

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

А. В. Николайчик, Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько

ТЕХНОЛОГИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Рекомендовано

*учебно-методическим объединением высших учебных заведений
Республики Беларусь по химико-технологическому образованию
в качестве учебно-методического пособия для студентов высших
учебных заведений, обучающихся по специальности 1-48 01 02
«Химическая технология органических веществ, материалов и изделий»
специализации 1-48 01 02 03 «Технология лакокрасочных материалов»*

Минск 2008

УДК 667.612.6(075.8)
ББК 35.742я7
Н63

Рецензенты:

кафедра высокомолекулярных соединений БГУ
(зав. кафедрой доктор химических наук, профессор *Л. П. Круль*);
доцент кафедры физики и химии БГАТУ, кандидат химических наук
С. В. Смоленчук

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Николайчик, А. В.

Н63 Технология пленкообразующих веществ : учеб.-метод.
пособие для студентов специальности 1-48 01 02 «Химическая
технология органических веществ, материалов и изделий»
специализации 1-48 01 02 03 «Технология лакокрасочных
материалов» / А. В. Николайчик, Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько.
– Минск : БГТУ, 2008. – 102 с.
ISBN 978-985-434-812-4

В данное пособие включены работы по основным методам получения полимеризационных и поликонденсационных пленкообразующих веществ и сиккативов, краткие теоретические сведения, методики качественного и количественного анализа пленкообразующих веществ и сиккативов, а также задания.

Предназначено для студентов специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 03 «Технология лакокрасочных материалов».

УДК 667.612.6(075.8)
ББК 35.742я7

ISBN 978-985-434-812-4

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2008
© Николайчик А.В., Прокопчук Н.Р.,
Крутько Э.Т., 2008

ВВЕДЕНИЕ

Лакокрасочные покрытия широко используются в различных отраслях промышленности для защиты изделий и сооружений от коррозии и придания им декоративного вида.

Лакокрасочные материалы – многокомпонентные составы, наносящиеся тонким слоем на поверхность изделий. Основой любого лакокрасочного материала является пленкообразующее вещество, которое после нанесения на поверхность в результате протекания химических или физических процессов формирует сплошную пленку с хорошей адгезией к поверхности, способную выполнять защитные, декоративные и иные функции. Обычно в качестве таких веществ в лакокрасочной промышленности используют синтетические, искусственные или природные высокомолекулярные соединения.

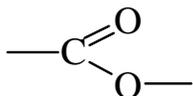
Настоящее учебно-методическое пособие знакомит студентов с методами получения поликонденсационных и полимеризационных пленкообразующих веществ, а также с методиками исследования их основных технологических и технических характеристик.

Для развития у студентов навыков самостоятельной работы в пособии приведены общие теоретические сведения и методические указания, которые необходимы при выполнении лабораторных работ по курсу «Технология пленкообразующих веществ». Детальное изучение этого материала и умение применять на практике соответствующие приемы исследования пленкообразующих веществ должны обеспечить возможность выполнения не только всех работ, которые приведены в данном пособии, но и индивидуальных заданий (учебно-исследовательская работа студентов, курсовые и дипломные работы), без которых невозможна подготовка специалистов, соответствующих современным требованиям.

РАЗДЕЛ 1. ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННОГО ТИПА

Глава 1. СЛОЖНОЭФИРНЫЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ

Сложные полиэфиры – это гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи регулярно повторяющиеся сложноэфирные группы:



Их получают по реакции поликонденсации полиатомных спиртов с поликарбонowymi кислотами или их производными, а также по реакции полимеризации гетероциклов, например лактонов. В качестве пленкообразующих в лакокрасочном производстве применяют олигоэфиры – продукты невысокой степени поликонденсации.

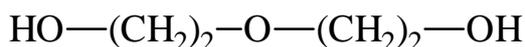
Основным сырьем для получения олигоэфиров служат спиртовые и кислотные соединения.

Двухатомные спирты

Этиленгликоль (ж., $T_{\text{кип}} = 198^{\circ}\text{C}$)



Диэтиленгликоль (ж., $T_{\text{кип}} = 244,8^{\circ}\text{C}$)



1,4-Бутиленгликоль (ж., $T_{\text{кип}} = 230^{\circ}\text{C}$)

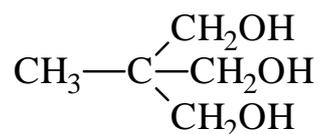


Трехатомные спирты

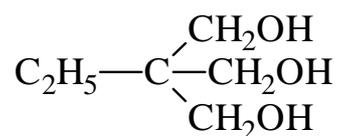
Глицерин (ж., $T_{\text{кип}} = 290^{\circ}\text{C}$)



Триметилолэтан (метриол) ($T_{\text{пл}} = 199^{\circ}\text{C}$)

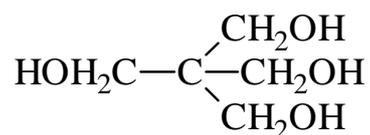


Триметилпропан (этриол) ($T_{\text{пл}} = 57,6^{\circ}\text{C}$)



Четырехатомные спирты

Пентаэритрит ($T_{\text{пл}} = 260^{\circ}\text{C}$)



Карбоновые кислоты и ангидриды алифатического ряда

Адипиновая кислота ($T_{\text{пл}} = 151^{\circ}\text{C}$)

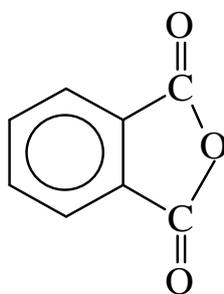


Себациновая кислота ($T_{\text{пл}} = 133^{\circ}\text{C}$)

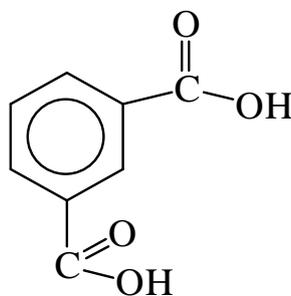


Карбоновые кислоты ароматического ряда и их производные

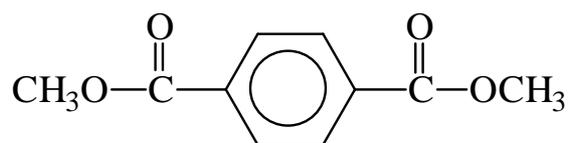
Ангидрид ортофталевой кислоты, или фталевый ангидрид
($T_{\text{пл}} = 130,8^{\circ}\text{C}$)



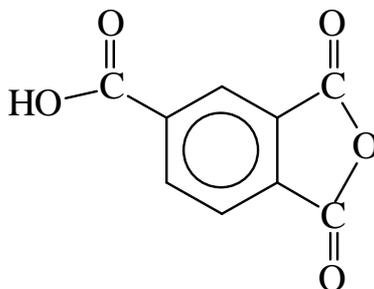
Изофталевая кислота ($T_{\text{пл}} = 345^{\circ}\text{C}$)



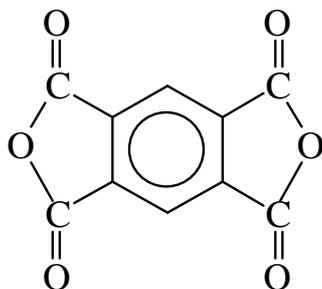
Диметилтерефталат ($T_{пл} = 140^{\circ}\text{C}$)



Тримеллитовый ангидрид ($T_{пл} = 168^{\circ}\text{C}$)



Пиромеллитовый ангидрид ($T_{пл} = 286^{\circ}\text{C}$)



Применение бифункциональных мономеров приводит к образованию продуктов линейного строения. Повышение функциональности спирта или карбоновой кислоты приводит к получению олигоэфира разветвленного строения.

Олигоэфиры, получаемые поликонденсацией двух- и полифункциональных спиртов и карбоновых кислот или их производных, принято называть *немодифицированными*. Среди них в отдельную группу обычно выделяют полиэфиры, полученные с использованием исходных виниловых компонентов, например малеинового ангидрида или акриловых кислот. Их называют *ненасыщенными*.

Олигоэфиры, полученные с применением различных модификаторов, называют *модифицированными*. В качестве последних в состав пленкообразующих олигоэфиров могут вводиться монофункциональные кислотные компоненты. Это – предельные и

непредельные монокарбоновые жирные кислоты, растительные масла, канифоль, ароматические монокарбоновые кислоты и др.

1.1. Немодифицированные насыщенные полиэфиры

Для синтеза немодифицированных насыщенных полиэфиров в качестве спиртовых компонентов чаще всего используются этиленгликоль, ди- и триэтиленгликоль, пропиленгликоль, а также глицерин, в качестве кислотных – янтарная, адипиновая, себациновая кислоты и фталевый ангидрид.

Взаимодействие исходных мономеров проводят в присутствии катализаторов при температуре выше 180°C. Завершающую стадию процесса проводят при 280°C и предпочтительно в вакууме.

Вместо двух- и многоосновных кислот могут быть использованы их эфиры. В частности, полиэтиленгликольтерефталат можно получить взаимодействием диметилового эфира терефталевой кислоты с этиленгликолем в присутствии оксида свинца, алкоголятов натрия или магния при температуре выше 195°C.

Полиэфиры характеризуются бесцветностью и повышенной светостойкостью, однако в немодифицированном виде они недостаточно водо- и особенно щелочестойки. В связи с этим как самостоятельные пленкообразователи они применяются лишь в порошковых красках. При этом олигомерные молекулы содержат достаточное число (помимо концевых) гидроксильных групп в результате частичной замены двухатомного спирта на глицерин. Такие олигоэфиры отверждаются при 180–200°C многоосновными кислотами, например пиромеллитовым ангидридом.

Широкое применение немодифицированные насыщенные олигоэфиры находят в полиуретановых и меламиноформальдегидных композициях.

1.2. Модифицированные олигоэфиры

Модифицированные олигоэфиры являются наиболее распространенным типом пленкообразующих веществ, применяемых в лакокрасочной промышленности. Это обусловлено не только комплексом ценных свойств покрытий на их основе, но и разнообразной сырьевой базой. На основе модифицированных олигоэфиров получают эластичные, атмосферостойкие покрытия с высокой механической прочностью, которые в большинстве случаев способны отверждаться на воздухе. Благодаря хорошим технологическим свойствам и высокому качеству

покрытий эти материалы составляют до 70% всей синтетической лакокрасочной продукции.

