует отметить, что время высыхания разработанного образца алкидно-стирольной смолы ПФ-ЖКТМ-60-МА-С-40/3 при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ составляет не более 3,2 ч при использовании комплекса сиккативов.

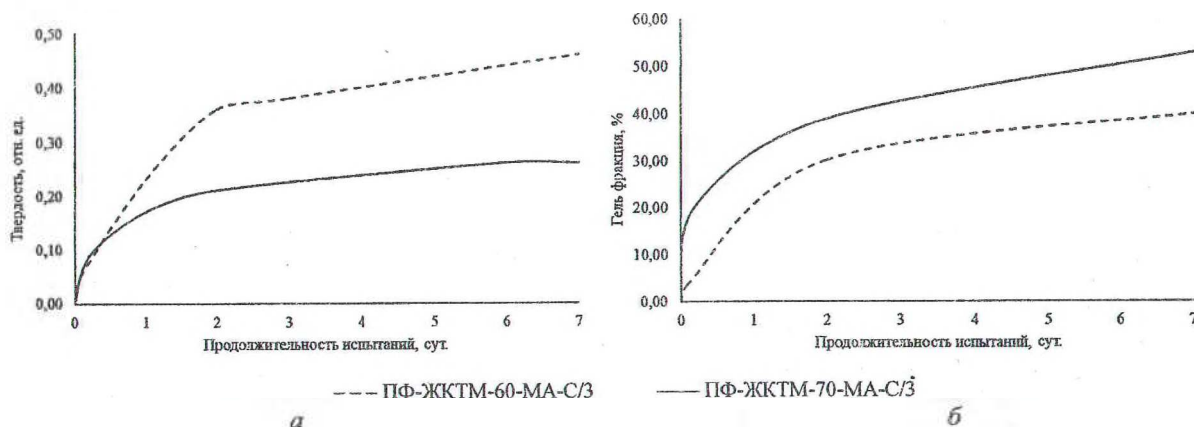


Рисунок 3 — Изменение во времени: твердости покрытий на основе алкидно-стирольных лаков (а); содержания гель-фракции покрытий на основе алкидно-стирольных лаков (б)

Fig. 3 — Change in time hardness of coatings based on alkyd-styrene varnishes (a), the content of the gel fraction of coatings based on alkyd-styrene varnishes (b)

Таблица 4 — Сравнительные свойства АСС и покрытий на их основе
Table 4 — Comparative properties of alkyd-styrene resins and coatings based on them

Наименование показателя	ПФ-ЖКТМ-60-МА-С-40/3	ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/3	«Смола алкидно-стирольная» ОАО «Оргсинтез»	Метод контроля
Внешний вид	Однородная прозрачная жидкость			визуально
Цвет по йодометрической шкале, мг I ₂ /100 см ³ , не более	20	10	100	ГОСТ 19266
Кислотное число, мг КОН/г, не более	20,0	20,0	15,0	ГОСТ 23955
Массовая доля нелетучих веществ, %, в пределах	46 ± 2	46 ± 2	60 ± 1	ГОСТ 17537
Твердость пленки по маятниковому прибору ТМЛ (маятник А), отн. ед., не менее	0,36	0,21	0,25	ГОСТ 5233
Время высыхания до степени 3 при температуре (20 ± 2) °С, ч, не более	3,5*	3,2*	4,0	ГОСТ 19007
Прочность пленки при ударе, см, не менее	15	40	30	ГОСТ 4765

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

В результате проведенных исследований разработана технология АСС на основе ЖКТМ (с соотношением компонентов, представленных в табл. 2, способ 3).

На первом этапе:

– в реактор, снабженный механической мешалкой, штуцером для ввода инертного газа, термометром, конденсатором и сборником азеотропной смеси без возврата растворителя в реактор, загружают ЖКТМ, пентаэритрит и ацетат цинка, включают обогрев, перемешивание, подачу инертного газа и воды в охлаждающую систему;

– реакционную массу нагревают до 240–250 °С и термостатируют при этой температуре до полной гомогенизации реакционной смеси; при достижении температуры реакционной массы 240 °С осуществляют проверку на растворимость перэтерификата в этаноле (1 : 10 соответственно при 18–20 °С) через каждые 15–20 мин;

– после достижения растворимости перэтерификата в этаноле охлаждают реакционную смесь до 200 °С и постепенно загружают в неё измельчённый фталевый ангидрид, после чего добавляют о-ксилол в количестве 2–4% от массы композиции; полученную смесь нагревают до температуры 230–240 °С и удаляют воду в виде азеотропной смеси с о-ксилолом до достижения кислотного числа не более 30 мг КОН/г;

– реакционную массу охлаждают до 180 °С и добавляют малеиновый ангидрид, термостатируют реакционную массу при 180 °С до достижения кислотного числа не более 20 мг КОН/г;

– готовую алкидную смолу охлаждают до 130 °С.

