

УДК 667.633.26

Е. И. Винглинская, аспирант (БГТУ);
Н. Р. Прокопчук, член-корреспондент НАН Беларуси,
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ);
А. Л. Шутова, кандидат технических наук, старший преподаватель (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА АЛКИДНО-СТИРОЛЬНЫХ СМОЛ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

Статья посвящена возможным методам синтеза алкидно-стирольных смол, рецептурам, а также областям применения данных пленкообразователей в лакокрасочном производстве. В статье выделены основные закономерности, используя которые, можно в дальнейшем получить отечественные алкидно-стирольные смолы. Возможность производства алкидно-стирольных смол на химических предприятиях Республики Беларусь открывает широкие перспективы для создания быстросохнущих лакокрасочных материалов естественной сушки, что приведет к импортозамещению белорусскими предприятиями, обеспечит экономии энергоресурсов и соответственно повысит конкурентоспособность продукции предприятий за счет удешевления процесса окраски.

The article covers possible methods of synthesis of alkyd-styrene resins, formulations and areas of application this film-formers in paint production. The article summarises the main regularities using which can be achieved in the future alkyd-styrene resins of home production. Possibility of production alkyd-styrene resins at the chemical companies Republic of Belarus opens wide prospects for creation quick and naturally drying paint materials which will reduce the dependence on imports for Belarusian companies, provide energy savings and correspondingly increase the competitive ability of products of companies by cheapening of coatings preparation processes.

Введение. В настоящее время на рынке стран СНГ среди модифицированных пленкообразователей доминирующее положение занимают традиционные полуфабрикатные алкидные лаки, однако в последнее время в связи с постоянным ростом цен на энергоресурсы появился спрос на лакокрасочные материалы (ЛКМ), позволяющие уменьшить затраты энергоресурсов при получении лакокрасочных покрытий.

Снижение энергоемкости процессов получения лакокрасочных покрытий можно достигнуть, используя ЛКМ естественного отверждения, способные быстро формировать покрытия (время высыхания – не более 30 мин).

Особым классом пленкообразующих материалов, на основе которых получают такие быстросохнущие ЛКМ естественной сушки, являются алкидно-стирольные смолы.

Алкидные смолы, модифицированные стиролом, имеют преимущества по сравнению с немодифицированными стиролом смолами: ускоряется высыхание, повышается устойчивость к воздействию воды и химическим веществам, их пленки меньше подвержены пожелтению. К недостаткам таких смол относятся возникновение дефектов при сушке и уменьшение стойкости к растворителям, что часто приводит к «вспучиванию» (отслаиванию) краски при нанесении второго слоя. Дефектом верхних слоев алкидно-стирольных смол является их низкая износостойкость, особенно к царапанию, поэтому они в основном используются в грунтовочных покрытиях [1].

Данная группа связующих также находит применение в рецептурах антикоррозионных ЛКМ для окраски судов, оборудования, в выравнивающих составах и шпатлевках, как в одно-, так и в многослойных покрытиях естественной и горячей сушки [2].

В настоящее время алкидно-стирольные смолы широко представлены зарубежными производителями, а на территории Республики Беларусь их не производят, однако белорусскими предприятиями широко освоено производство ЛКМ на основе таких пленкообразователей. Например, в 2008 г. на ОАО «Лакокраска», г. Лида, начали новое производство грунтовки ускоренной сушки «Фастпрайм» на основе алкидно-стирольной смолы с добавлением суспензии пигментов и добавок [3]. Эта грунтовка уже пользуется большим спросом среди потребителей (общий объем выпуска с момента действия технических условий составил около 100 т) благодаря своим многочисленным преимуществам: малое время сушки в естественных условиях и хорошие укрывистость и адгезия, высокие антикоррозионные свойства и стойкость к воздействию минеральных масел и дизельного топлива.

В связи с этим на белорусских предприятиях возникает постоянная потребность в данном пленкообразователе, которую они вынуждены восполнять за счет закупки сырья на зарубежном рынке. Поэтому на качество и конкурентоспособность отечественных ЛКМ влияют такие факторы, как нерегулярные поставки, окисле-

ние и потери сырья при перевозке, а также высокая стоимость по сравнению с другими отечественными пленкообразователями.

Таким образом, создание в Республике Беларусь алкидно-стирольных смол – одна из актуальных задач, решение которой позволит снизить импортозависимость белорусских предприятий, обеспечит экономию энергоресурсов и соответственно повысит конкурентоспособность продукции предприятий за счет удешевления процесса окраски.

