

УДК 541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ МАСЛЯНО-СМОЛЯНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ВКЛЮЧАЮЩИХ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ВИНИЛБУТИЛОВЫМ ЭФИРОМ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫЕ СМОЛЫ

В.Г. Бондалетов, Л.И. Бондалетова, Ю.Б. Варакина

Томский политехнический университет

E-mail: VarakinaYB@mail.ru

Смешением модифицированных винилбутиловым эфиром нефтеполимерных смол и окисленного подсолнечного масла получены масляно-смоляные композиции при комнатной температуре. Показано, что использование модифицированных смол в масляно-смоляных композициях позволяет сэкономить до 60 % окисленного подсолнечного масла без ухудшения свойств.

Ключевые слова:

Масляно-смоляные композиции, нефтеполимерная смола, винилбутиловый эфир, модификация.

Key words:

Oil-resin compositions, petroleum resin, vinyl butyl ester, modification.

В настоящее время известно множество лакокрасочных материалов, различающихся по составу и назначению. Пленкообразующие вещества на основе масел, представляющие из себя триглицериды жирных кислот, полученные окисполимеризацией растительного сырья, при нанесении тонким слоем на поверхность (металл, дерево и др.) высыхают под действием воздуха, света, тепла, образуя сплошную пленку. Следует учитывать, что процесс пленкообразования является длительным и, как правило, требует внесения сиккативов. Из-за высокой стоимости лаков и красок на масляной основе широко практикуется частичная замена масел на синтетические материалы. Применение заменителей масляных пленкообразующих позволяет не только снизить расход дефицитного природного сырья, но и в ряде случаев улучшить качество лакокрасочных покрытий. В качестве таких заменителей могут выступать нефтеполимерные смолы (НПС), полученные полимеризацией непредельных углеводородов, содержащихся в жидких продуктах пиролиза, и ограниченно используемые в виде самостоятельного пленкообразующего. Применение НПС помогает решить проблемы рационального использования и утилизации отходов нефтехимических производств с одной стороны, а с другой – снижает расход растительного сырья [1].

В ряде работ было показано, что совместимость нефтеполимерных смол с подсолнечным маслом весьма ограничена, поэтому для получения масляно-смоляных пленкообразующих композиций проводят либо совместное окисление растительного масла и смол [2], либо предварительно модифицируют НПС [3–5]. Модификацию нефтеполимерных смол проводят реакционноспособными соединениями, содержащими кроме ненасыщенных связей другие функциональные группы. Свойства НПС могут значительно зависеть от используемых модификаторов и каталитических систем и изменяться в широких пределах. В качестве модифицирующих агентов для неполярных смол используют, как правило, полярные соединения: α , β -ненасыщенные алифатические или ароматические кислоты (малеи-

новая, фумаровая, фталевая, акриловая, метакриловая) [6], их ангидриды (малеиновый ангидрид) [3] и эфиры (метилметакрилат) [4, 5, 7].

Целью данной работы является получение масляно-смоляных композиций на основе модифицированной винилбутиловым эфиром (ВБЭ) нефтеполимерной смолы и окисленного подсолнечного масла (ОПМ) и исследование их свойств.

Методики и техника эксперимента

В синтезе НПС использовали побочный продукт этилен-пропиленовой установки ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» – фракцию C_9 , выкипающую в интервале температур 130...190 °С и содержащую 50...55 % непредельных углеводородов.

В качестве модифицирующего агента выбрали винилбутиловый эфир с температурой кипения 93,8 °С. Перед каждым синтезом мономер очищали перегонкой.

Синтез модифицированной НПС осуществляли сополимеризацией непредельных соединений фракции C_9 жидких продуктов пиролиза и 10 % ВБЭ под действием катализаторов: $TiCl_4$, $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ в соотношении 1:1 при температуре 80 °С в течение 180 мин. Деактивацию катализатора проводили оксидом пропилена, при этом продукты деактивации оставались в составе модифицированной смолы.

Синтез немодифицированной НПС осуществляли полимеризацией непредельных соединений фракции C_9 жидких продуктов пиролиза под действием каталитической системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ в соотношении 1:1, концентрации $TiCl_4$ 2 % при температуре 80 °С в течение 180 мин, катализатор дезактивировали оксидом пропилена.

Выход полученных смол определяли гравиметрическим методом.

Выделение смол проводили удалением непрореагировавших углеводородов при пониженном давлении ~6,6 кПа.