На втором этапе:

– синтез осуществляют в том же реакторе; к алкидной смоле при температуре 130 °С добавляют о-ксилол, стирол, нагревают реакционную массу до 140–145 °С и термостатируют при этой температуре до окончания сополимеризации;

– капельным методом (в течение 4 ч) вводят

раствор инициатора (ди-трет-бутилпероксида) в о-ксилоле, сополимеризацию осуществляют в течение около 20 ч; окончание сополимеризации устанавливают по достижению прозрачности пробы, отобранной из реакционной массы (согласно разработанной ранее методике проверки «на мутность» [9]), и по массовой доле нелетучих веществ (43–53%);

– после окончания сополимеризации полученную смолу охлаждают до 80–100 °С, отгоняют остатки непрореагировавшего стирола, добавляют растворитель (о-ксилол) для постановки на «тип» и готовую АСС переливают в тару для хранения.

Разработанная технология АСС позволяет получать продукт с хорошим комплексом эксплуатационных характеристик, не уступающий аналогам. Синтез АСС по разработанной технологии можно проводить на стандартном оборудовании на существующих технологических линиях по производству алкидных лаков на лакокрасочных заводах без существенной модернизации существующего производства.

Выводы

Синтезированы новые алкидные пленкообразователи, модифицированные ЖКТМ. Проведенные синтезы показали, что введение малеинового ангидрида в рецептуру алкидных олигомеров с использованием ЖКТМ способствует успешной их сополимеризации со стиролом. Установлено, что способ сополимеризации существенно влияет на эксплуатационные свойства лаковых покрытий на основе алкидно-стирольных олигомеров. Рекомендуется синтезировать АСС путем сополимеризации предварительно полученного алкидного олигомера со стиролом (соотношение алкид : стирол = 60 : 40) в растворе путем добавления к алкидному олигомеру стирола и введением капельным методом в течение 4 ч раствора ди-трет-бутилпероксида в о-ксилоле. Разработана технология и получена АСС на основе ЖКТМ ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/3, не уступающая промышленно выпускаемому аналогу.

Разработка носит прикладной характер и решает задачу импортозамещения на лакокрасочных предприятиях Республики Беларусь. Использование разработанной технологии АСС позволяет получать продукт, который, в отличие от российского аналога, в качестве сырья содержит побочный продукт целлюлозно-бумажной промышленности, что снижает технико-экономические затраты и экологическую нагрузку на окружающую среду. Синтезированная АСС с использованием ЖКТМ имеет значительно более светлый цвет (по йодометрической шкале ниже в 10 раз, по сравнению с аналогом), что расширяет область ее применения для получения пигментированных лакокрасочных материалов. Покрытия на основе полученной АСС характеризуются более быстрым временем высыхания с использованием комплекса сиккативов, имеют практически такую же твердость пленки при более высокой (на 33%) прочности пленки. Синтезированную смолу (ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/3) можно использовать для создания быстросохнущих грунтовок и эмалей естественной сушки, а также в других лакокрасочных составах.

Разработанная технология АСС дает возможность использовать ЖКТМ в качестве заменителей растительных масел при получении АСС. Это позволяет вовлечь в производство побочный продукт, тем самым минимизируя использование растительных масел на технические нужды и расширяя ассортимент светлых и быстросыхающих смол для лакокрасочных покрытий с повышенными физико-механическими и защитными свойствами. Основными потребителями могут стать предприятия лакокрасочной промышленности, занимающиеся синтезом пленкообразователей и лаков на основе поликонденсационных смол.

Благодарности

Выполнение данной работы финансировалось в рамках НИР ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганомия», подпрограмма «Химические технологии, процессы и реагенты» задание 1.5 (НИР 2) «Синтез импортозамещающих алкидно-стирольных и акриловых сополимеров для водно-дисперсионных лакокрасочных материалов», рег. № 20212212.

