

ISSN 1029-5151  
ISSN 1029-5143 (on-line)



# ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

4•2012

СПбГУРП  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ЦЕНТР  
С-Петербург, ул. Льва Черных, 4

УДК 661.185.1

## ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИДНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ СОПРЯЖЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА И КСИЛИТА

© А.В. Курзин\*, А.Н. Евдокимов, А.Д. Трифонова

Санкт-Петербургский государственный технологический университет  
растительных полимеров, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095  
(Россия), e-mail: zakora@mail.ru

Исследована возможность получения алкидных смол без использования органических растворителей на основе сопряженных жирных кислот таллового масла, ксилита, малеинового ангидрида и изофталевой кислоты.

*Ключевые слова:* жирные кислоты таллового масла, ксилит, малеиновый ангидрид, изофталевая кислота, алкидные смолы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Санкт-Петербурга.*

Алкидные смолы (алкидные олигомеры) являются одними из распространенных олеохимических пленкообразующих продуктов [1–4]. Для получения подобного рода соединений используются непредельные высшие жирные кислоты (ВЖК) и некоторые растительные масла (льняное, соевое, подсолнечное, касторовое и др.). Перспективным возобновляемым источником ВЖК является талловое масло – побочный продукт сульфат-целлюлозного производства [5]. Основными составляющими жирных кислот таллового масла (ЖКТМ) являются непредельные  $C_{18}$ -кислоты: олеиновая, линолевая и линоленовая [5]. В последние десятилетия наблюдается возобновление интереса к получению алкидов на основе ЖКТМ [1, 2, 4, 6–11], который объясняется как доступностью талловых жирных кислот, так и наличием в их составе диеновых и триеновых высших карбоновых кислот. Более ценными являются алкидные смолы на основе сопряженных: линолевой кислоты и других ВЖК, в том числе кислот касторового масла [1–4], ЖКТМ [6–9]; а также гиперразветвленные алкиды-дендримеры [10, 11]. Кроме того, в связи с ужесточающимися экологическими требованиями получил распространение синтез алкидных смол и их применение без использования органических растворителей [2, 4, 6–8].

В зависимости от используемого исходного многоатомного спирта алкиды классифицируют на глифталевые (на основе глицерина), пентафталевые (на основе пентаэритрита), этрифталевые (на основе этриола) и ксифталевые (на основе ксилита) [1–4]. Также распространение получило получение алкидов на основе триметилпропана. О синтезе алкидных смол на основе ксилита известно с 30–40-х гг. прошлого века [1–4, 12]. Ранее нами были получены эфиры ксилита и ЖКТМ [13].

Цель настоящей работы – получение алкидных смол на основе сопряженных ЖКТМ, ксилита, малеинового ангидрида и изофталевой кислоты.

---

Курзин Александр Вячеславович – доцент кафедры органической химии, кандидат химических наук, тел.: (812) 786-66-57, e-mail: zakora@mail.ru

Евдокимов Андрей Николаевич – доцент кафедры органической химии, кандидат химических наук, тел.: (812) 786-66-57, e-mail: eanchem@mail.ru

Трифорова Алёна Дмитриевна – магистрант кафедры органической химии, тел.: (812) 786-66-57

Сопряженные ЖКТМ получали щелочной изомеризацией [14, 15] товарных ЖКТМ (высший сорт, производство ОАО «Сегежский ЦБК»), предварительно очищенных перегонкой в вакууме с отбором фракции с температурой кипения 170–205 °С (1 мм рт. ст.). Торговые реактивы (х.ч. и ч.д.а.): изофталевую кислоту, малеиновый ангидрид и ксилит (пищевой) исполь-

\* Автор, с которым следует вести переписку.



зовали без дополнительной очистки; у изофталевой кислоты и малеинового ангидрида перед опытами определяли температуру плавления. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записывали на спектрометре Bruker WM-400 для раствора в  $\text{CDCl}_3$ . Кислотное число реакционной массы определяли по опубликованной методике [6].