Варьирование свойств покрытий на основе модифицированных олигоэфиров достигается во многом за счет большого разнообразия модификаторов, в качестве которых обычно используют свободные монокарбоновые кислоты или их производные. Среди них наиболее распространенными являются растительные масла (или их жирные кислоты), синтетические жирные кислоты с линейной или разветвленной цепью, кислоты канифоли, ароматические монокарбоновые кислоты, талловое масло.

Доля модификатора оценивается критерием *жирность*. Это массовая доля одноосновных кислот-модификаторов в составе олигоэфира. В зависимости от содержания кислот-модификаторов различают: жирные, средние и тощие алкиды с содержанием кислот-модификаторов соответственно более 45, от 35 до 45 и менее 35% мас. Олигоэфиры, синтезированные с использованием перечисленных модификаторов, обычно называют алкидами. Среди них наиболее распространены модифицированные продукты поликонденсации полиатомных спиртов – глицерина и пентаэритрита с фталевым ангидридом – соответственно глифтали и пентафтали. Из перечисленных модификаторов чаще всего используют растительные масла. Из остальных модификаторов наибольшее значение имеют синтетические жирные кислоты с линейной и разветвленной цепью.

Отверждение алкидов может происходить как за счет дальнейшей поликонденсации разветвленных олигоэфиров, так и вследствие окислительной полимеризации радикалов ненасыщенных жирных кислот-модификаторов. Вклад того или иного механизма определяется химическим составом исходных продуктов, а также условиями отверждения олигоэфиров.

Окислительная полимеризация относительно легко протекает уже при комнатной температуре и может быть в еще большей степени ускорена при добавлении сиккативов. Для отверждения за счет поликонденсации необходимы высокие температуры (>150°C). Способность олигоэфира к высыханию в условиях комнатной температуры определяется содержанием двойных связей в их молекулах.

Получают также невысыхающие алкиды, модифицированные касторовым маслом. Их обычно называют резилами. Резилы не применяются в качестве пленкообразующих, а служат обычно

пластификаторами хлорсодержащих полиолефинов, карбамидо-формальдегид-ных олигоэфиров, эфиров целлюлозы.

Модифицированные маслами (или их кислотами) алкидные олигомеры могут быть органорастворимыми и водоразбавляемыми. Органорастворимые алкидные олигомеры используют обычно в виде растворов в органических растворителях (ксилол, уайт-спирит), водоразбавляемые – в виде водно-органических растворов (обычно в смесях целлозольвов или изопропанола с водой).

Лабораторная работа № 1 **Получение немодифицированного полиэфира** **на основе фталевого ангидрида**

Цель работы: синтезировать немодифицированный полиэфир на основе фталевого ангидрида и исследовать его основные характеристики.

Исходные вещества: фталевый ангидрид – 25,5 г; диэтиленгликоль – 14 г; глицерин – 10,4 г.

Приборы и оборудование: четырехгорлая колба вместимостью 500 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, трубка для ввода инертного газа, термометр, ловушка Дина – Старка, колбонагреватель, колбы конические.

Описание работы. В четырехгорлую колбу прибора (рис. 1), снабженную механической мешалкой, холодильником с ловушкой Дина – Старка, термометром и трубкой для подачи инертного газа, помещают диэтиленгликоль и глицерин, включают механическую мешалку и постепенно загружают фталевый ангидрид. Затем включают подачу инертного газа, нагревают содержимое колбы до 200°C и выдерживают при этой температуре до получения полиэфира с кислотным числом 30–35 мг КОН/г (пробу отбирают сразу же после нагрева до 200°C и затем через каждые 20 мин).

Задание: 1) написать схему получения полиэфира; 2) рассчитать мольное соотношение исходных реагентов; 3) построить зависимость кислотного числа от продолжительности поликонденсации.

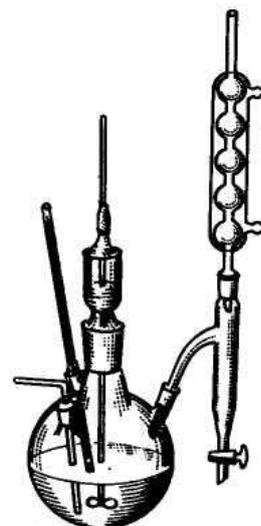


Рис. 1. Прибор для проведения поликонденсации с перемешиванием в токе инертного газа с ловушкой Дина – Старка

Определение кислотного числа

Кислотное число – количество миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации свободных карбоновых кислот, содержащихся в 1 г анализируемого вещества. По данной методике кислотное число определяют титрованием навески вещества спиртовым раствором гидроксида калия.

В две чистые сухие колбы объемом 100 см³ со шлифами, взвешенные на аналитических весах, помещают навески (по 0,2–0,3 г) анализируемого вещества. Взвешивание проводят с точностью до 0,0001 г. В колбы приливают по 15 см³ этанола, добавляют 3–4 капли индикатора (0,1%-ный спиртовой раствор тимолового синего) и титруют 0,1 н. спиртовым раствором гидроксида калия. Конец титрования определяют по изменению окраски раствора от желтой в кислой среде до голубой в щелочной. Параллельно проводят титрование 15 см³ этанола без навески анализируемого вещества (холостой опыт).

Кислотное число рассчитывают по формуле

$$\text{К. ч.} = (a - b) 5,6 K / g,$$

где a – объем 0,1 н. раствора КОН, пошедший на титрование анализируемого вещества, см³; b – объем 0,1 н. раствора КОН, пошедший на титрование холостой пробы, см³; 5,6 – число миллиграммов КОН в 1 см³ 0,1 н. раствора; K – поправка на 0,1 н. раствор КОН; g – навеска анализируемого вещества, г.

Кислотное число можно определить и по другой методике. В этом случае к навескам приливают по 5 см³ ацетона и 3–4 капли того же индикатора и титруют 0,1 н. водным раствором гидроксида натрия. Остальные операции и вычисления выполняют по вышеописанной методике, за исключением того, что в формуле поправку K для 0,1 н. раствора КОН заменяют на K для 0,1 н. раствора NaOH.

Лабораторная работа № 2

Получение немодифицированного полиэфира на основе адипиновой кислоты и фталевого ангидрида

Цель работы: синтезировать немодифицированный полиэфир на основе адипиновой кислоты и фталевого ангидрида и исследовать его основные характеристики.

Исходные вещества: адипиновая кислота – 17,5 г; фталевый ангидрид – 9 г; диэтиленгликоль – 12,7 г; глицерин – 10,9 г.

Приборы и оборудование: четырехгорлая колба вместимостью 500 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, трубка для ввода инертного газа, термометр, ловушка Дина – Старка, колбонагреватель, колбы конические.

Описание работы. В четырехгорлую колбу прибора (рис. 1), снабженную механической мешалкой, холодильником с ловушкой Дина – Старка, термометром и трубкой для подачи инертного газа, помещают диэтиленгликоль и глицерин, включают механическую мешалку и постепенно вводят адипиновую кислоту и фталевый ангидрид. После этого включают подачу инертного газа и нагревают содержимое колбы до 200°C. Процесс полиэтерификации проводят до получения полиэфира с кислотным числом 35–40 мг КОН/г (пробу отбирают сразу же после нагрева реакционной смеси до 200°C, а затем через каждые 20 мин).

Задание: 1) описать механизм получения полиэфира; 2) построить зависимость кислотного числа от продолжительности поликонденсации (лаб. работа № 1); 3) исследовать качественную и количественную растворимость полиэфира в основных органических растворителях.

Качественное определение растворимости полимера

В пробирку с притертой пробкой помещают 0,5 г тщательно измельченного анализируемого полимера, приливают 5 см³ растворителя и оставляют на 2 ч при комнатной температуре, периодически помешивая содержимое пробирок. По окончании 2 ч определяют изменения, произошедшие в пробирках. Возможно или полное растворение, или ограниченное набухание полимера. В случае частичного растворения или набухания полимера необходимо проверить растворимость его в данном растворителе при повышенной температуре. Для этого анализируемую смесь переливают в колбу с обратным холодильником и нагревают на водяной бане на протяжении 30 мин, после чего снова определяют произошедшие с полимером изменения.

Количественное определение растворимости полимера

О растворяющей способности растворителей можно судить по количеству осадителя (вещества, не являющегося растворителем для данного вида полимера), способного вызывать помутнение раствора

полимера. Чем больше осадителя необходимо добавить в раствор до появления мути, тем лучшей растворяющей способностью обладает данный растворитель. Отношение объема осадителя к объему растворителя количественно характеризует растворимость полимера. В коническую колбу помещают 0,05–0,1 г тщательно измельченного исследуемого полимера и растворяют в 3 см³ исследуемого растворителя. После этого из бюретки приливают осадитель (по каплям при постоянном перемешивании) до появления мути, которая не исчезает. Количество добавленного осадителя (см³), которое приходится на 1 см³ взятого растворителя, является количественной характеристикой растворимости полимера в данном растворителе.

Лабораторная работа № 3 **Получение тощего глифталевого полиэфира**

Цель работы: получить глифталевый полиэфир, модифицированный льняным маслом и провести его анализ.

Исходные вещества: масло льняное – 10 г; глицерин – 10 г; этиленгликоль – 2,5 г; фталевый ангидрид – 27,5 г; глет свинцовый – 0,01 г.

Приборы и оборудование: четырехгорлая колба вместимостью 500 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, трубка для ввода инертного газа, термометр, ловушка Дина – Старка, колбонагреватель, колбы конические.

Описание работы. В колбу прибора (рис. 1) помещают льняное масло, глицерин, этиленгликоль и глет, включают механическую мешалку и нагревают содержимое до 200°C. При этой температуре проводят переэтерификацию масла до получения продукта, растворимого в спирте-ректификате при соотношении 1 : 10 (пробу отбирать через каждые 15 мин). Затем в колбу постепенно вводят фталевый ангидрид и проводят процесс полиэтерификации до получения полиэфира с кислотным числом 45–50 мг КОН/г (пробу отбирать сразу после расплавления фталевого ангидрида и через каждые 20 мин).

Задание: 1) описать механизм получения модифицированного льняным маслом глифталевого полиэфира; 2) построить зависимость кислотного числа от продолжительности поликонденсации (лаб.

работа № 1); 3) определить условную вязкость и продолжительность полного высыхания полиэфирного состава.