Для получения композиций использовали рафинированное подсолнечное масло, окисленное

кислородом воздуха в присутствии 0,5 % триэтилалюминия и солей кобальта (Co^{2+}).

Масляно-смоляные композиции получали смешением 50%-х растворов в хлороформе (не)модифицированной нефтеполимерной смолы и окисленного подсолнечного масла при комнатной температуре. Соотношение компонентов композиции ОПМ-НПС варьировалось в интервале 100:0...0:100.

Методом полива на металлические, жестяные и стеклянные подложки были получены покрытия, свойства которых исследованы по стандартным методикам [8]. ИК-спектры измеряли с помощью спектрометра Nicolet 5700 в таблетках KBr, ЯМР ^1H -спектры записывали на ЯМР-Фурье спектрофотометре AVANCE AV 300 фирмы «Bruker», внутренний стандарт ГМДС, растворитель CDCl_3 .

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Нефтеполимерные смолы, представляющие собой неполярный углеводородный олигомер, имеют ограниченную совместимость с полярными полимерами, полученными окисполимеризацией триглицеридов жирных кислот. В результате этого масляно-смоляные композиции образуют покрытия, которые со временем мутнеют. Поэтому предложено заменить немодифицированную смолу на полимерный продукт, содержащий в составе полярную группу и полученный сополимеризацией непредельных соединений фракции C_9 жидких продуктов пиролиза и винилбутилового эфира. Выход модифицированных нефтеполимерных смол в значительной степени зависит от условий проведения процесса. В качестве катализатора выбраны TiCl_4 в количестве 2 и 5 % и каталитическая система, содержащая TiCl_4 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в эквимольном со-

отношении. Концентрация TiCl_4 в каталитической системе составляет 2 и 5 %.

Зависимости выхода смол, полученных сополимеризацией непредельных соединений фракции C_9 с 10 % ВБЭ при использовании TiCl_4 и каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{--Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (концентрация TiCl_4 2 % и 5 %), от продолжительности реакции представлены на рис. 1.

Результаты показали, что увеличение концентрации TiCl_4 способствует повышению выхода модифицированных смол от 18 до 34 % при использовании в качестве катализатора TiCl_4 (рис. 1, кривая 2), а при использовании каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{--Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ от 23 до 36 % (рис. 1, кривая 1). Как видно, замена TiCl_4 на $\text{TiCl}_4\text{--Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ не дает существенного увеличения выхода, однако, использование каталитической системы приводит к образованию смол с улучшенными характеристиками покрытий: адгезия, прочность, твердость (табл. 2).

Из растворов смол были получены ровные и прозрачные покрытия, что указывает на образование сополимеров, а не смеси гомополимеров — немодифицированной смолы и поливинилбутилового эфира. Для сравнения были нанесены покрытия из раствора модельной смеси немодифицированной смолы и гомополимера ВБЭ, которые после удаления растворителя потеряли прозрачность.

Дополнительно для доказательства образования модифицированных смол были синтезированы так называемые «чистые смолы»: немодифицированная и модифицированная, т. е. смолы, каталитический комплекс в которых был дезактивирован раствором едкого натра и удален из состава смолы. В процессе выделения смолы также были удалены остатки непрореагировавшего винилбутилового