Основная часть. Для производства отечественных алкидно-стирольных смол, соответствующих мировым аналогам, нами проведен анализ научной литературы по методам получения, рецептурам, а также возможностям применения алкидно-стирольных смол в лакокрасочном производстве.

Такие свойства полистирола, как хорошая окраска, которая сохраняется без изменения в течение продолжительного времени, исключительная водостойкость, стойкость к действию щелочей и высокие диэлектрические свойства, способствовали интенсивному поиску методов применения его в качестве пленкообразующего. К сожалению, наряду с хорошими свойствами полистирол обладает рядом существенных недостатков.

Одним из путей преодоления недостатков полистирола является сочетание его положительных свойств со свойствами веществ, которые сами по себе являются пленкообразующими.

Получение стиролизованных высыхающих масел и стиролизованных алкидных смол создало четвертый важный класс синтетических продуктов ускоренной сушки для декоративных и защитных покрытий в дополнение к фенольным смолам, алкидным смолам и нитроцеллюлозе [4].

По литературным данным, впервые стирол был сополимеризован с обезвоженными маслами в начале 1940-х гг. Первый патент на получение алкидных смол, модифицированных стиролом, был получен в Великобритании в 1942 г. [1].

Стиролизованные алкиды появились в промышленных количествах в 1948 г. и заняли определенное место в области быстросохнущих покрытий воздушной и горячей сушки. Большие производственные мощности по стиролу и его относительно низкая цена стимулировали его внедрение в производство покрытий [5].

В основе процесса получения алкидно-стирольных сополимеров лежит реакция сополимеризации стирола с двойными связями жирнокислотных остатков растительных масел [6].

Реакция сополимеризации является характерной для винильной группы. Стирол может быть легко сополимеризован любым из обычных

методов: в блоке, в растворе. Процесс сополимеризации осуществляется при нагревании в течение 20 ч и более при температуре около 140°C.

Для сополимеризации в растворе обычно используют ксилол. При замене ксилола другими растворителями скорость реакции и количество образующегося продукта меняются. Например, при замене ксилола дипентеном продолжительность реакции увеличивается с 23 до 49 ч; продукты, полученные из раствора в дипентене, лучше совмещаются, но медленнее высыхают. Поэтому рекомендуется только часть ксилола заменять дипентеном [5].

Предельное содержание стирола ≈40%, при введении его в большем количестве ухудшается совместимость с другими пленкообразователями и понижается растворимость в растворителях; кроме того, покрытия получаются хрупкими. Оптимальные свойства наблюдаются при соотношении стирол : масло = 40 : 60.

Как известно [7], молекулярная масса полимера зависит от ряда факторов – концентрации мономеров, температуры, содержания инициатора, присутствия в реакционной смеси регуляторов роста цепи и др. В качестве средства снижения концентрации мономера может служить медленное введение его (капельный метод) в нагретые до определенной температуры масла, жирные кислоты масел или алкидные смолы. При этом снижение молекулярной массы будет обуславливаться не только низкой концентрацией мономера, но и высоким содержанием α-метиленовых групп, приходящихся на часть введенного стирола, что, к тому же, позволит получить полистирольные цепи, значительно обогащенные масляным компонентом. Высокая концентрация α-метиленовых групп исключает необходимость введения специальных регуляторов роста цепи. Метод медленного введения мономера позволяет получить гомогенные продукты с более высоким содержанием стирола (до 70% в реакционной смеси), чем обычный растворный метод, хотя при высоком содержании стирола (50–70% в смеси) наблюдается значительное нарастание вязкости, а также снижается эластичность и ударопрочность пленок.

Необходимым условием получения гомогенного продукта реакции является введение инициатора (3–4% от веса мономера), который способствует не только ускорению реакции, но и снижению молекулярной массы. В качестве инициаторов процесса сополимеризации лучше применять перекиси алкилов с относительно высокой температурой разложения (перекись третичного бутила). Применение перекисей с низкой температурой разложения (перекись лаурила, перекись бензоила, гидроперекись изопропилбензола) дает меньший эффект [8].

Применение вместо стирола смеси, состоящей из стирола и α -метилстирола, дает возможность получать светлые однородные продукты с большим количеством масла. Соотношение между α -метилстиролом и стиролом обычно составляет 3 : 7. α -Метилстирол весьма помогает при получении совместимых продуктов, умеряя реакцию и замедляя вступление стирола в сополимер.