Определение условной вязкости по вискозиметру типа ВЗ-246 или ВЗ-4

Настоящая методика распространяется на лакокрасочные материалы и относящиеся к ним продукты – ньютоновские или приближающиеся к ним жидкости (полуфабрикаты, смолы и т. д.).

За условную вязкость лакокрасочных материалов, обладающих свободной текучестью, принимают время (с) непрерывного истечения определенного объема испытуемого материала через калиброванное сопло вискозиметра типа ВЗ-246 или ВЗ-4.

Вискозиметр типа ВЗ-246 или ВЗ-4 с диаметром сопла 2, 4 и 6 мм представляет собой резервуар цилиндрической формы, переходящей в коническую, вместимостью не менее $(100 \pm 1) \text{ см}^3$, на конце которого с помощью накидной гайки устанавливается сменное сопло. Верхний край резервуара имеет кольцевой желобок для слива избытка испытуемой жидкости (рис. 2).

Перед началом измерений вискозиметр тщательно очищают растворителем. Испытуемый материал должен быть однородным. Для устранения посторонних веществ образец перемешивают, избегая образования в нем пузырьков воздуха, фильтруют через сито и непосредственно перед измерением снова тщательно перемешивают.

Испытание проводят при температуре воздуха $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. Вискозиметр помещают в штатив и устанавливают в строго горизонтальном положении. Под сопло ставят сосуд. Отверстие сопла закрывают пальцем, испытуемый материал наливают в вискозиметр с избытком, чтобы образовался выпуклый мениск над верхним краем прибора. Наполнение ведут медленно, чтобы предотвратить образование пузырьков воздуха. Избыток материала и образовавшиеся пузырьки удаляют при помощи стеклянной пластинки или алюминиевого диска, сдвигаемых по верхнему краю резервуара в горизонтальном направлении таким образом, чтобы не

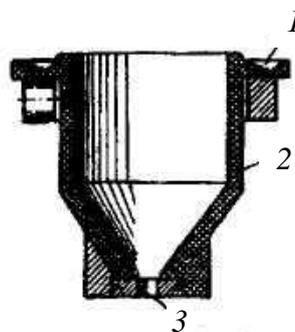


Рис. 2. Вискозиметр типа ВЗ-4:
1 – желобок для слива избытка испытуемого материала;
2 – резервуар; 3 – сопло

образовалось воздушной прослойки. Открывают отверстие сопла и одновременно с появлением из него испытуемого материала включают секундомер. В момент первого прерывания струи испытуемого материала секундомер останавливают и отсчитывают время истечения.

За результат испытания принимают среднее арифметическое не менее трех измерений времени истечения в секундах.

Лабораторная работа № 4 **Получение жирного глифталевого полиэфира,** **модифицированного подсолнечным маслом и канифолью**

Цель работы: получить жирный глифталевый полиэфир, модифицированный подсолнечным маслом и канифолью и провести его анализ.

Исходные вещества: масло подсолнечное – 70,1 г; фталевый ангидрид – 18,6 г, малеиновый ангидрид – 0,9 г; глицерин – 9,8 г; канифоль – 0,5 г; глет свинцовый – 0,1 г.

Приборы и оборудование: четырехгорлая колба вместимостью 500 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, трубка для ввода инертного газа, термометр, ловушка Дина – Старка, колбонагреватель, колбы конические.

Описание работы. В колбу (рис. 1) помещают подсолнечное масло, глицерин, глет и мелкоизмельченную канифоль, нагревают все до 150–170°C и включают механическую мешалку. Затем повышают температуру реакционной смеси до 240°C и проводят процесс переэтерификации масла до получения продукта, растворимого в этиловом спирте-ректификате в соотношении 1 : 10 (пробу отбирают через каждые 15 мин). После этого постепенно вводят фталевый ангидрид, нагревают полученную смесь до 250°C и выдерживают в течение 15 мин. Затем добавляют малеиновый ангидрид и проводят процесс полиэтерификации до получения полиэфира с кислотным числом 30 мг КОН/г (пробу отбирают каждые 20 мин).

Задание: 1) описать механизм получения полиэфира; 2) построить зависимость кислотного числа от продолжительности поликонденсации (лаб. работа № 1); 3) определить условную вязкость (лаб. работа № 3) и сухой остаток полиэфирного состава.

Определение сухого остатка

Метод определения содержания летучих и нелетучих веществ в лакокрасочном материале заключается в нагревании навески испытуемого материала при заданной температуре до постоянной массы. Нагревание материала проводят под инфракрасной лампой либо в термостате.

Температурный режим лампы либо термошкафа устанавливают в зависимости от типов испытуемых лакокрасочных материалов: $120 \pm 5^\circ\text{C}$ для перхлорвиниловых; $125 \pm 5^\circ\text{C}$ для нитроцеллюлозных; $140 \pm 10^\circ\text{C}$ для других синтетических, а также масляных и масляно-смоляных материалов.

Для определения содержания летучих и нелетучих веществ в лакокрасочных материалах включают лампу или термошкаф, устанавливают необходимый температурный режим, пустую чашку нагревают под инфракрасной лампой или в термошкафу 5–10 мин, после чего помещают ее в эксикатор, охлаждают до комнатной температуры и взвешивают с точностью до 0,01 г. Затем около 2 г тщательно размешанного испытуемого материала помещают в чашку и взвешивают с точностью до 0,01 г. Во избежание потери летучих веществ чашку закрывают. После взвешивания, вращая чашку, распределяют содержимое тонким слоем по всей ее поверхности, затем чашку с навеской помещают под лампу в центр освещенного круга либо в термошкаф. После сушки в течение 5 мин охлаждают и вновь взвешивают. Сушку повторяют несколько раз до тех пор, пока разница между двумя последующими взвешиваниями составит не более 0,01 г.

Содержание сухого остатка X (%) вычисляют по формуле

$$X = (g_2 / g_1) 100,$$

где g_2 – масса сухого остатка, г; g_1 – масса смолы до сушки, г.

Лабораторная работа № 5

Получение полиэфира, модифицированного касторовым маслом, и лака на его основе

Цель работы: синтезировать модифицированный полиэфир и лак на его основе, исследовать основные свойства полученных продуктов.

Исходные вещества: фталевый ангидрид – 21 г; касторовое масло – 15 г; глицерин – 14 г, карбонат натрия – 15 г; толуол – 100 см³.

Приборы и оборудование: четырехгорлая колба вместимостью 500 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, трубка для ввода инертного газа, термометр, ловушка Дина – Старка, колбонагреватель.

Описание работы. В четырехгорлую колбу (рис. 1) с обратным холодильником, ловушкой Дина – Старка, трубкой для подачи инертного газа, термометром и механической мешалкой вносят половину от указанного количества сырого касторового масла (7,5 г), глицерин и карбонат натрия. При работающей мешалке и температуре 170–180°C нагревают смесь до полного совмещения компонентов в течение 30 мин. Затем добавляют еще 7,5 г касторового масла и фталевый ангидрид.

При медленном перемешивании постепенно поднимают температуру до 200°C и выдерживают еще 20 мин. После этого процесс проводят при 240°C до получения полиэфира с кислотным числом не более 40 мг КОН/г (примерно в течение 1 ч).

Полученный продукт охлаждают до 130°C и добавляют толуол. Проводят перемешивание реакционной смеси до полного растворения. Полученный лак охлаждают и анализируют.

Задание: 1) написать схему реакции получения модифицированного полиэфира; 2) определить сухой остаток (лаб. работа № 4) и цвет приготовленного лака; 3) определить совместимость полиэфира с фенолоформальдегидным олигомером, модифицированным спиртом, при соотношении в объемных частях 75 : 25, 50 : 50, 25 : 75.

Определение цвета по йодометрической шкале

Настоящая методика распространяется на непигментированные лаки, растворы смол, олифы, масла, сиккативы, растворители. Сущность метода заключается в соотношении интенсивности цвета испытуемого материала с цветом растворов сравнения йодометрической шкалы и установлении массовой концентрации йода в растворе сравнения, наиболее близком к цвету материала.

Для приготовления растворов йодометрической шкалы необходимо взвесить 0,25; 0,50; 1; 2; 3; 4; 5; 7; 10; 15; 20; 30; 40; 60; 80; 100; 130; 160; 200; 220; 280; 300; 400; 500; 700; 800; 1100; 1400; 1600; 1800; 2000 и 2400 мг йода и растворить каждую навеску в 100 см³ 0,5 н. раствора йодида калия.

В пробирку помещают 10 см³ испытуемого материала и устанавливают ее в штатив между двумя пробирками с растворами

сравнения, наиболее близкими по интенсивности цвета к испытываемому материалу.

Интенсивность цвета определяют в проходящем дневном свете на расстоянии от 30 до 50 см на белом фоне. Незначительные различия в оттенке во внимание не принимают.

В результате цвет испытываемого материала оценивают количеством миллиграммов йода, содержащегося в 100 см³ раствора сравнения, интенсивность цвета которого наиболее близка к интенсивности цвета испытываемого материала. Если интенсивность цвета испытываемого материала имеет промежуточное значение, то его цвет оценивают массовой концентрацией йода двух соседних растворов сравнения. Например, цвет по йодометрической шкале – 500–400 мг I₂/100 см³.

Лабораторная работа № 6

Получение водоразбавляемого пентаглифталевого полиэфира, модифицированного синтетическими жирными кислотами

Цель работы: освоить методику синтеза модифицированного синтетическими жирными кислотами водоразбавляемого пентаглифталевого полиэфира.

Исходные вещества: СЖК C₁₀–C₁₃ – 29,44 г; глицерин – 10,86 г; пентаэритрит – 10,27 г; изобутанол – 17,6 г; изопропанол – 8,8 г; аммиак (25%-ный водный раствор).

Приборы и оборудование: четырехгорлая колба вместимостью 500 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, трубка для ввода инертного газа, термометр, колбонагреватель, трехгорлая колба вместимостью 250 см³.

Описание работы. В четырехгорлую колбу прибора (рис. 1) помещают глицерин, пентаэритрит, синтетические жирные кислоты, фталевый ангидрид, включают механическую мешалку и постепенно нагревают содержимое реактора до 180°C (возможно вспенивание). При этой температуре проводят процесс полиэтерификации до получения полиэфира с кислотным числом 63–67 мг КОН/г (пробу отбирать через каждые 15 мин).