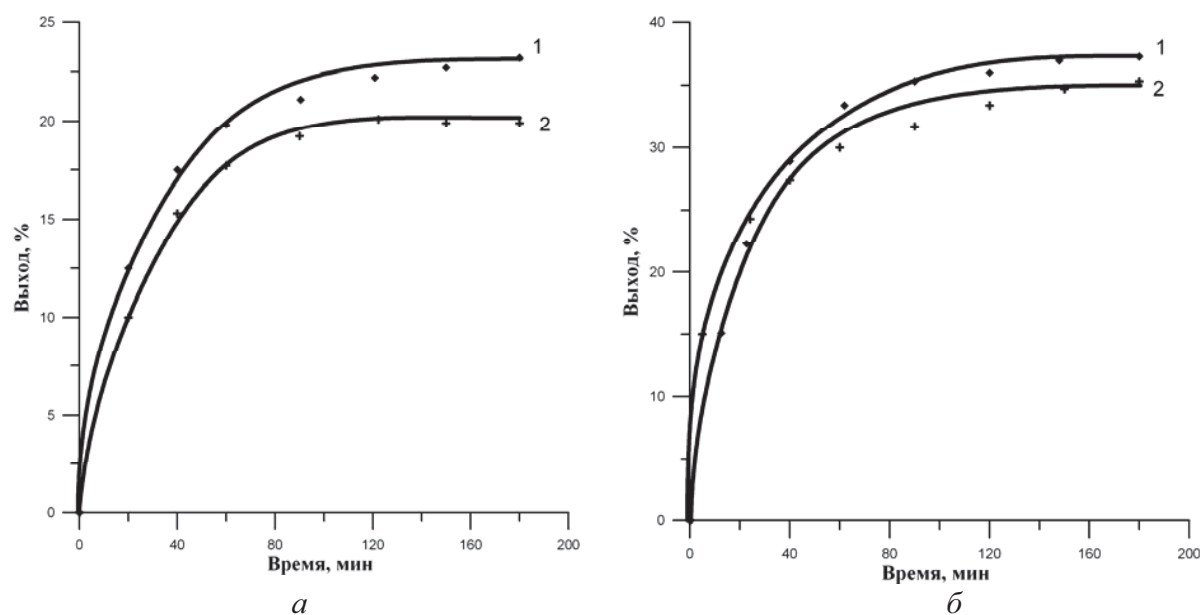


Рис. 1. Зависимость выхода НПС, полученных сополимеризацией непредельных соединений фракции C_9 с ВБЭ, от продолжительности реакции при концентрации TiCl_4 2 % (а) и 5 % (б): 1) $\text{TiCl}_4\text{--Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$; 2) TiCl_4

эфира. ИК-спектры полученных продуктов представлены на рис. 2. Появление полосы поглощения простой эфирной С–О–С группы (1090 см^{-1}) в ИК-спектре продукта сополимеризации непредельных соединений фракции C_9 и ВБЭ (рис. 2, спектр 2) подтверждает образование смолы, содержащей звенья ВБЭ.

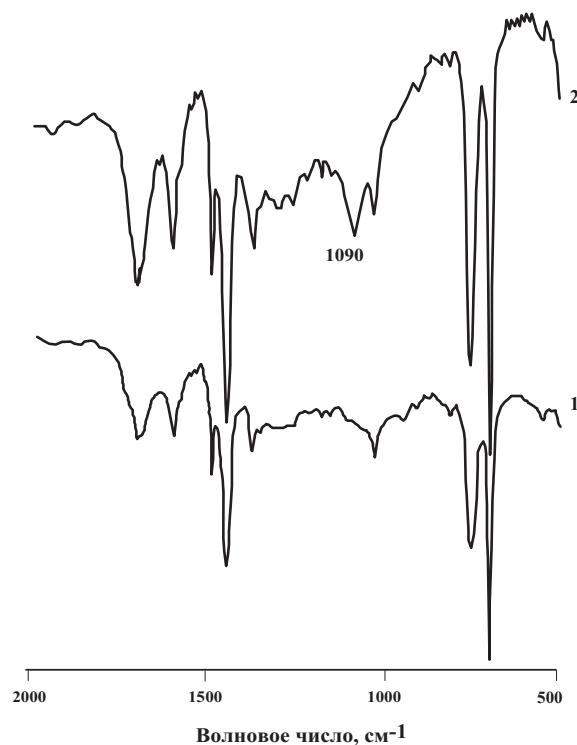


Рис. 2. ИК-спектры НПС, полученных полимеризацией непредельных соединений фракции C_9 (1) и сополимеризацией непредельных соединений фракции C_9 с ВБЭ (2) под действием каталитической системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ (концентрация $TiCl_4$ 5 %)

Содержание звеньев ВБЭ в составе смолы было установлено на основании анализа ЯМР 1H -спектров смол (рис. 3), в которых были выделены протоны шести типов: ароматические (А; 6,2...8,0 м. д.), олефиновые (В; 4,5...6,2 м. д.), метиленовые в α -положении к бензольному кольцу (С; 2,1...4,5 м. д.); метиленовые парафинов и нафенов (D; 1,5...2,1 м. д.); метиленовые парафинов и нафенов (Е; 1,05...1,5 м. д.); метильные (F; 0,5...1,05 м. д.). В ЯМР 1H -спектре смолы (рис. 3, спектр 2), полученной сополимеризацией непредельных соединений фракции C_9 и ВБЭ, дополнительно выделены протоны эфирной группы (С'; 3,3...3,6 м. д.).

Значения нормализованных интегральных интенсивностей протонов смол (I , %), представленные в табл. 1, позволяют заключить, что полученные НПС содержат в составе звенья ароматических мономеров: стирола, α -метилстирола, индена (протоны типа А); диеновых мономеров: дициклопентадиена (протоны типа В). В составе модифицированной смолы присутствуют звенья ВБЭ (протоны типа С').