Обозначения

АСС — алкидно-стирольная смола; ЖКТМ — жирные кислоты таллового масла; ПФ-ЖКТМ-50, ПФ-ЖКТМ-60, ПФ-ЖКТМ-70 — пентафталевые алкидные олигомеры, модифицированные жирными кислотами таллового масла, жирностью 50%, 60% и 70% соответственно; ПФ-ЖКТМ-50-МА, ПФ-ЖКТМ-60-МА, ПФ-ЖКТМ-70-МА — пентафталевые алкидные олигомеры, модифицированные жирными кислотами таллового масла, с малеиновым ангидридом и жирностью 50%, 60% и 70% соответственно; ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/1, ПФ-

ЖКТМ-70-МА-С-40/2, ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/3 — алкидно-стирольные смолы, синтезированные по способу 1, 2 и 3 соответственно; ПФ-ЖКТМ-60-МА-С-40/3, ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/3 — алкидно-стирольные смолы, синтезированные по способу 3, с жирностью 60% и 70% соответственно.

Литература

1. Винглинская Е. И., Прокопчук Н. Р., Шутова А. Л. Возможность использования побочного продукта производства целлюлозы (таллового масла) для получения алкидных пленкообразователей // Технологические тенденции повышения промышленной экологической безопасности, охраны окружающей среды, рациональной и эффективной жизнедеятельности человека: тезисы докладов Международной научно-практической конференции с участием государственных участников СНГ, Минск, 15–16 мая 2013 г. / редкол.: В. Е. Кратенко [и др.]. Минск : БелИСА, 2013. С. 105–110.
2. Пот У. Полиэфирные и алкидные смолы : пер. с нем. М. : Лейнт-Медиа, 2009. 232 с.
3. Лившиц Р. М., Добровинский Л. А. Заменители растительных масел в лакокрасочной промышленности. М. : Химия, 1987. 160 с.
4. Евдокимов А. Н., Курзин А. В., Трубникова А. А. Перспективы переработки и применения жирных и смоляных кислот таллового масла // Химия и химическая технология: достижения и перспективы : сборник материалов IV Всероссийской конференции, Кемерово, 27–28 ноября 2018 г. / отв. ред. С. Г. Костюк. Кемерово : КузГТУ, 2018. С. 213.1–213.3.
5. Масло талловое сырое // ОАО «Светлогорский целлюлозно-картонный комбинат». 2024 [Электронный ресурс]. URL: <https://sckk.by/produkcija/maslo-tallovoe-syroe-28> (дата обращения: 10.11.2023).
6. Tall Oil Fatty Acid Global Market Report 2023 – By Product (Oleic Acid, Linoleic Acid, Other Products), By Application (Dimer Acid, Alkyd Resin, Fatty Acid Ester, Other Applications), By End User (Soaps And Detergents, Plastic Additives, Coatings, Lubricants, Fuel Additives, Other End Users) – Market Size, Trends, And Global Forecast 2023–2032 // The Business Research Company. 2023 [Электронный ресурс]. URL: <https://www.thebusinessresearchcompany.com/report/tall-oil-fatty-acid-global-market-report> (дата обращения: 10.11.2023).
7. Сорокин М. Ф., Кочнова З. А., Шодэ Л. Г. Химия и технология пленкообразующих веществ : учебник для вузов. М. : Химия, 1989. 448 с.
8. Кузьминчев В. И., Абрамян Р. К., Чагин М. П. Водорастворимые пленкообразователи и лакокрасочные материалы на их основе. М. : Химия, 1986. 152 с.
9. Яблонская Е. И., Прокопчук Н. Р. Разработка технологии алкидно-стирольной смолы и оценка возможности ее использования в промышленности // Полимерные материалы и технологии. 2022. Т. 8, № 4. С. 32–40. doi: 10.32864/polymmattech-2022-8-4-32-40
10. Шутова А. Л. Алкидные грунтовки естественной сушки с улучшенными защитными свойствами : дис. канд. техн. наук : 05.16.09. Минск, 2011. 174 с.
11. Смола алкидно-стирольная // ОАО «Оргсинтез» [Электронный ресурс]. URL: <http://www.orgsyntez.ru/products/paint-varnish/56/> (дата обращения: 10.11.2023).
12. Паттон Т. К. Технология алкидных смол. Составление рецептур и расчеты : пер. с англ. М. : Химия, 1970. 128 с.
13. Лакокрасочные материалы: сырье и полупродукты : справочник / под ред. И. Н. Сапгира. М. : Госхимиздат, 1961. 506 с.
14. Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т. Химия и технология пленкообразующих веществ: учеб. пособие для студ. вузов. Минск : БГТУ, 2004. 423 с.
15. Яблонская Е. И., Прокопчук Н. Р. Особенности получения новых алкидно-стирольных смол на основе жирных кислот таллового масла // Нефтехимия-2020 : материалы III Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 2–4 декабря 2020 г. Минск : БГТУ, 2020. С. 122–126.