Затем полученный олигоэфир охлаждают до 75°C и переносят в трехгорлую колбу с обратным холодильником и механической мешалкой, где его растворяют в смеси изобутанола и изопропанола. После этого

раствор олигоэфира охлаждают до 30°C и постепенно добавляют аммиак до рН = 6,5–7,2, следя за тем, чтобы температура раствора не повышалась.

Задание: 1) написать схему образования пентаглифталевого олигоэфира; 2) объяснить, почему олигоэфир растворяется в воде; 3) определить растворимость олигоэфира в воде при соотношении по массе 1 : 3; 4) определить рН водного раствора олигоэфира.

Лабораторная работа № 7 **Получение полиэтиленгликольмалеината**

Цель работы: синтезировать ненасыщенный полиэфирмалеинат и лаковый состав на его основе холодного отверждения.

Исходные вещества: малеиновый ангидрид – 23 г; диэтиленгликоль – 28,6 г; бензол – 10 г; гидропероксид изопропилбензола – 0,9 г; 10%-ный раствор нафтената кобальта в стироле – 1,8 г.

Приборы и оборудование: четырехгорлая колба вместимостью 500 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, трубка для ввода инертного газа, термометр, колбонагреватель, колбы конические, стеклянные пластинки.

Описание работы. В четырехгорлую колбу прибора (рис. 1) загружают малеиновый ангидрид и диэтиленгликоль. Смесь компонентов нагревают на колбонагревателе в течение 1,5–2 ч до 150–160°C, непрерывно пропуская ток азота. В течение 3–4 ч температуру поднимают до 180–190°C со скоростью 10°C/ч.

При 180–190°C реакцию проводят до тех пор, пока значение кислотного числа не достигнет 32–34 мг КОН/г. Пробу на кислотное число отбирают каждые 30 мин после достижения температуры 180°C.

Навеску 20 г полученного полиэфира растворяют в бензоле, в раствор добавляют гидропероксид изопропилбензола и 10%-ный раствор нафтената кобальта в стироле. Инициатор и ускоритель вводятся поочередно во избежание вспышки или взрыва. Полученным лаковым составом покрывают стеклянные пластинки.

Задание: 1) описать механизм получения и отверждения полиэфиргликольмалеината; 2) построить зависимость кислотного числа от продолжительности поликонденсации (лаб. работа № 1); 3) определить продолжительность полного высыхания лакового состава.

Лабораторная работа № 8

Получение смешанного ненасыщенного полиэфира из диэтиленгликоля, фталевого и малеинового ангидрида

Цель работы: получить смешанный ненасыщенный полиэфир и лаковый состав на его основе горячего отверждения.

Исходные вещества: малеиновый ангидрид – 16,4 г; фталевый ангидрид – 12,11 г; диэтиленгликоль – 28,6 г; стирол – 10 г; пероксид бензоила – 0,3 г.

Приборы и оборудование: четырехгорлая колба вместимостью 500 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, трубка для ввода инертного газа, термометр, колбонагреватель, колбы конические, металлические пластинки.

Описание работы. После загрузки первых трех компонентов в четырехгорлую колбу прибора (рис. 1) пускают ток азота и смесь нагревают до 160°C в течение 1,5–2 ч. Затем за 1,5–2 ч температуру повышают до 200°C и при ней выдерживают до тех пор, пока значение кислотного числа смеси не станет равным 23–30 мг КОН/г. Для определения кислотного числа отбирают пробы через каждые 30 мин после достижения 200°C.

Навеску 20 г готового ненасыщенного полиэфира растворяют в указанном количестве стирола, добавляют в раствор пероксид бензоила. Полученный состав наносят на металлические пластинки и отверждают при температуре 135°C.

Задание: 1) описать механизм получения и отверждения полиэфира; 2) построить график изменения кислотного числа от продолжительности полиэтерификации (лаб. работа № 1); 3) определить сухой остаток лака (лаб. работа № 4).

Лабораторная работа № 9

Получение мебельного лака на основе ненасыщенного полиэфира

Цель работы: синтезировать ненасыщенный полиэфир и получить мебельный лаковый состав на его основе.

Исходные вещества: фталевый ангидрид – 25,7 г; малеиновый ангидрид – 11,3 г; этиленгликоль – 12,6 г; диэтиленгликоль – 12,4 г; синтетические жирные кислоты – 6,6 г; стирол – 30 г; ацетон – 1,4 г;

гидрохинон – 0,01% от массы полиэфира; стирол (дополнительное количество для растворения полиэфира).

Приборы и оборудование: четырехгорлая колба вместимостью 500 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, трубка для ввода инертного газа, термометр, колбонагреватель, колбы конические, деревянные пластинки.

Описание работы. В предварительно взвешенную колбу прибора (рис. 1) помещают этиленгликоль, диэтиленгликоль, фталевый и малеиновый ангидриды, включают подачу инертного газа и обогрев. После расплавления ангидридов включают механическую мешалку и продолжают постепенно нагревать содержимое колбы до 180°C. При этих условиях реакционную массу выдерживают в течение 3 ч, затем температуру повышают до 210°C и проводят процесс полиэтерификации до получения полиэфира с кислотным числом 40 мг КОН/г. Далее реакционную массу охлаждают до 70°C, взвешивают вместе с колбой и постепенно вводят стирол с рассчитанным количеством гидрохинона. После растворения полиэфира в стироле добавляют 10%-ный раствор синтетических жирных кислот в стироле, перемешивают массу в течение 10 мин и приливают дополнительное количество стирола до получения раствора полиэфира с сухим остатком 61%. Затем добавляют ацетон и массу еще раз перемешивают. Готовый полиэфирный лак наносят на деревянные пластинки.

Задание: 1) описать механизм получения и отверждения полученного полиэфира; 2) определить кислотное число полиэфира (лаб. работа № 1); 3) определить сухой остаток (лаб. работа № 4) и продолжительность полного высыхания лакового состава.

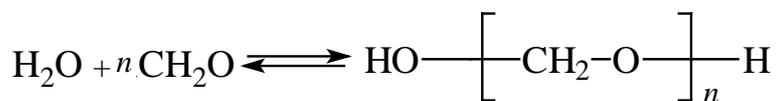
Глава 2. ФЕНОЛОАЛЬДЕГИДНЫЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ

2.1. Сырье для производства фенолоальдегидных олигомеров

Фенолы. Из фенольных соединений для синтеза фенолоформальдегидных олигомеров используют фенол и его алкилзамещенные производные (в основном крезолы и ксиленолы), а также некоторые двухатомные фенолы (резорцин).

Формальдегид. $\text{CH}_2=\text{O}$ – газообразное вещество ($T_{\text{кип}} = -19^\circ\text{C}$), обычно применяемое в виде водного раствора – формалина, который содержит $\approx 37\%$ мас. формальдегида и некоторое количество метанола

(8–15%), повышающего стабильность раствора при хранении. Низкая стабильность формалина обусловлена склонностью формальдегида к полимеризации с образованием полиоксиметиленгликолей (параформ), выпадающих из раствора.



где n меняется от 12 до 100.

Параформ. Кристаллическое вещество, плавящееся с разложением. Иногда параформ используется в качестве исходного сырья при синтезе фенолформальдегидных олигомеров вместо формалина как потенциальный источник формальдегида.

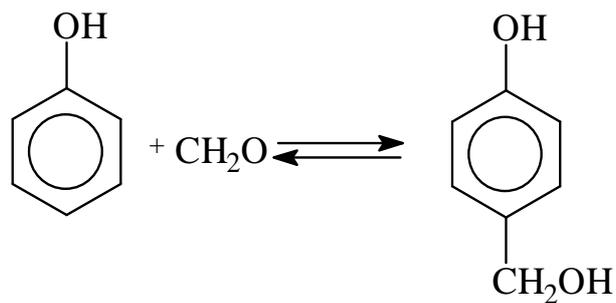
В зависимости от характера исходных мономеров, а также структуры и свойств образующихся продуктов, все фенолоформальдегидные олигомеры, выпускаемые промышленностью, можно разделить на следующие группы:

- 1) немодифицированные;
- 2) модифицированные;
- 3) водорастворимые и водоразбавляемые.

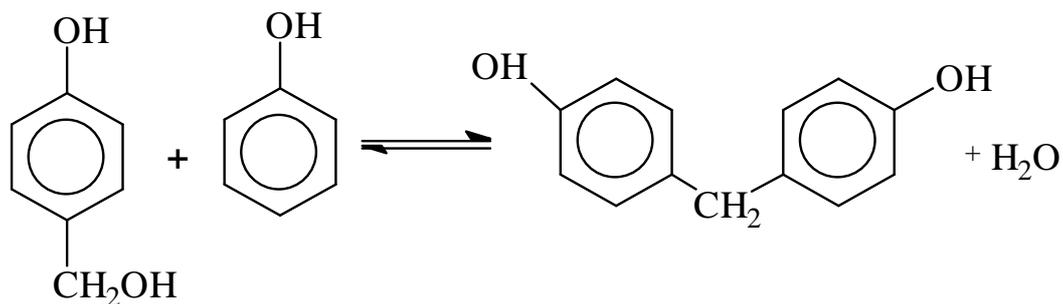
2.2. Химизм реакции фенола с альдегидами. Резольные и новолачные фенолоформальдегидные олигомеры

Поликонденсация фенола с альдегидом – сложная совокупность последовательных и параллельных реакций. Наиболее типичные и многократно повторяющиеся – присоединение формальдегида к фенолу (гидроксиметилирование фенола) и поликонденсация образовавшихся метилолфенолов между собой и с олигомерными продуктами. При гидроксиметилировании формальдегид присоединяется к фенолу по орто- и пара-положениям, в которых атомы углерода имеют повышенную электронную плотность. По этим же активным центрам протекают реакции поликонденсации с участием фенола.