Таблица 1. Значения нормализованных интегральных интенсивностей протонов нефтеполимерных смол

Тип протона (δ , м. д.)	I (%) протонов в НПС, полученной (со)полимеризацией	
	фракции C_9	фракции C_9 и ВБЭ
A (6,2...8,0)	19,9	22,1
B (4,5...6,2)	6,3	3,4
C (2,1...4,5), в т. ч. С' (3,3...3,6)	16,4; 0,0	16,3; 3,8
D (1,5...2,1)	38,3	38,8
E (1,0...1,5)	12,0	11,8
F (0,5...1,0)	7,1	7,6

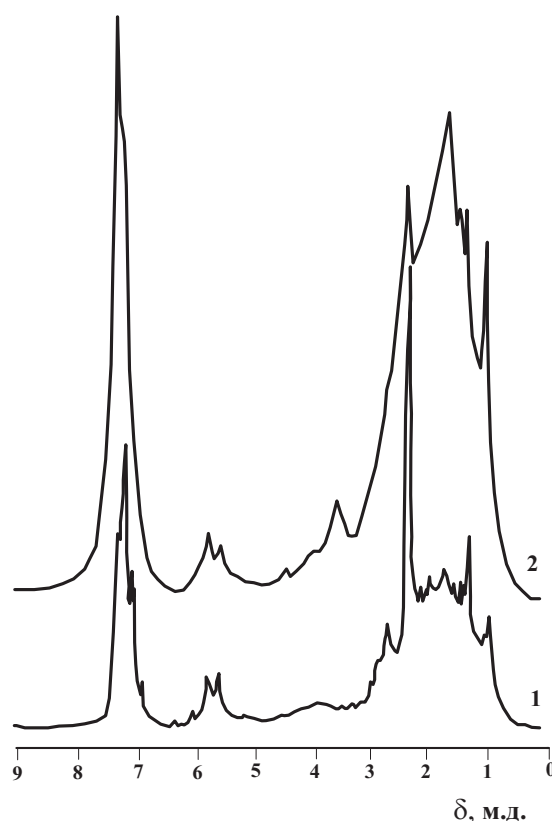


Рис. 3. ЯМР 1H -спектры НПС, полученных полимеризацией непредельных соединений фракции C_9 (1) и сополимеризацией непредельных соединений фракции C_9 с ВБЭ (2) под действием каталитической системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ (концентрация $TiCl_4$ 5 %)

Расчет содержания эфирных звеньев в составе модифицированной смолы был выполнен с помощью построенной калибровочной прямой (рис. 4) зависимости интегральной интенсивности метиленовых протонов ВБЭ (С') от содержания поливинилбутилового эфира (ПВБЭ) в модельной смеси, содержащей ПВБЭ и НПС. Полимеры были получены полимеризацией ВБЭ и фракции C_9 под действием каталитической системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ (концентрация $TiCl_4$ 5 %). Определенное таким образом содержание эфирных звеньев в составе полученных модифицированных смол составило 18,7 %.

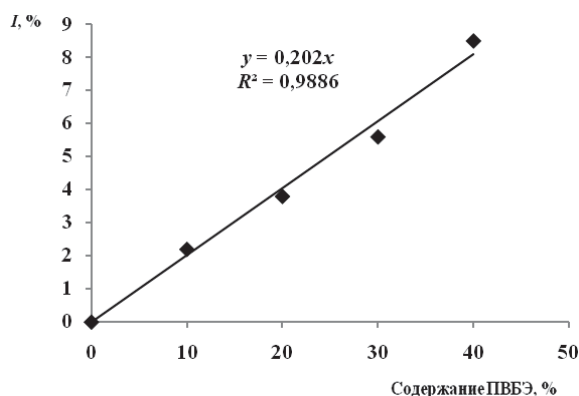


Рис. 4. Зависимость нормализованной интегральной интенсивности протонов C' (3,3...3,6 м. д.) от содержания поливинилбутилового эфира в смеси

Для получения масляно-смоляных композиций использовали модифицированные смолы, полученные в различных условиях, в сравнении с немодифицированной смолой, синтезированной под действием каталитической системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$, табл. 2.