Алкиды получали без применения растворителей. Смесь, состоящую из 200 г ЖКТМ, содержащих  $\approx 40\%$  сопряженных высших непредельных карбоновых кислот, 70 г изофталевой кислоты и 50 г ксилита нагревали при температуре 220–240 °С в течение 10 ч в колбе, снабженной насадкой Дина–Старка, при перемешивании в атмосфере аргона. В течение нагревания наблюдали образование и накопление воды в насадке. Кислотное число полученного алкида составило 9 мг КОН/гр. После отделения осадка и охлаждения реакционной массы добавляли 25 г малеинового ангидрида. Малеинизацию алкида осуществляли при 150 °С в течение 5 ч с последующим добавлением 5 мл воды и нагреванием при 110 °С в течение 1,5 ч. Продукт представлял собой однородную вязкую массу светло-желтого цвета, обладающую глянцем.

В спектре  $^1\text{H}$  ЯМР синтезированных алкидов отсутствуют сигналы (м. д.) 5,90 и 6,26 метиновых протонов, сопряженных двойных связей ЖКТМ ( $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ), что доказывает конденсацию кислот с малеиновым ангидридом. Наличие сигналов (м. д.): 4,05 ( $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$ ), 2,25 ( $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$ ) и 3,6 ( $-\text{O}-\text{CH}-\text{C}-/\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-$ ) свидетельствует об этерификации сопряженных ЖКТМ и изофталевой кислоты ксилитом.

### Выводы

1. Взаимодействием сопряженных жирных кислот таллового масла с ксилитом, малеиновым ангидридом и изофталевой кислотой получены алкидные смолы.
2. Синтез алкидов предложено проводить в отсутствии органических растворителей и кислотных катализаторов.

### Список литературы

1. Deligny P., Tuck N. Resins for Surface Coatings. V. 2: Alkyds & Polyesters. Ed. P.K.T. Oldring. Chichester, 2001. 161 p.
2. Jones F.N. Alkyd Resins. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, 2003. [Electronic resource]. URL: [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a01\\_409/full](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a01_409/full) (дата обращения 10.07.2011).
3. Орлова О.В., Фомичева Т.Н. Технология лаков и красок. М., 1990. 384 с.
4. Lambourne R., Strivens T.A. Paint and Surface Coatings. Theory and Practice. Cambridge, 1999. 784 p.
5. Головин А.И., Трофимов А.Н., Узлов Г.А., Жукова И.П., Киприанов А.И., Прохорчук Т.И., Ковалев В.Е. Лесохимические продукты сульфатцеллюлозного производства. М., 1988. 288 с.
6. Uschanov P., Heiskanen N., Mononen P., Maunu S.L., Koskimies S. Synthesis and characterization of tall oil fatty acids-based alkyd resins and alkyd-acrylate copolymers // Prog. Org. Coat. 2008. Vol. 63, N1. Pp. 92–99.
7. Heiskanen N., Jamsa S., Paajanen L., Koskimies S. Self-emulsifying binders for water-borne coatings. – Synthesis and characteristics of maleated alkyd resins // J. Appl. Polym. Sci. 2011. Vol. 119, N1. Pp. 209–218.
8. Patent №2007101910 (WO). Modified hybride resin based on natural fatty acids and method for the manufacture thereof / N. Heiskanen, S. Koskimies, S. Jamsa, L. Paajanen, P. Ahola, M. Wikstedt, S. Laamanen / 13.09.2007.
9. Nabuurs T., Bajjards R.A., German A.L. Alkyd-acrylic hybrid systems for use as binders in waterborne paints // Prog. Org. Coat. 1996. Vol. 27, N1-4. Pp. 163–172.
10. Murillo E.A., Vallejo P.P., Lopez B.L. Synthesis and characterization of hyperbranched alkyd resins based on tall oil fatty acids // Prog. Org. Coat. 2010. Vol. 69, N3. Pp. 235–240.
11. Murillo E.A., Vallejo P.P., Lopez B.L. Effect of tall oil fatty acids content on the properties of novel hyperbranched alkyd resins // J. Appl. Polym. Sci. 2011. Vol. 120, N6. Pp. 3151–3158.
12. Киселев В.С., Лубман А.М. Алкидные смолы на основе ксилита. II. Этерификация ксилита жирными и смоляными кислотами // Журнал прикладной химии. 1949. Т. 22, №2. С. 115–118.
13. Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Павлова О.С., Антипина В.Б. Моноэфир ксилита и жирных кислот таллового масла // Химия растительного сырья. 2008. №1. С. 151–152.
14. Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Трифонова А.Д., Курзина О.С. Получение сопряженных жирных кислот таллового масла // Химия растительного сырья. 2011. №2. С. 183–184.
15. Patent №0151597 (WO). Method for commercial preparation of preferred isomeric forms of ester free conjugated fatty acids with solvent systems containing polyether alcohol solvents / M.J.T. Reaney, S. Jones, N.D. Westcott / 29.11.2001.