Таким образом, в реакции сополимеризации следует регулировать количественные соотношения реагирующих веществ, тип и количество инициатора, температуру и тип растворителя, если сополимеризация проводилась в растворе. Применяя одинаковые условия процесса, можно получить и технически однородные продукты.

Как показал проведенный литературный анализ, принципиально возможны различные методы получения алкидно-стирольных сополимеров:

1) сополимеризация жирных кислот растительных масел со стиролом и последующее взаимодействие полученного сополимера с остальными компонентами алкидных олигомеров (фталеый ангидрид, глицерин) по жирнокислотному методу (метод 1);

2) сополимеризация масел со стиролом и последующий синтез алкида по глицеридному способу с использованием масляного сополимера (метод 2);

3) сополимеризация моноглицеридов со стиролом с последующей их этерификацией (метод 3);

4) сополимеризация предварительно полученного алкида со стиролом (метод 4).

Получение алкидно-стирольной смолы по методу 1 можно представить в виде упрощенной схемы, показанной на рис. 1.



Рис. 1. Схема получения алкидно-стирольной смолы по методу 1

Изучению процесса сополимеризации стирола с жирными кислотами растительных масел посвящен ряд работ. В частности, проводилось исследование сополимеризации стирола с α -элеостеариновой кислотой, которая имеет три сопряженные двойные связи. Тунговое масло уникально по содержанию элеостеариновой кислоты (до 80%). Это исследование дало

возможность объяснить механизм образования сополимеров стирола с жирными кислотами, содержащими сопряженные двойные связи.

В данном случае эта реакция проходит как при стирольно-бутадиеновой сополимеризации: присоединение стирола к бутадиену происходит в основном в 1,4-положении и рост цепи стирола осуществляется через диены [9].

Таким образом, жирные кислоты, в молекуле которых имеются сопряженные двойные связи (элеостеариновая, 9,11-линолевая), образуют со стиролом два вида продуктов – истинные сополимеры с высокой молекулярной массой (рис. 2) и аддукты реакции Дильса – Альдера, образующиеся в результате присоединения стирола к жирной кислоте в молярном соотношении 1 : 1 (рис. 3) [8].

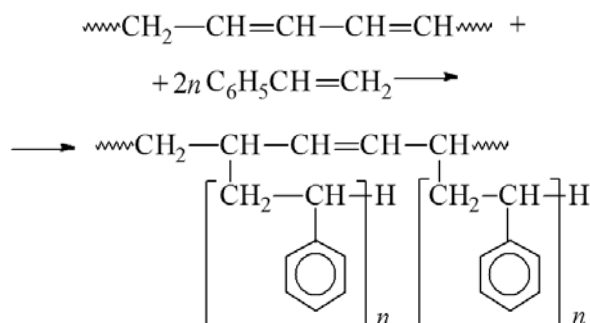


Рис. 2. Схема получения алкидно-стирольных сополимеров

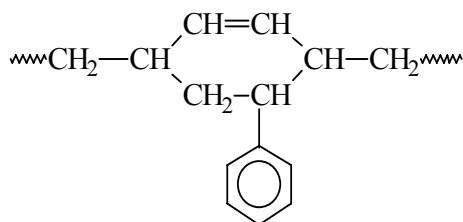


Рис. 3. Аддукт реакции Дильса – Альдера

В работе Шнейдеровой В. В. изучалась сополимеризация стирола с линолевой кислотой, содержащей две изолированные двойные связи (9,12-линолевой кислотой) и являющейся одним из основных компонентов большинства высыхающих и полувсыхающих растительных масел. Полимеризацию осуществляли в наполненных азотом и запаянных стеклянных ампулах при 150°C в присутствии перекиси бензоила (1% от содержания стирола) и молярных соотношениях в исходной смеси стирола и линолевой кислоты 94 : 6, 90 : 10, 86 : 14 и 80 : 20. В работе было показано, что с увеличением молярной доли жирной кислоты в исходной реакционной смеси резко повышается процент низкомолекулярных сополимеров стирола с линолевой кислотой [10].