Ранее [9] было показано, что присутствие в составе НПС продуктов дезактивации каталитического комплекса не ухудшает свойства их покрытий (адгезию, твердость), а в некоторых случаях даже улучшает (прочность при изгибе). Так при дезактивации каталитической системы раствором едкого натра и удалении продуктов дезактивации прочность при изгибе равна 8 мм, а при использовании оксида пропилена и присутствии продуктов дезактивации в составе смолы – 5 мм. Отмеченное улучшение свойств пленок является результатом внешней пластификации покрытий алкоксидами титана и алюминия. Введение звеньев ВБЭ в состав смолы (внутренняя пластификация) более значительно улучшает свойства (прочность при изгибе, адгезию, твердость) покрытий (табл. 2).

Композиции модифицированных смол с окисленным растительным маслом в отличие от композиций, содержащих немодифицированную смолу, дают ровные, прозрачные пленки, что объясняется лучшей совместимостью модифицированной НПС, содержащей полярную группу, с ОПМ.

Внесение НПС в состав композиций приводит к значительному углублению цвета их растворов, причем использование модифицированной смолы более сильно ухудшает этот показатель (табл. 2). Этот результат согласуется с литературными источниками, в которых отмечается, что введение любой полярной группы в состав смолы: галогена (хлора, брома) [10], сложноэфирной группы [4, 5] приводит к получению темных смол. Одновременно с этим следует отметить, что на цвет также оказывают влияние используемые в синтезе НПС катализаторы. Композиции, в состав которых входит модифицированная НПС, синтезированная с использованием каталитической системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$, имеют более светлую окраску по сравнению с композициями, содержа-

щими смолу, полученную полимеризацией непредельных соединений под действием $TiCl_4$.

Таблица 2. Свойства масляно-смоляных композиций

Соотношение НПС: ОПМ	Катализатор синтеза НПС				
	Немодифицированной	Модифицированной			
		$TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$	$TiCl_4$	$TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$	
	Концентрация $TiCl_4$, %				
	2	2	5	2	5
Цвет, мг $J_2/100\text{ см}^3$					
100:0	300	600	900	200	500
80:20	280	500	800	150	400
60:40	220	400	700	120	300
40:60	200	300	500	100	200
20:80	150	280	300	80	150
0:100	50	50	50	50	50
Адгезия, балл					
100:0	3	2	2	2	2
80:20	2	2	1	1	1
60:40	2	1	1	1	1
40:60	1	1	1	1	1
20:80	1	1	1	1	1
0:100	1	1	1	1	1
Прочность при изгибе, мм					
100:0	5	2	2	2	2
80:20	4	2	2	1	1
60:40	2	1	1	1	1
40:60	2	1	1	1	1
20:80	1	1	1	1	1
0:100	1	1	1	1	1
Прочность при ударе, см					
100:0	3	4	4	4	4
80:20	3	4	4	3	4
60:40	3	4	4	3	4
40:60	3	3	4	3	3
20:80	3	3	3	3	3
0:100	3	3	3	3	3
Твердость, кг					
100:0	0,6	1	1	0,8	1
80:20	0,6	1	1	0,8	0,8
60:40	0,6	0,8	0,8	0,8	0,8
40:60	0,4	0,8	0,8	0,8	0,8
20:80	0,4	0,6	0,8	0,6	0,6
0:100	0,4	0,6	0,8	0,6	0,6
Время высыхания, ч					
100:0	24	24	24	48	36
80:20	96	96	92	144	92
60:40	120	144	144	168	144
40:60	168	168	168	192	192
20:80	192	192	196	218	216
0:100	240	240	240	240	240

При использовании масляных пленкообразующих (ОПМ) формирование покрытия происходит в результате окислительной полимеризации триглицеридов жирных кислот [11]. Одним из недостатков таких покрытий является высокая продолжительность их высыхания, обусловленная низкой скоростью окислительной полимеризации, для ускорения которой требуется внесение сиккативов. Пленкообразование масляно-смоляных компози-

ций происходит как за счет окислительной полимеризации компонентов композиции, так и за счет физического высыхания (удаления растворителя) [12]. Уменьшение времени высыхания покрытия (табл. 2) наблюдается при введении в состав композиции синтетических смол: модифицированных и немодифицированных НПС и при увеличении их содержания в составе композиции. К сожалению, этот показатель, величина которого определяется требованиями нормативных или технических документов на конкретный лакокрасочный материал, для масляно-смоляных композиций остается завышенным по сравнению с покрытиями на основе синтетических смол (НПС).