Поступило в редакцию 24 августа 2011 г.

Kurzin A.V.<sup>\*</sup>, Evdokimov A.N., Trifonova A.D. SYNTHESIS OF ALKYD RESINS BASED ON CONJUGATED TALL OIL FATTY ACIDS AND XYLITOL

St. Petersburg State Technological University of Plant Polymers, st. Ivana Chernykh, 4, St. Petersburg, 198095 (Russia) e-mail: zakora@mail.ru

The possibility of preparation of the alkyd resins on the base on conjugated tall oil fatty acids, xylitol, maleic anhydride, and isophthalic acid was examined. Structure of synthesized products was confirmed by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.

**Keywords:** Tall oil fatty acids, Alkyd resins, Xylitol, Maleic anhydride, Isophthalic acid.

### References

1. Deligny P., Tuck N. Resins for Surface Coatings. V. 2: Alkyds & Polyesters. Ed. P.K.T. Oldring. Chichester, 2001. 161 p.
2. Jones F.N. Alkyd Resins. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, 2003. URL: [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a01\\_409/full](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a01_409/full).
3. Orlova O.V., Fomicheva T.N. *Tekhnologiia lakov i krasok*. [The technology of paints and varnishes]. Moscow, 1990, 384 p. (in Russ.).
4. Lambourne R., Strivens T.A. Paint and Surface Coatings. Theory and Practice. Cambridge, 1999. 784 p.
5. Golovin A.I., Trofimov A.N., Uzlov G.A., Zhukova I.P., Kiprianov A.I., Prokhorchuk T.I., Kovalev V.E. *Lesokhimicheskie produkty sul'fatselliuloznogo proizvodstva*. [Wood chemical products sulphate pulp production]. Moscow, 1988, 288 p. (in Russ.).
6. Uschanov P., Heiskanen N., Mononen P., Maunu S.L., Koskimies S. *Prog. Org. Coat.*, 2008, vol. 63, no. 1, pp. 92–99.
7. Heiskanen N., Jamsa S., Paajanen L., Koskimies S. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, vol. 119, no. 1, pp. 209–218.
8. Patent №2007101910 (WO). 13.09.2007.
9. Nabuurs T., Baijards R.A., German A.L. *Prog. Org. Coat.*, 1996, vol. 27, no. 1-4, pp. 163–172.
10. Murillo E.A., Vallejo P.P., Lopez B.L. *Prog. Org. Coat.*, 2010, vol. 69, no. 3, pp. 235–240.
11. Murillo E.A., Vallejo P.P., Lopez B.L. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, vol. 120, no. 6, pp. 3151–3158.
12. Kiselev V.S., Lubman A.M. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 1949, vol. 22, no. 2, pp. 115–118 (in Russ.).
13. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Pavlova O.S., Antipina V.B. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2008, no. 1, pp. 151–152. (in Russ.).
14. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Trifonova A.D., Kurzina O.S. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2011, no. 2, pp. 183–184. (in Russ.).
15. Patent №0151597 (WO). 29.11.2001.

Received August 24, 2011

\* Corresponding author.