Известно [5], что кислоты тунгового масла реагируют со стиролом медленнее, чем кислоты ойтисикового масла; с наибольшей скоростью реагируют со стиролом кислоты дегидратированного касторового масла. Это трудно объяснить, поскольку из этих масел тунговое масло имеет наибольшее количество и наибольшую степень сопряженности двойных связей. Возможно, что причина этого явления заключается в почти полной сополимеризации стирола с кислотами тунгового масла, поэтому полимеризация самого стирола, идущая с большой скоростью, происходит в меньшей степени, и образуется некоторое количество полистирола. Поскольку полимеризация стирола идет с большей скоростью, чем реакция сополимеризации, расход стирола в определенное время должен быть больше в случае применения кислот дегидратированного касторового масла.

Известна рецептура и методика [5] получения стиролизованных кислот дегидратированного касторового масла (табл. 1).

Таблица 1

Рецептура стиролизованных кислот дегидратированного касторового масла

Компоненты	Содержание компонентов, мас. %
Кислоты дегидратированного касторового масла	40,9
Стирол	59,1
Итого	100,0

Примечание. Инициатор – 3% перекиси бензоила (от содержания стирола).

Согласно указанной рецептуре, кислоты дегидратированного касторового масла нагревают в колбе с мешалкой и холодильником до 115°C, затем медленно в течение 1 ч прибавляют при перемешивании смесь стирола с катализатором и повышают за это время температуру приблизительно до 145°C. Эту температуру поддерживают в течение 30 мин, после чего непрореагировавший стирол отгоняют под вакуумом.

При стиролизации кислот дегидратированного касторового масла в работе было установлено, что если все ингредиенты нагревать вместе, то при 120°C происходит быстрая экзотермическая реакция. Образующийся при этом продукт получается мутным, неоднородным и представляет собой несовместимую смесь непрореагировавших жирных кислот, некоторого количества стиролизованных кислот и значительного количества полистирола. Продукт, образующийся при медленном добавлении смеси стирола с катализатором к жирным кислотам, получается прозрачным и однородным. Присутствие свободного полистирола при этом не

определялось, но было установлено, что с увеличением количества загруженного стирола количество его, вступившее в реакцию с жирными кислотами, увеличивается. При этом молярное отношение стирола к жирной кислоте 4 : 1, принятое в рецептуре (табл. 1), считается оптимальным.

Также известна рецептура получения алкидной смолы, модифицированной стиролом для синтеза по методу 1 (табл. 2) [11].

Таблица 2

Рецептура алкидно-стирольной смолы для синтеза по методу 1

Компоненты	Содержание компонентов, мас. %
Кислоты дегидратированного касторового масла	34,8
Стирол	24,4
α -Метилстирол	10,4
Глицерин	13,1
Фталевый ангидрид	17,3
Итого	100,0

Примечание. Инициатор – 2% перекиси бензоила (от содержания стирола).

Смесь, содержащую кислоты дегидратированного касторового масла, стирола, α -метилстирола и перекиси бензоила, загружают в колбу согласно рецептуре, нагревают до 150–170°C в течение 3 ч. Затем в полученный сополимер добавляют глицерин и смесь нагревают до 200°C. Эту температуру поддерживают в течение 21 ч, после чего загружают фталевый ангидрид. Полученную смесь нагревают до 245°C и выдерживают при этой температуре в течение 4 ч.

Рассмотрим получение алкидно-стирольной смолы по методу 2 (рис. 4).



Рис. 4. Схема получения алкидно-стирольной смолы по методу 2

Известно [9], что в 1946 г. предложен механизм сополимеризации масел со стиролом, который различен для масел с изолированными и конъюгированными двойными связями. В первом случае масло служит в качестве переносчика цепи, играя такую же роль, как и растворитель. В присутствии масел с изолированными двойными

связями обрыв цепи полистирола может происходить за счет подвижного водорода метиленовой группы, находящейся в α -положении к двойной связи.

Дринберг А. Я., Фундылер Б. М. и Лифиц Л. А. также проводили исследования сополимеризации растительных масел со стиролом. Ими установлено, что реакция сополимеризации проходит лишь с тунгвым маслом, которое содержит сопряженную систему связей. Льняное масло представляется возможным ввести в реакцию сополимеризации, предварительно окислив его кислородом воздуха. Подсолнечное масло – как сырое, так и окисленное – в реакцию сополимеризации со стиролом не вступает. Реакция сополимеризации проходит лишь в том случае, когда применяется совместно окисленная смесь подсолнечного и тунгового масел, и при этом достаточно введения 5% тунгового масла. Также установлено, что скорость превращения в трехмерный полимер возрастает с увеличением содержания стирола в сополимере [12].