Покрытия на основе композиций, состоящих из модифицированных смол и окисленного подсолнечного масла, обладают улучшенными прикладными характеристиками (адгезия, прочность, твердость) по сравнению с композициями, в состав которых входит немодифицированная смола. Результаты исследования, представленные в табл. 2, показывают, что используемый катализатор оказывает влияние не только на цвет растворов композиций, но и на их свойства. Композиции, в состав которых входят модифицированные смолы, полученные сополимеризацией непредельных соединений фракции C_9 с винилбутиловым эфиром под действием каталитической системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$, обладают более высокой эластичностью и адгезией, но меньшей прочностью и твердостью, чем смолы полученные под действием $TiCl_4$. Из табл. 2 видно, что использование более высоких концентраций $TiCl_4$ приводит к углублению окраски с одновременным сокращением времени высыхания, повышением прочности и твердости.

Прочность и твердость покрытий на основе масляно-смоляных композиций незначительно отли-

чаются от этих же показателей покрытия на основе окисленного подсолнечного масла. При хранении покрытий в атмосферных условиях замечено увеличение твердости (прирост около 20 % в первый месяц) и прочности (прирост около 35...30 % в первый месяц) в результате процессов структурирования и сшивки.

Сравнение свойств полученных композиций позволяет сделать заключение о возможности замены 40...60 % окисленного подсолнечного масла на нефтеполимерную смолу без ухудшения основных характеристик покрытия.

Выводы

Каталитической сополимеризацией непредельных соединений фракции C_9 жидких продуктов пиролиза и винилбутилового эфира с использованием $TiCl_4$ и каталитической системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ синтезированы модифицированные нефтеполимерные смолы с выходом 34...36 %.

Смешением 50%-х растворов в хлороформе модифицированных винилбутиловым эфиром нефтеполимерных смол и окисленного подсолнечного масла при соотношении компонентов композиции в интервале 100:0...0:100 в интервале температур 15...30 °C получены масляно-смоляные композиции.

Показано, что покрытия на основе композиций, состоящих из модифицированных смол и окисленного подсолнечного масла, обладают улучшенными техническими характеристиками (адгезия, прочность, твердость) по сравнению с композициями на основе немодифицированных смол.

Использование модифицированных нефтеполимерных смол в составе масляно-смоляных композиций позволяет сэкономить до 40...60 % дефицитного растительного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Чередникова Г.Ф., Думский С.Ю. Нефтеполимерные смолы и новые возможности их использования // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2007. — № 10. — С. 8–12.
2. Способ получения масляно-смоляного пленкообразующего: пат. 2261872 Рос. Федерация. № 2004107822/04; заявл. 16.03.04; опубл. 10.10.05, Бюл. № 28. — 4 с.
3. Ермилова Т.Л., Могилович М.М., Буданов Н.Л. Малеинизация нефтеполимерных смол и их композиций растительными маслами // Лакокрасочные материалы и их применение. — 1991. — № 2. — С. 1–5.
4. Сутягин В.М., Бондалетов О.В., Фитерер Е.П. и др. Синтез и свойства нефтеполимерных смол, модифицированных акрилатами // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2009. — Т. 52. — № 5. — С. 98–101.
5. Бондалетов О.В., Бондалетова Л.И., Огородников В.Д. и др. Использование циклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза в синтезе модифицированных нефтеполимерных смол // Известия Томского политехнического университета. — 2010. — Т. 316. — № 3. — С. 77–82.
6. Думский Ю.В., Чередникова Г.Ф., Кузнецова Н.А. Синтез модифицированной нефтеполимерной смолы // Каучук и резина. — 1988. — № 12. — С. 30–32.
7. Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Варакина Ю.Б. Получение модифицированных винилбутиловым эфиром нефтеполимерных смол на основе фракции C_9 // Ползуновский вестник. — 2010. — № 3. — С. 148–151.
8. Лившиц М.Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. — М.: Высшая школа, 1987. — 264 с.
9. Бондалетов О.В., Бондалетова Л.И., Кустова И.А., Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П. Исследование свойств лакокрасочных покрытий на основе модифицированных бутилметакрилатом нефтеполимерных смол // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2009. — № 10. — С. 18–22.
10. Кришталь Н.Ф., Короткевич С.Х., Левицкий М.В., Нахимович М.Л. Хлорорганические компоненты для получения органо-дисперсий // Лакокрасочные материалы и их применение. — 1992. — № 6. — С. 25–27.
11. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. — СПб.: Химиздат, 2008. — 448 с.
12. Краснобаева В.С., Соколова И.Д., Чувакова И.В. и др. Композиции нефтеполимерных смол с растительными маслами // Лакокрасочные материалы и их применение. — 1987. — № 1. — С. 11–12.

Поступила 21.03.2011 г.