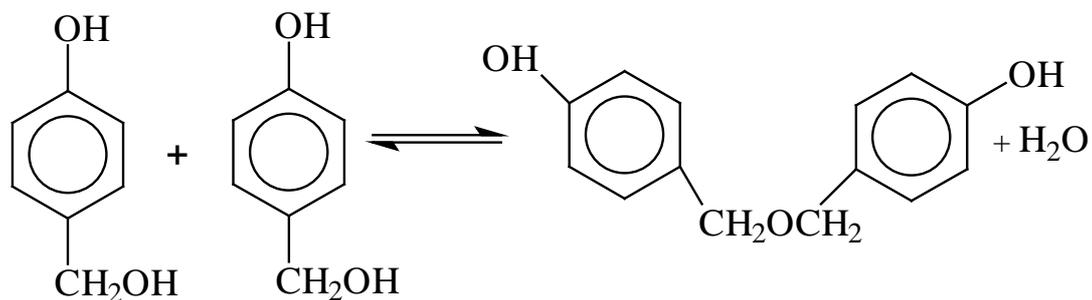
Основные реакции синтеза фенолоформальдегидных олигомеров на примере протекающих в пара-положении можно представить следующим образом. На первой стадии происходит образование метилольного производного фенола:



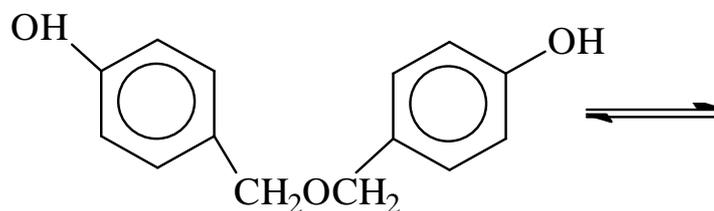
Монометиллолфенолы далее могут вступать в реакцию конденсации с фенолом с получением метиленовых мостиков между фенольными ядрами:

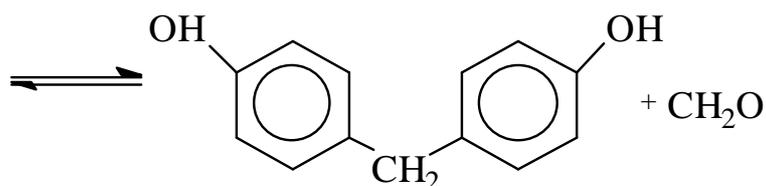


или друг с другом:



Кроме того, возможно разрушение диметиленэфирной связи $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ с выделением формальдегида, что также приводит к образованию метиленовых мостиков:





Превращения, аналогичные этим реакциям, протекают и по орто-положениям фенола. Процесс поликонденсации фенолов с формальдегидом в отсутствие катализаторов протекает с невысокой скоростью. Поэтому реакцию чаще всего проводят при катализе кислотами или основаниями. Иногда катализ осуществляется солями металлов.

В зависимости от условий поликонденсации образуются резольные (терморезактивные) и новолачные (термопластичные) фенолоформальдегидные олигомеры. Из факторов, влияющих на образование того или иного типа олигомеров, наибольшее значение имеют природа катализатора и молярное соотношение фенола и формальдегида.

Для получения резольных смол поликонденсацию проводят в присутствии основного катализатора (NaOH, Ba(OH)₂, NH₄OH, Na₂CO₃) при избытке формальдегида.

Для получения новолачных смол обычно используют кислотный катализатор (HCl, HOOC–COOH, реже H₂SO₄, H₃PO₄), реакцию проводят при избытке фенола.

Температура реакции и концентрация катализаторов оказывают влияние в основном на скорость процесса, продолжительность реакции, среднюю молекулярную массу олигомеров, но не на тип (резольная или новолачная смола) фенолоформальдегидных олигомеров.

Резолы также плавятся и растворяются в органических растворителях, но в отличие от новолаков они способны при нагревании переходить в неплавкое и нерастворимое состояние за счет образования пространственной структуры при участии реакционноспособных атомов водорода фенола и избытка метилольных групп.

2.3. Резорциноформальдегидные олигомеры

В промышленном производстве фенолоформальдегидных олигомеров из двухатомных фенолов используют только резорцин. Присутствие двух фенольных гидроксильных групп в одной молекуле придает

резорцину весьма высокую реакционную способность по отношению к электрофильным агентам. Кроме того, наряду с водородом в орто- и пара-положениях некоторую реакционную способность приобретает и водород в метаположении. Поэтому взаимодействие резорцина с формальдегидом протекает с высокой скоростью и сопровождается образованием сильно разветвленных олигомеров. Это диктует необходимость проведения поликонденсации при большом избытке резорцина (1 моль резорцина на 0,5–0,6 моль формальдегида). Реакцию проводят в водной среде с добавлением до 20% (от массы резорцина) спирта, который вводят для уменьшения скорости реакции.

Резорциноформальдегидные полимеры обладают более высокими теплостойкостью и твердостью, чем фенолоформальдегидные. Они имеют хорошую адгезию ко многим материалам. Из резорциновых поликонденсатов готовят клеи, водные дисперсии и замазки. Клеи отверждаются без нагревания и в отсутствие катализаторов, что позволяет использовать их при изготовлении крупногабаритных изделий. В отличие от фенольных, резорциновые полимеры нетоксичны, вследствие чего они находят применение в такой специфической области, как зубоврачебная техника (изготовление пломб).

Для снижения стоимости олигомеров часть резорцина в рецептуре заменяют фенолом. Такие резорцинофенолоформальдегидные олигомеры превосходят фенолоформальдегидные по твердости и теплостойкости.

2.4. Фенолофурфуrolьные олигомеры

Фурфурол при поликонденсации в кислой среде легко превращается в неплавкий и нерастворимый продукт. Для регулирования свойств образующегося в ходе поликонденсации фенола с фурфуролом олигомера процесс проводят в щелочной среде, часто комбинируя сильные и слабые основания. Новолачные олигомеры получают при мольном соотношении фенол : фурфурол равном 1 : 0,9–0,95. При избытке фурфурола в присутствии щелочного катализатора образуются олигомеры, способные при температурах выше 180°C переходить в неплавкое нерастворимое состояние.

Фенолофурфуrolьные олигомеры в отличие от фенолоформальдегидных обладают лучшей текучестью, благодаря чему они хорошо пропитывают наполнитель. Изделия из них имеют однородный цвет, а следовательно, и более красивый внешний вид.

Однако они длительное время сохраняют высокую текучесть в интервале температур 130–150°C и быстро отверждаются только при температуре 180–200°C. В промышленности часто применяют смеси фенолофурфурольных и фенолоформальдегидных олигомеров, для того чтобы сочетать их положительные качества.

Интересным в техническом отношении продуктом является олигомер, полученный при поликонденсации фенола с фурфуролом в присутствии кислого катализатора, а затем с формальдегидом в щелочной среде (общее количество альдегидов близко к эквимольному по отношению к фенолу).

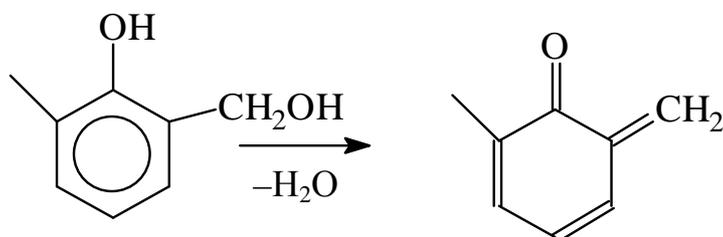
2.5. Модифицированные фенолоформальдегидные олигомеры

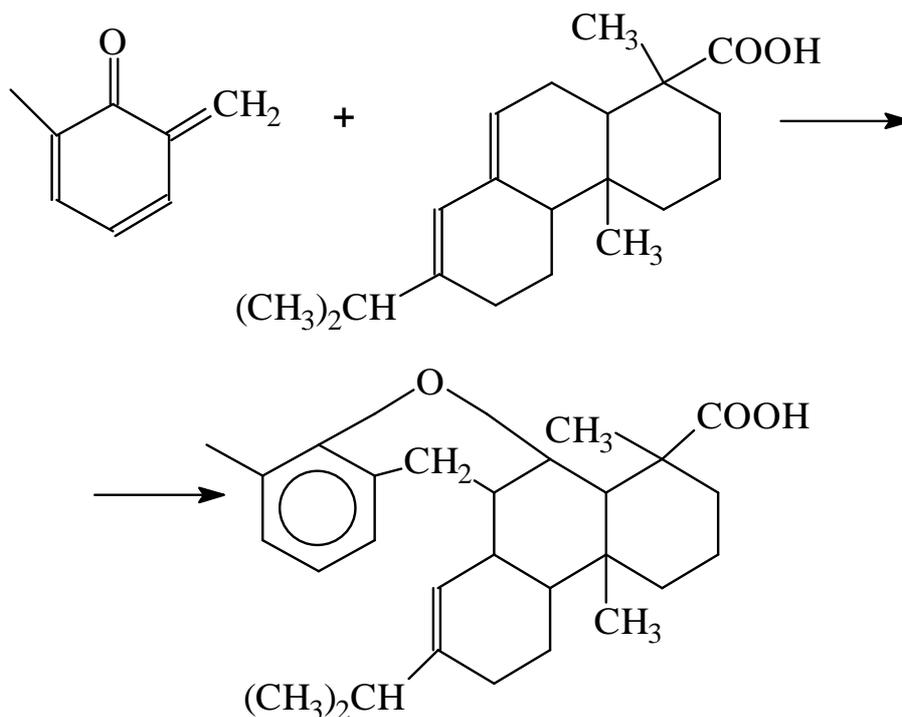
Цель модификации – улучшение физико-механических свойств фенолоформальдегидных олигомеров. Химическое взаимодействие модификатора с фенолоформальдегидными олигомерами возможно лишь с участием метилольных групп последних, поэтому для модификации используются олигомеры резольного типа.

Для получения этерифицированных фенолоформальдегидных олигомеров чаще всего применяют *n*-бутанол. Применение спиртов с меньшим числом атомов углерода не обеспечивает эластичности и достаточной растворимости олигомеров в ароматических углеводородах и маслосодержащих пленкообразующих веществах. Применение спиртов с более длинной алифатической цепью (например, гексилового) приводит к сильному снижению твердости покрытий.

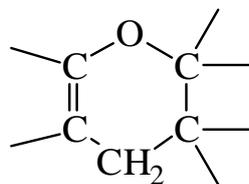
При модификации фенолоформальдегидных олигомеров канифолью получают высокоплавкие твердые продукты ($T_{пл} = 100–135^\circ\text{C}$), так называемые искусственные копалы, которые используются как добавки к различным пленкообразующим (маслам, алкидам, нитроцеллюлозе) для повышения твердости покрытий.