Полистиролы относительно низкоплавки, но при нормальной температуре несовместимы с маслом. При нагревании мономера стирола с маслом с обратным холодильником и с перекисным катализатором в результате сополимеризации, которая протекает легко с маслами, имеющими сопряженные связи, и только в небольшой степени с маслами, имеющими несопряженные связи, образуется однородный продукт [5].

При большом содержании сопряженных двойных связей в маслах сополимеризация их со стиролом может легко вызвать желатинизацию в результате образования пространственных полимеров вследствие сшивки радикалов жирных кислот [9].

Стирол с маслом могут быть сополимеризованы или в растворе, или в блоке. Сополимеризация в растворе дает возможность хорошо регулировать процесс, но она протекает медленно и, конечно, если нужен продукт, не содержащий растворителя, то его нужно затем удалить. Обычная рецептура включает 25 частей масла, 25 частей стирола и 50 частей растворителя. Смесь кипятят до достижения желаемой степени превращения. Оставшийся мономерный стирол можно удалить перегонкой, причем это сопровождается удалением большей части растворителя, что требует последующего прибавления свежего растворителя.

Сополимеризация в блоке протекает значительно быстрее, чем в растворе, но в этом случае стирол сам полимеризуется так же хорошо, как и сополимеризуется. При сополимеризации этим методом получают мутные, несовместившиеся продукты из-за несовместимости полистирола с маслом. Поэтому для получения светлых и однородных продуктов рекомендуется применять смесь стирола и α -метилстирола [4].

В табл. 3 представлены возможные рецептуры стиролизованных масел с описанием технологического процесса сополимеризации в блоке.

Таблица 3

Особенности технологического процесса сополимеризации в блоке по методу 2

Компоненты	Состав смеси масел, мас. %			
	100% дегидратированного касторового	90% льняного и 10% тунгового	80% соевого и 20% тунгового	50% льняного и 50% дегидратированного касторового
Рецептуры стиролизованных масел				
Масло	45	45	45	50
Смесь стирола и α -метилстирола	55	55	55	50
Продолжительность реакции, ч				
Прибавление стирола	6	6	6	6
Повышение температуры до 250°C	5	6	4	5
Выдержка при 250°C	6	6	6	7
Нагревание 250–285°C	0,5	–	–	–
Нагревание 250–300°C	–	0,5	0,5	1
Выдержка при 285°C	1,5	–	–	–
Выдержка при 300°C	–	2,5	3,5	3
Общая продолжительность процесса	19	21	20	22
Показатели полученных стиролизованных масел				
Количество непрореагировавшего стирола, %	1,2	1,5	2,0	1,2
Время высыхания при температуре (20 ± 2)°C, ч, не более:				
а) до степени 1	0,75	1	2,5	0,5
б) до степени 3	6,0	7,0	24	5

Примечания. Во всех случаях перед добавлением стирола масло нагревали до 160°C. Инициатор – 3% перекиси бензоила (от содержания стирола). Отверждение проводили смесью сиккативов: 0,5% Pb и 0,02% Co из расчета металла на вес масла. Разведение осуществляли смесью 70% уайт-спирита и 30% сольвента до получения 60%-ного раствора.

Из таблицы видно, что почти все продукты сополимеризации быстро высыхают, за исключением изготовленных на смеси соевого и тунгового масел. Наилучшей высыхающей способностью обладают пленки, получаемые из смеси 50% льняного и 50% дегидратированного касторового. Однако наименее продолжительным процессом является сополимеризация дегидратированного касторового масла со смесью стирола и α -метилстирола.

Известна рецептура [6] получения алкидно-стирольных смол на окисленном соевом масле по методу 2 (табл. 4).

Таблица 4
Рецептура алкидно-стирольной смолы для синтеза по методу 2

Компоненты	Содержание компонентов, мас. %
Окисленное соевое масло	37,70
Стирол	19,11
α -Метилстирол	8,19
Глицерин	10,92
Фталевый ангидрид	24,08
Итого	100,00

Примечания. Инициатор – 3% перекиси бензоила (от содержания стирола). Реакцию переэтерификации проводили в присутствии 0,01% (от содержания масла) оксида кальция. Для азеотропной отгонки реакционной воды добавляли 4% (от массы основы) ксилола.