References

1. Vinglinskaya E. I., Prokopchuk N. R., Shutova A. L. Vozmozhnost' ispol'zovaniya pobochnogo produkta proizvodstva tsellyulozy (tallovogo masla) dlya polucheniya alkidnykh plenkoobrazovateley [Possibility of using a by-product of cellulose production (tall oil) to obtain alkyd film formers]. *Tezisy dokladov Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s uchastiem gosudarstv-uchastnikov SNG «Tekhnologicheskie tendentsii povysheniya promyshlennoy ekologicheskoy bezopasnosti, okhrany okruzhayushchey sredy, ratsional'noy i effektivnoy zhiznedeyatel'nosti cheloveka»* [Abstracts of reports Int. scientific and practical conf. with the participation of CIS member states. "Technological trends in increasing industrial environmental safety, environmental protection, rational and efficient human life"]. Minsk, 2013, pp. 105–110.
2. Pot U. *Poliefiry i alkidnye smoly* [Polyesters and alkyd resins]. Moscow : Peynt-Media Publ., 2009. 232 p.
3. 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. 160 p.
4. Evdokimov A. N., Kurzin A. V., Trubnikova A. A. Perspektivy pererabotki i primeneniya zhirnykh i smolyanykh kislot tallovogo masla [Prospects for the processing and use of tall oil fatty and resin acids]. *Sbornik materialov IV Vserossiyskoy konferentsii «Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya: dostizheniya i perspektivy»* [Proceedings IV All-Russian Conference "Chemistry and chemical technology: achievements and prospects"]. Kemerovo : KuzGTU Publ., 2018. pp. 213.1–213.3.
5. Maslo tallovoe syroe [Crude tall oil]. Available at: <https://sckk.by/produkcija/maslo-talloevoe-syroe-28> (accessed 10 November 2023).
6. Tall Oil Fatty Acid Global Market Report (2023). Available at: <https://www.thebusinessresearchcompany.com/report/tall-oil-fatty-acid-global-market-report> (accessed 10 November 2023).
7. Sorokin M. F., Kochnova Z. A., Shode L. G. *Khimiya i tekhnologiya plenkoobrazuyushchikh veshchestv* [Chemistry and technology of film-forming substances]. Moscow : Khimiya Publ., 1989. 448 p.
8. Kuz'michev V. I., Abramyan R. K., Chagin M. P. *Vodorastvorimye plenkoobrazovately i lakokrasochnye materialy na ikh osnove* [Water-soluble film formers and paintwork materials based on them]. Moscow : Khimiya Publ., 1986. 152 p.
9. Yablonskaya E. I., Prokopchuk N. R. Razrabotka tekhnologii alkidno-stirol'noy smoily i otsenka vozmozhnosti ee ispol'zovaniya v promyshlennosti [Development of alkyd-styrene resin technology and assessment of the possibility of its use in industry]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2022, vol. 8, no. 4, pp. 32–40. doi: 10.32864/polymmattech-2022-8-4-32-40
10. Shutova A. L. Alkidnye gruntovki estestvennoy sushki s uluchshennymi zashchitnymi svoystvami. Diss. kand. tekhn. Nauk [Alkidnye gruntovki estestvennoy sushki s uluchshennymi zashchitnymi svoystvami. PhD. eng. sciences diss.]. Minsk, 2011. 174 p.
11. Smola alkidno-stirol'naya (2023) [Alkyd-styrene resin]. Available at: <http://www.orgsyntez.ru/products/paint-varnish/56/> (accessed 10 November 2023).
12. Patton T.K. *Tekhnologiya alkidnykh smol. Sostavlenie retseptur i raschety* [Alkyd resin technology. Formulation and calculations]. Moscow : Khimiya Publ., 1970. 128 p.
13. *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.
14. Prokopchuk N. R., Krut'ko E. T. *Khimiya i tekhnologiya plenkoobrazuyushchikh veshchestv* [Chemistry and technology of film-forming substances]. Minsk : BGU Publ., 2004. 423 p.
15. Yablonskaya E. I., Prokopchuk N. R. Osobennosti polucheniya novykh alkidno-stirol'nykh smol na osnove zhirnykh kislot tallovogo masla [Features of obtaining new alkyd-styrene resins based on tall oil fatty acids]. *Materialy III Mezhdunarodnogo nauchno-tekhnicheskogo foruma po khimicheskim tekhnologiyam i neftegazopererabotke «Neftekhimiya-2020»* [Proceedings III Int. Scientific, Technical Forum on Chemical Technologies and Oil and Gas Processing "Petrochemistry-2020"]. Minsk, 2020. pp. 122–126.

Поступила в редакцию 17.11.2023

© Е. И. Яблонская, Н. Р. Прокопчук, 2024