При нагревании (плавлении) резолов с канифолью ($T = 180^\circ\text{C}$) взаимодействие происходит по схеме





Метилольные производные при нагреве превращаются в хинонметидные. Взаимодействие последних с канифолью по одной из ее двойных связей приводит к образованию хромановых колец:



Канифолью обычно модифицируют маслорастворимые резолы. Сплавление резолов с канифолью проводят при большом избытке последней (до 80–90% от массы резола), что обуславливает высокое кислотное число полученных продуктов. Для снижения кислотного числа карбоксильные группы смоляных кислот ка-нифоли можно этерифицировать многоатомными спиртами (например, глицерином или пентаэритритом) при 200–205°C. Этерифицированные спиртами продукты имеют высокую температуру плавления (150–180°C) и отличаются повышенной водо- и щелочестойкостью.

Иногда для сплавления с канифолью используют и новолачные олигомеры. Однако из-за отсутствия в них метилольных групп происходит лишь диспергирование новолачного олигомера в канифоли, а не химическое взаимодействие.

Лабораторная работа № 10

Получение фенолоформальдегидного олигомера новолачного типа

Цель работы: синтезировать фенолоформальдегидный олигомер новолачного типа и лак «идитол» на его основе, исследовать свойства полученных продуктов.

Исходные вещества: фенол – 17,1 г; формалин 40%-ный – 10 г; соляная кислота (плотность 1,19 г/см³) – 1,6 г; этанол.

Приборы и оборудование: трехгорлая колба вместимостью 250 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, термометр, водяная баня, фарфоровая чашка.

Описание работы. Необходимые количества фенола и формалина помещают в трехгорлую колбу (рис. 3) и взбалтывают до полного растворения фенола. Затем добавляют концентрированную соляную кислоту, соединяют колбу с обратным холодильником и нагревают на водяной бане при 90°C до резкого разделения реакционной массы на два слоя – смоляной и водный. Содержимое колбы сливают через 1 ч после разделения слоев в фарфоровую чашку (под тягой), дают отстояться и сливают верхний водный слой. Оставшуюся в чашке жидкую смолу промывают водой с температурой 30°C до нейтральной реакции, затем высушивают смолу при обычном давлении на электрической плитке с асбестовой сеткой, постепенно повышая температуру смолы до 150°C.

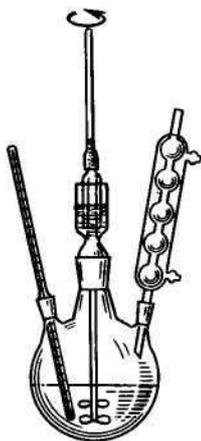


Рис. 3. Прибор для проведения реакции с перемешиванием

Высушенный олигомер взвешивают, затем помещают в трехгорлую колбу прибора, включают обратный холодильник и мешалку, заливают этанолом в соотношении 1 : 3 (по массе) и проводят перемешивание до полного растворения. Полученный раствор (лак «идитол») должен быть прозрачным. Пленка, образующаяся при нанесении на стеклянную пластинку лака, должна быть блестящей, не должна опалесцировать и иметь посторонние включения.

Полученное таким образом покрытие является термопластичным. С целью изменения свойств формируемого

фенолоформальдегидного покрытия новолачный олигомер можно отвердить путем введения эпоксидного олигомера.

Задание: 1) описать механизм получения новолачной фенолоформальдегидной смолы; 2) определить выход и температуру размягчения новолачного олигомера; 3) определить цвет лака, полученного на основе новолачного олигомера (лаб. работа № 5).

Определение температуры размягчения по методу «кольца и шара»

Полимеры, применяемые для изготовления лакокрасочных материалов, большей частью аморфны. Они не имеют строго определенной температуры плавления, но характеризуются температурой размягчения, которая является важной характеристикой полимера при использовании его в качестве пленкообразователя.

Температура размягчения обычно определяется путем нагревания образца полимера под действием некоторой постоянной нагрузки. Наиболее известен метод определения температуры размягчения «кольца и шара». Он сводится к тому, что предварительно расплавленный полимер, залитый в формочку и охлажденный в ней, медленно нагревается в термостате при одновременном действии постоянной нагрузки. Температура, при которой происходит деформация или разрыв слоя полимера, отмечается как температура размягчения.

Определение температуры размягчения методом «кольца и шара» связано с расплавлением полимера до вязкотекучего состояния. Соответственно, этот метод не применим к высокомолекулярным полимерам, не имеющим явно выраженного интервала вязкотекучего состояния. Указанный метод пригоден главным образом для испытания сравнительно низкомолекулярных, а также пластифицированных полимеров.

Прибор для определения температуры размягчения состоит из двух стаканов, входящих один в другой

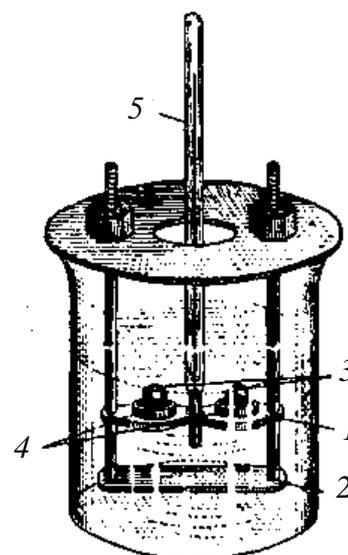


Рис. 4. Внутренний стакан прибора для определения температуры размягчения по методу «кольца и шара»:
1 – верхняя пластинка;
2 – нижняя пластинка;
3 – шарики; 4 – кольца;
5 – термометр

(рис. 4). Наружный стакан (диаметр 12 см, высота 15 см) заполняется глицерином и служит термостатом. Во внутренний стакан диаметром 9 см помещают латунный штатив с двумя пластинками. Верхняя пластинка 1 имеет три отверстия: два из них предназначены для колец 4, в которые входят шарики 3, и одно – для термометра. Нижняя пластинка 2 служит для смягчения удара при падении шарика на дно стакана. Вес шариков 3,45–3,55 г, диаметр 9,53 мм. Размеры колец: внутренний диаметр 16 мм, высота 6,5 мм, толщина 2,25 мм. Штатив с пластинками укреплен в круглой латунной крышке диаметром 15 см. Кольца 4 укреплены на верхней пластинке на расстоянии 2,54 см друг от друга.

Кольца нагревают до 50°C в термостате, помещают их на стеклянную или стальную полированную пластинку и заливают до краев расплавленным полимером. После охлаждения избыток полимера срезают горячим ножом и, установив на эту поверхность шарик, переносят кольца на пластинку 1. Штатив помещают в глицериновую баню и нагревают со скоростью 1°C/мин. Отмечают температуру, при которой шарик, провисая в слое полимера, коснется поверхности нижней пластинки.

Лабораторная работа № 11 **Получение фенолоформальдегидного олигомера** **резольного типа**

Цель работы: синтезировать фенолоформальдегидный олигомер резольного типа и бакелитовый лак на его основе, исследовать свойства полученных продуктов.

Исходные вещества: фенол – 17,5 г; формалин 40%-ный – 17,7 г; аммиак (25%-ный) – 2 г; этанол.

Приборы и оборудование: трехгорлая колба вместимостью 250 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, термометр, водяная баня, фарфоровая чашка.

Описание работы. В трехгорлую колбу помещают необходимые количества фенола, формалина и аммиака. Смесь нагревают с обратным холодильником на водяной бане, поддерживая температуру 90°C. Примерно через 1–1,5 ч содержимое колбы мутнеет и разделяется на два слоя – водный и смоляной. Нагревание продолжают еще 1 ч и переливают содержимое колбы в фарфоровую

чашку. После охлаждения смеси верхний водный слой (надсмольную воду) сливают, нижний сушат в термошкафу.

Высушенный олигомер взвешивают. Затем его помещают в трехгорлую колбу прибора, включают обратный холодильник и мешалку, заливают этанолом в соотношении 1 : 1 (по массе) и проводят перемешивание до полного растворения. Полученный раствор (бакелитовый лак) должен быть прозрачным.

Задание: 1) описать механизм получения и отверждения резольной фенолоформальдегидной смолы; 2) определить выход резольного олигомера; 3) определить условную вязкость бакелитового лака (лаб. работа № 3).

Лабораторная работа № 12

Получение резорциноформальдегидного олигомера

Цель работы: синтезировать резорциноформальдегидный олигомер и исследовать его свойства.

Исходные вещества: резорцин – 20 г; формалин 40%-ный – 20 г; глицерин – 3 г.

Приборы и оборудование: трехгорлая колба вместимостью 250 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, термометр, водяная баня, фарфоровая чашка.

Описание работы. Резорцин и формалин 40%-ный помещают в трехгорлую колбу с обратным холодильником, мешалкой и термометром и нагревают на водяной бане до 40°C. Реакционную смесь выдерживают при этой температуре до получения вязкого сиропа (рН = 7,2–7,4). В этот момент реакционную смесь смешивают с глицерином и анализируют готовый продукт.

Задание: 1) описать механизм получения резорциноформальдегидного олигомера; 2) рассчитать мольное соотношение мономеров; 3) определить выход резорциноформальдегидного олигомера; 4) определить цвет резорциноформальдегидного олигомера (лаб. работа № 5).

Лабораторная работа №13

Получение фенолофурфурольного олигомера

Цель работы: синтезировать фенолофурфурольный олигомер и исследовать его свойства.

Исходные вещества: фенол – 47 г; фурфурол – 60 г; гидроксид бария – 0,2% от массы фенола; гидроксид натрия – 0,75% от массы фенола (в виде 20%-ного водного раствора).

Приборы и оборудование: трехгорлая колба вместимостью 250 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, термометр, водяная баня, фарфоровая чашка, вакуум-сушильный шкаф.

Описание работы. Фенол, гидроксид бария и фурфурол помещают в трехгорлую колбу, включают мешалку и обратный холодильник, доводят реакционную смесь до кипения и нагревают на протяжении 1,5 ч. Затем через холодильник заливают необходимое количество водного раствора гидроксида натрия и продолжают нагревание в течение 1–1,5 ч. После окончания реакции содержимое колбы переносят в фарфоровую чашку и упаривают до твердого состояния в вакуум-сушильном шкафу. Температура каплепадения 97–110°C.