Алкидно-стирольная смола, полученная по этой рецептуре, имеет кислотное число не более 16 мг КОН/г. Пленки этих алкидов высыхают при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ до степени 1 за 22 мин, а до степени 3 не более чем за 8 ч, имеют хорошую эластичность, а также стойкость к действию воды, щелочей и растворителей.

Также известен метод получения стиролизованных алкидов (метод 3), заключающийся в стиролизации моноглицеридов с последующей их этерификацией (рис. 5).

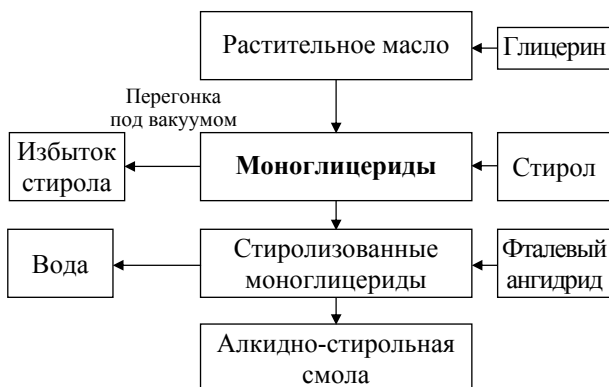


Рис. 5. Схема получения алкидно-стирольной смолы по методу 3

Для получения алкидно-стирольной смолы по этому методу в табл. 5 представлена рецептура стиролизованного алкида на смеси льняного и дегидратированного касторового масла [6].

Таблица 5
Рецептура алкидно-стирольной смолы для синтеза по методу 3

Компоненты	Содержание компонентов, мас. %
Льняное масло	19,0
Дегидратированное касторовое масло	19,0
Глицерин	8,7
Стирол	35,0
Фталевый ангидрид	18,3
Итого	100,0

Примечания. Реакцию переэтерификации проводили в присутствии 0,06% (от содержания масла) оксида кальция. Для азеотропной отгонки реакционной воды добавляли 4,62% (от массы основы) ксилола. Инициатор реакции сополимеризации – 0,85% (от содержания стирола) гидроперекиси кумола (73%-ный раствор в ксилоле).

Процесс получения стиролизованного алкида согласно рецептуре, представленной в табл. 6, состоит из нескольких стадий:

1) алкоголиз масла: льняное и дегидратированное касторовое масло, глицерин и оксид кальция нагревают до 230°C и выдерживают при этой температуре около 1 ч до получения продукта, растворимого в метаноле 1 : 3;

2) стиролизация моноглицеридов: к моноглицеридам добавляют половину стирола и раствор инициатора и смесь нагревают до 160°C , затем включают обратный холодильник и добавляют в течение 3 ч остаток стирола. После этого в течение следующих 4–5 ч температуру повышают до 210°C ;

3) этерификация для получения стиролизованного алкида: к стиролизованным моноглицеридам добавляют фталевый ангидрид и ксилол для азеотропа. Смесь этих веществ нагревают около 3 ч при $215\text{--}230^\circ\text{C}$ до достижения необходимой вязкости и кислотного числа, после чего смолу растворяют и фильтруют.

Такая алкидно-стирольная смола имеет кислотное число не более 7 мг КОН/г. Пленки этих алкидов высыхают при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ до степени 1 за 10 мин.

Наиболее распространенным в промышленности методом получения алкидно-стирольных смол является метод 4 (рис. 6).

Для сополимеризации со стиролом используют алкид с невысокой вязкостью. Однородные смолы с хорошими свойствами получают при применении алкидных смол средней жирности

и жирных. При синтезе алкида применяют жирные кислоты с сопряженными двойными связями, ненасыщенные двухосновные кислоты или смесь насыщенных двухосновных кислот с небольшой добавкой малеинового ангидрида.



Рис. 6. Схема получения алкидно-стирольной смолы по методу 4

Малеиновый ангидрид участвует в реакции полиэтерификации и служит одновременно источником двойных связей, необходимых для сополимеризации со стиролом. Содержание малеинового ангидрида в алкиде должно быть точно рассчитано. Оптимальные условия для сополимеризации обеспечиваются при введении малеинового ангидрида в таком количестве, чтобы одна двойная связь малеинового ангидрида приходилась на 3 молекулы фталевого ангидрида. При этом конечный продукт получается прозрачным и обладает достаточно стабильной вязкостью [13].

Дальнейший процесс сополимеризации проводят при температуре от 140 до 170°C в среде ксилола в присутствии инициатора. Основным инициатором является ди-трет-бутилпероксид, количество которого зависит от температуры и составляет от 1 до 4% от массы мономера. Предварительное окисление и полимеризация масла (льняного, подсолнечного) способствует увеличению выхода сополимера. Для сополимеризации лучше использовать метод, при котором стирол постепенно вводят в смесь в течение нескольких часов вместе с инициатором. По окончании добавления мономеров и инициаторов поддерживают температуру реакции, степень конверсии определяют путем измерения массы нелетучей части. При необходимости для полноты реакции дополнительно вводят небольшое количество инициатора. Количественное соотношение алкидной смолы и сополимера обычно составляет от 60 : 40 до 85 : 15. Реакцию обычно проводят до тех пор, пока она не закончится на 95–97%. Остаток непрореагировавшего стирола отгоняют в конце процесса под вакуумом.

Для улучшения запаха и светопрочности желательнее удаление небольших количеств оставшегося мономерного стирола. Для этого через продукт реакции до того, как его оставят

охлаждаться, продувают CO₂. Содержание летучих веществ в высыхающих маслах ничтожно, и, таким образом, степень превращения можно приблизительно вычислить, собрав вещество, удаленное продувкой [4].

Известна рецептура алкидно-стирольной смолы для синтеза по методу 4 на основе глифталевой смолы (табл. 6) [14].

Таблица 6
Рецептура алкидно-стирольной смолы для синтеза по методу 4

Компоненты	Содержание компонентов, мас. %
Глифталевая смола (50%-ной концентрации)	50
Стирол	25
Ксилол	25
Итого	100

Примечание. Инициатор – 2% перекиси третичного бутила (от содержания стирола).

В колбу помещают ксилольный раствор глифталевой смолы (50%-ной), стирол и ксилол. Полученную смесь перемешивают в течение 30 мин и включают обогрев. По достижении температуры 140°C в реакционную массу четырьмя равными порциями с интервалами в 1,5 ч подают 50%-ный раствор перекиси трет-бутила или другой перекиси в ксилоле. Выдержку ведут при 140°C в течение 20–25 ч до получения сухого остатка 49,5–50,0%. При этом вязкость реакционного раствора должна быть 45–50 с. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры и фильтруют.

Алкидно-стирольная смола, полученная по этой рецептуре, имеет кислотное число не более 7 мг КОН/г, время высыхания до степени 3 при (20 ± 2)°C – не более 8 ч.

В зависимости от содержания стирола алкидно-стирольные смолы можно разделить на 3 группы [8]:

1) смолы, содержащие 30% стирола и более, сохнут наиболее быстро, разбавляются уайт-спиритом и после разбавления пригодны для нанесения кистью. На основе этих смол получают твердые, водостойкие, быстросохнущие покрытия (высыхание от пыли 20 мин, практическое высыхание 1,5 ч). Лаки и эмали на основе этих смол имеют высокую концентрацию пленкообразующего вещества и могут применяться для окраски шасси автомашин, станков и тяжелого оборудования, кабельных палуб и т. п.;

2) смолы, содержащие 15–25% стирола, применяются в грунтовках и эмалях горячей сушки. Особенно целесообразно их применение в сочетании с меламино-формальдегидными

смолами, с которыми они хорошо совмещаются. Получающиеся покрытия горячей сушки обладают большой твердостью, блеском, стойкостью к действию воды, щелочей, моющих средств, а также хорошей атмосферостойкостью. Они могут применяться для окраски стиральных машин и т. п.;

3) смолы, содержащие 10% стирола, хорошо разбавляются уайт-спиритом и могут наноситься кистью. Эти смолы могут применяться для окраски внутренних помещений.

Алкидно-стирольные смолы выпускаются в виде растворов в уайт-спирите или ксилоле. Для получения быстро твердеющих пленок воздушной сушки ксилольный раствор выгоднее, но для перетира пигментов и улучшения розлива покрытий с высоким блеском следует применять раствор в медленно испаряющемся уайт-спирите [5].

Формирование пленки происходит в первую очередь за счет физического высыхания (испарение растворителя), а также вследствие окислительной полимеризации по оставшимся двойным связям жирнокислотных остатков растительных масел. Воздушное отверждение проводят в присутствии сиккативов [15].