Задание: 1) описать механизм получения фенолофурфурольного олигомера; 2) рассчитать мольное соотношение мономеров; 3) определить выход и температуру каплепадения фенолофурфурольного олигомера; 4) определить условную вязкость 15%-ного спиртового раствора фенолофурфурольного олигомера (лаб. работа № 3).

Определение температуры каплепадения по Уббелоде

Температурой каплепадения называют температуру, при которой капля олигомера или полимера отделяется от равномерно нагретой массы испытуемого вещества под действием собственной массы.

Прибор Уббелоде для определения температуры каплепадения (рис. 5) состоит из термометра, ртутный шарик которого опущен в стеклянную чашечку с отверстием. Чашечка прикреплена к термометру с помощью металлической гильзы. Термометр с чашечкой укрепляется в пробирке так, чтобы между дном пробирки и чашечкой оставалось некоторое пространство. Пробирку, в свою очередь, укрепляют в колбе с глицерином для равномерного обогрева.

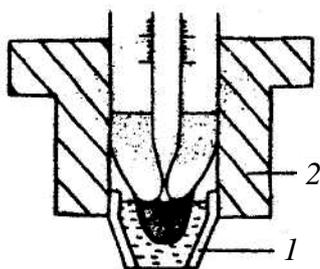


Рис. 5. Прибор Уббелоде:
1 – стеклянная чашечка с отверстием;
2 – металлическая гильза

Перед определением стеклянную чашечку вынимают из гильзы, ставят на смазанное глицерином стекло и вливают в нее расплавленную массу. После застывания расплава чашечку помещают в гильзу. Когда прибор собран, начинают нагревание со скоростью 1°С/мин.

Температура, при которой капля расплавленного полимера проходит через отверстие в дне чашки и падает на дно пробирки, считается температурой каплепадения.

Лабораторная работа № 14 **Получение фенолоформальдегидного олигомера, модифицированного канифолью**

Цель работы: синтезировать модифицированный канифолью фенолоформальдегидный олигомер (искусственный копал) и исследовать его свойства.

Исходные вещества: фенол – 30,5 г; формалин 40%-ный – 30,9 г; канифоль – 38,5 г; глицерин – 3,8 г; гидроксид натрия – 0,9 г.

Приборы и оборудование: трехгорлая колба вместимостью 250 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, термометр, водяная баня, термшкаф, делительная воронка, фарфоровый стакан.

Описание работы. В трехгорлую колбу помещают фенол, 30%-ный раствор гидроксида натрия, включают механическую мешалку и постепенно добавляют 40%-ный формалин. Смесь нагревают на водяной бане до 60–85°С и при этой температуре проводят процесс поликонденсации до расслоения реакционной массы на два слоя –водный и смоляной. После этого массу охлаждают до 40°С, переносят в делительную воронку, отделяют водный слой, а смоляной несколько раз промывают водой, нагретой до 50°С, и сушат в термшкафу. Полученный продукт – фенолоформальдегидный конденсат.

В фарфоровый стакан с термометром и механической мешалкой помещают измельченную канифоль, нагревают ее до расплава, включают мешалку и постепенно добавляют фенолоформальдегидный конденсат и глицерин. Массу нагревают до 260°С и выдерживают при этой температуре до получения олигомера с кислотным числом 20 мг КОН/г (пробу отбирают через каждые 15 мин).

Задание: 1) описать механизм модификации фенолоформальдегидного олигомера канифолью; 2) определить кислотное число

модифицированного фенолоформальдегидного олигомера (лаб. работа № 1).

Лабораторная работа № 15 **Получение фенолоформальдегидного олигомера,** **модифицированного поливинилбутиралем**

Цель работы: синтезировать модифицированный поливинилбутиралем фенолоформальдегидный олигомер и получить зеркальную эмаль, изучить свойства полученных продуктов.

Исходные вещества: фенол – 25 г; формалин 40%-ный – 27 г; аммиак 25%-ный – 1,5 г; этанол (для растворения фенолоформальдегидного олигомера) – 40 г; поливинилбутираль; этанол (для растворения поливинилбутирала).

Приборы и оборудование: трехгорлая колба вместимостью 250 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, термометр, водяная баня, термошкаф, фарфоровая чашка.

Описание работы. К смеси фенола и формалина добавляют аммиачную воду и при включенном обратном холодильнике нагревают реакционную массу до 65–70°C. В результате выделения тепла экзотермической реакции температура реакционной массы повышается до 84–98°C и начинает кипеть. Кипение продолжается 30–45 мин до расслоения конденсата на смоляной и водный слои. Для выделения водного слоя холодильник переключают на прямое действие и отгоняют воду. Затем продукт конденсации помещают в фарфоровую чашку и сушат при 85°C в термошкафу. Обезвоженную смолу охлаждают до 60–70°C и растворяют в этаноле. Полученный спиртовой резольный лак взвешивают.

Далее полученный спиртовой раствор фенолоформальдегидного олигомера совмещают с 30%-ным спиртовым раствором поливинилбутирала в соотношении 5 : 1 по массе. Для приготовления раствора в колбу прибора загружают расчетное количество этанола, а затем порциями во избежание комкования вводят поливинилбутираль. Содержимое колбы нагревают до 50–60°C и поддерживают такую температуру до окончания растворения поливинилбутирала. После этого при энергичном перемешивании добавляют спиртовой раствор фенолоформальдегидного олигомера. Перемешивание продолжают в течение 40–60 мин при температуре не выше 65°C, готовую зеркальную эмаль охлаждают и анализируют. Зеркальная эмаль предназначена для покрытия серебряной амальгамы зеркал и должна удовлетворять

следующим требованиям:

сухой остаток, %, не менее

20–24

вязкость по ВЗ-4, с

12–24

Задание: 1) определить условную вязкость (лаб. работа № 3) и сухой остаток (лаб. работа № 4) зеркальной эмали; 2) обосновать целесообразность изученной модификации.

Глава 3. АМИНОАЛЬДЕГИДНЫЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ

Аминоальдегидные пленкообразователи включают в себя карбамидо- и меламинаформальдегидные олигомеры. Это продукты конденсации соответственно карбамида и меламина с формальдегидом. Они широко применяются в лакокрасочной промышленности как составная часть многих лакокрасочных материалов.

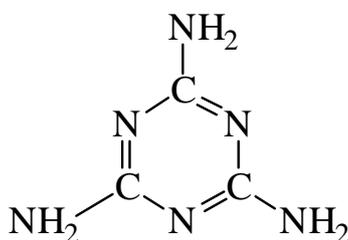
3.1. Исходное сырье

Исходным сырьем являются карбамид, меламин, их производные и формальдегид.

Карбамид



Меламин ($T_{\text{пл}} = 351^\circ\text{C}$)



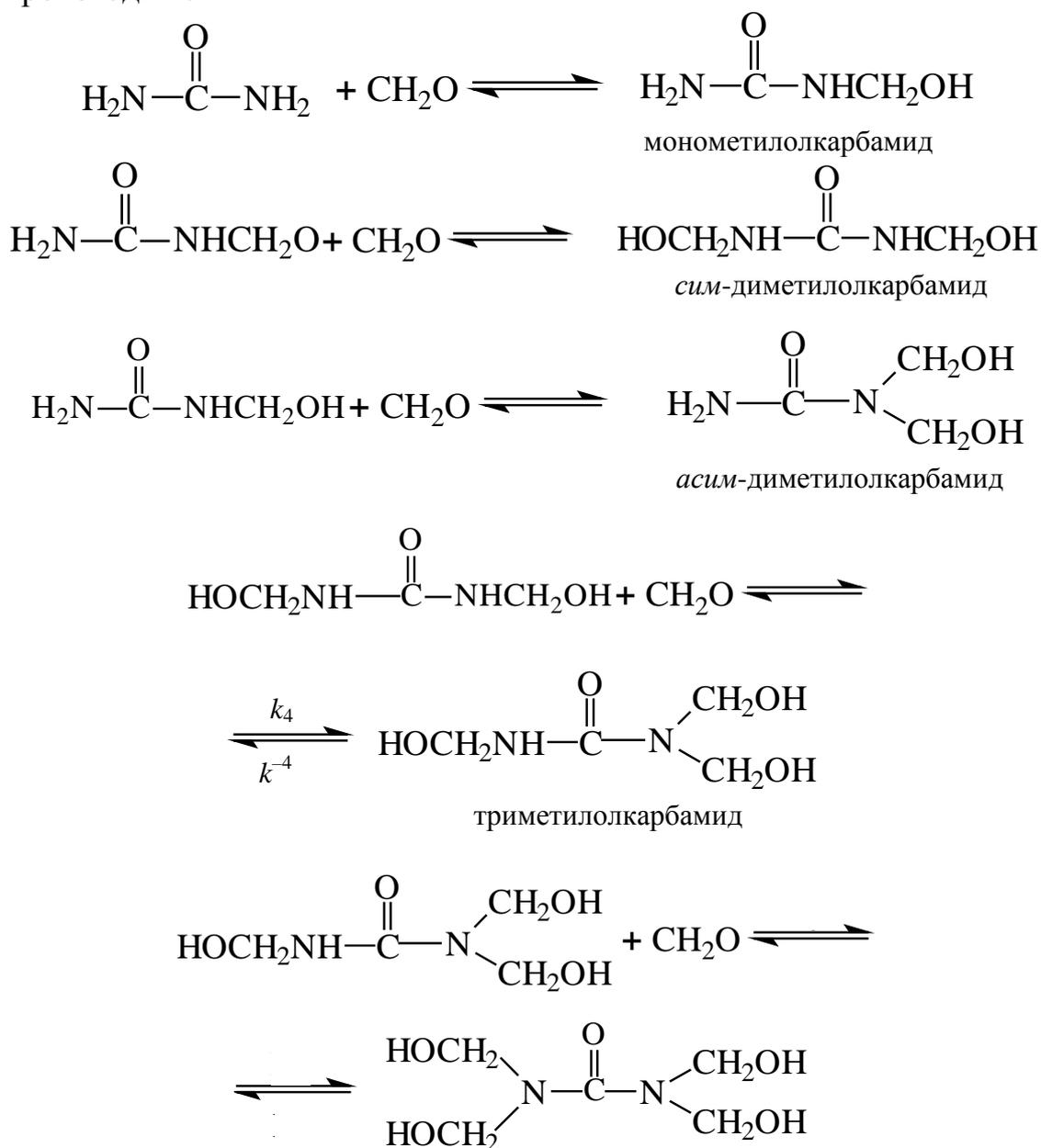
Формальдегид $\text{CH}_2=\text{O}$ применяется в виде формалина (реже параформа).