Известно [5], что к покрытиям воздушной сушки на основе стиролизованных алкидов добавляют обычные комбинации свинцовых и кобальтовых сиккативов. Количество вводимых металлов зависит от типа пигмента, как и в обычных масляных или алкидных лаках. В стиролизованные алкиды, высыхающие при 120°C или ниже, вводят небольшое количество кобальта, а в высыхающие при температуре выше 120°C сиккативы обычно вообще не вводят.

Заключение. В данной работе были исследованы возможные методы получения, рецептуры, а также возможности применения алкидно-стирольных смол в лакокрасочном производстве.

На основании проведенной работы можно выделить 4 основных метода синтеза алкидно-стирольных смол, которые имеют свои особенности, преимущества и недостатки. Но наиболее распространенным является метод сополимеризации предварительно полученного алкида со стиролом. Синтез алкидно-стирольных смол данным методом можно осуществить на технологических линиях ОАО «Лакокраска», г. Лида.

Литература

1. Стойе, Д. Краски, покрытия и растворители / Д. Стойе, В. Фрейтаг; пер. с англ. под ред. Э. Ф. Ицко. – СПб.: Профессия, 2007. – 528 с.
2. Пот, У. Полиэфирные и алкидные смолы / У. Пот; пер. с нем. Л. В. Казаковой. – М.: Пейнт-Медиа, 2009. – 232 с.

3. Грунтовка ускоренной сушки «Фастпрайм»: ТУ ВУ 500021625.177-2011. – Введ. 25.08.2011. – Лида: ОАО «Лакокраска», 2011. – Номер регистрации 032364 от 22.06.2011 (БелГИСС).

4. Мономеры: сб. статей: в 2 ч. Ч. 2 / под ред. В. В. Коршака. – М.: Из-во иностр. лит-ры, 1953. – 270 с.

5. Пэйн, Г. Ф. Технология органических покрытий: в 2 ч. Ч. 1: Масла, смолы, лаки и полимеры / Г. Ф. Пэйн; пер. с англ. М. Д. Гордонова [и др.]; под ред. Е. Ф. Беленького. – Л.: Госхимиздат, 1959. – 758 с.

6. Прокопчук, Н. Р. Химия и технология пленкообразующих веществ: учеб. пособие для студ. вузов / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько. – Минск: БГТУ, 2004. – 423 с.

7. Юхновский, Г. Л. Синтез и исследование бензинорастворимых алкидно-стирольных смол / Г. Л. Юхновский, Л. А. Сумцова, Н. П. Терновая // Журнал прикладной химии. – 1970. – № 11. – С. 2494–2499.

8. Лакокрасочные материалы: сырье и полупродукты: справочник / под ред. И. Н. Сапгира. – М.: Госхимиздат, 1961. – 506 с.

9. Юхновский, Г. Л. О реакции стирола с растительными маслами / Г. Л. Юхновский, Р. Р. Попенкер // Журнал прикладной химии. – 1957. – № 4. – С. 603–612.

10. Шнейдерова, В. В. Исследование реакции сополимеризации стирола с линолевой кислотой / В. В. Шнейдерова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1962. – № 4. – С. 33–34.

11. Алкидные смолы, модифицированные стиролом: пат. 2639270 США, МПКС 08 F 212/14, C 09 D 125/14 / G. A. Griess, C. V. Strandkov; заявитель Dow Chemical Company. – № 90263; заявл. 28.04.1949; опубл. 19.05.1953 // Европейская патентная организация [Электронный ресурс]. – 2013. – Режим доступа: <http://espacenet.com>. – Дата доступа: 20.01.2013.

12. Дринберг, А. Я. О сополимерах растительных масел со стиролом / А. Я. Дринберг, Б. М. Фундылер, Л. А. Лифиц // Журнал прикладной химии. – 1954. – № 6. – С. 618–624.

13. Паттон, Т. К. Технология алкидных смол. Составление рецептур и расчеты / Т. К. Паттон; пер. с англ. И. Е. Самолюбовой; под ред. К. П. Беляевой. – М.: Химия, 1970. – 128 с.

14. Коновалов, П. Г. Лабораторный практикум по химии пленкообразующих и по технологии лаков и красок / П. Г. Коновалов, В. В. Жебровский, В. В. Шнейдерова. – М.: Росвузиздат, 1963. – 203 с.

15. Сорокин, М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ / М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, З. А. Кочнова. – М.: Химия, 1981. – 448 с.

Поступила 28.02.2013