Существует два основных вида карбамидо- и меламинаформальдегидных олигомеров: немодифицированные и модифицированные спиртами. Наибольшее применение в лакокрасочной промышленности имеют модифицированные олигомеры.

3.2. Основные закономерности синтеза карбамидоформальдегидных олигомеров

Поликонденсация карбамида с формальдегидом проходит в несколько стадий: присоединение формальдегида к карбамиду (гидрокси метилирование) с образованием метилольных производных карбамида, последующая конденсация метилольных производных карбамида.

Карбамид имеет два реакционных центра ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$) и теоретически может присоединить до четырех молекул формальдегида. При проведении реакции в нейтральной или щелочной среде ($\text{pH} \geq 7$) первоначальными продуктами взаимодействия карбамида с формальдегидом являются метилольные производные:



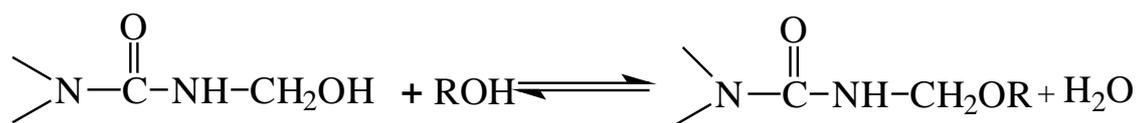
тетраметилолкарбамид

Реакцию ведут в нейтральной или слабощелочной среде. Необходимо тщательно следить за величиной рН, поскольку может произойти довольно быстрое его снижение (до шести) за счет протекания побочных реакций с участием формальдегида.

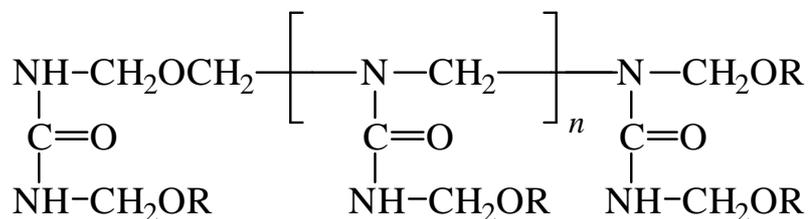
В средах, близких к нейтральным, доля этих реакций сводится к минимуму. Поэтому рН обычно поддерживают на уровне 7–7,5 добавлением аммиака или триэтаноламина. Гидроксиметилирование карбамида проводят при температуре до 60°C, когда скорость конденсации метилольных производных сравнительно невысока. Реакцию ведут практически до полного израсходования карбамида. Проведение этой стадии в кислой среде нецелесообразно, поскольку при кислотном катализе реакция осложняется получением метиленкарбамида.

Вторую стадию процесса – конденсацию метилольных производных – проводят при рН < 7. Поскольку при низких значениях рН конденсация протекает слишком быстро даже при комнатной температуре и трудно поддается контролю, чаще всего ее проводят при рН = 4,5–6 и умеренных температурах (70–90°C). Подкисление реакционной массы, учитывая относительно высокую величину рН, проводят слабыми карбоновыми кислотами – щавелевой, муравьиной и др.

При получении модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров наряду с рассмотренными реакциями большое значение имеет и этерификация метилольных производных:



Карбамидоформальдегидные олигомеры имеют разветвленную структуру со степенью поликонденсации 5–8:

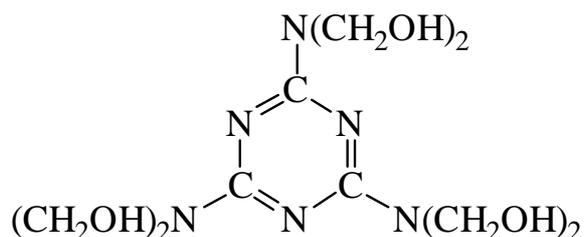


где R = H или алкил, n = 3–6.

3.3. Основные закономерности процесса синтеза меламиноформальдегидных олигомеров

Поликонденсация меламина с формальдегидом состоит из серии последовательно-параллельных реакций: гидроксиметилирования меламина по аминогруппам и последующей конденсации его метилольных производных.

Присутствие трех реакционных центров в молекуле меламина обеспечивает присоединение к нему до шести молекул формальдегида с образованием гексаметилолмеламина:



В результате гидроксиметилирования обычно образуется смесь продуктов с различным числом метилольных групп в молекуле. Состав смеси в значительной степени зависит от исходного соотношения формальдегида и меламина в реакционной системе.

При соотношении формальдегид : меламина равном 1 в реакционной массе остается значительное количество непрореагировавшего меламина ($\approx 60\%$), при соотношении равном 3 основные продукты – моно- и диметилольные производные меламина. При увеличении указанного соотношения исходных веществ до 5–7 в составе продуктов наряду с моно- и диметилольными производными появляется значительное количество три- и тетраметилольных производных. Гексаметилолмеламин обнаруживается в составе продуктов лишь при соотношении формальдегид : меламина >10 , но доля его остается невысокой; даже при увеличении этого соотношения до 30 образуется лишь около 12% гексаметилолмеламина.

Причиной значительного содержания в составе продуктов производных с невысокой степенью метилолирования являются низкие значения констант равновесия реакций гидроксиметилирования. Поэтому, чтобы получить продукты с достаточно большим числом метилольных групп в молекуле, необходим значительный избыток формальдегида, за счет которого удается получать продукты реакции, не содержащие

непрореагировавший меламина. Он полностью вступает в реакцию лишь при соотношении с формальдегидом ≥ 7 .

Гидроксиметилирование меламина с заметной скоростью протекает даже в отсутствие катализатора при температурах 35–50°C. Реакция подвержена катализу кислотами и основаниями.

3.4. Свойства и применение аминформальдегидов

Образующиеся при неглубокой поликонденсации ($n \leq 10$) линейные и частично разветвленные олигомеры легкоплавки, прозрачны, гидрофильны, хорошо растворяются в спиртах. При большом содержании метилольных групп они растворяются и в воде. Характеризуются при этом прозрачностью и высокой светостойкостью, что позволяет получать на их основе прозрачные или опалесцирующие покрытия, окрашенные в пастельные тона.

Важнейшими положительными качествами аминформальдегидов являются стабильность и совместимость с разнообразными пленкообразователями – главным образом с алкидами, к которым они добавляются в количестве 10–65% от массы алкида.

Меламиноформальдегиды отличаются более высокой свето- и атмосферостойкостью, чем карбаминоформальдегиды, но дороже последних. Содержащиеся в их молекулах циануровые кольца придают пленкообразователю термостойкость.

Лабораторная работа № 16

Получение карбаминоформальдегидного олигомера, модифицированного этанолом

Цель работы: ознакомиться с методикой получения карбаминоформальдегидного олигомера, исследовать свойства полученного пленкообразующего вещества.

Исходные вещества: карбамид – 30 г; формалин 40%-ный – 106 г; аммиак 25%-ный – 2,6 г; этанол – 10 см³.

Приборы и оборудование: трехгорлая колба вместимостью 250 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, термометр, водяная баня, фарфоровая чашка, вакуум-сушильный шкаф.

Описание работы. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают формалин, добавляют аммиачную воду и нагревают на водяной бане в течение 30 мин при

50°C. Горячий раствор пропускают (если он помутнел) через бумажный фильтр и проверяют концентрацию водородных ионов в растворе. Если рН ниже 7,6–7,8, то добавляют аммиачную воду каплями. Затем к фильтрату прибавляют 15 г карбамида, нагревают смесь в течение 30 мин при 80°C, после чего в колбу приливают 10 см³ этанола и добавляют остальной карбамид. Смесь нагревают при 80°C до тех пор, пока рН не достигнет 4,5 (примерно через 3 ч).

Продукт конденсации представляет собой жидкий прозрачный сироп. Его переносят в фарфоровую чашку и упаривают в вакуум-сушильном шкафу при температуре 70–80°C и остаточном давлении 52,5–75 ГПа (70–100 мм рт. ст.) до получения раствора олигомера с вязкостью 50–60 с.

Задание: 1) написать механизм образования карбамидоформальдегидного олигомера, модифицированного этанолом; 2) определить условную вязкость (лаб. работа № 3) и сухой остаток (лаб. работа № 4) карбамидоформальдегидного олигомера.

Лабораторная работа № 17

Получение карбамидоформальдегидного олигомера, модифицированного бутанолом

Цель работы: получить модифицированный бутанолом карбамидоформальдегидный олигомер и исследовать его свойства.

Исходные вещества: карбамид – 15 г; формалин 40%-ный – 160 г; *n*-бутанол – 150 г; гидроксид натрия (10%-ный водный раствор).

Приборы и оборудование: трехгорлая колба вместимостью 500 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, ловушка Дина – Старка, термометр, колбонагреватель, воронка Бюхнера, фарфоровая чашка.

Описание работы. В трехгорлую колбу, снабженную ловушкой для улавливания и отделения воды и обратным холодильником (рис. 6), помещают карбамид и формалин. После полного растворения карбамида в колбу приливают 10%-ный раствор гидроксида натрия до установления рН = 7–8. Затем вводят *n*-бутанол и осторожно нагревают смесь до к

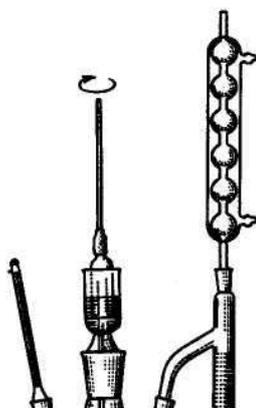


Рис. 6. Прибор для проведения поликонденсации с перемешиванием с ловушкой для отгона

кипеть при 90°C, после чего температуру постепенно повышают до 117–120°C. При этой температуре и постоянном кипении смесь выдерживают до конца реакции, которая продолжается около 7 ч.

Во время кипения из зоны реакции вместе с бутанолом отгоняется вода. В ловушке происходит отделение ее от спирта, который стекает обратно в реакционную колбу. Воду по мере ее накопления периодически сливают через кран, расположенный в нижней части ловушки.

Прекращение отгонки воды из реакционной колбы служит контролем окончания реакции, после чего нагревание продолжают еще в течение 30–60 мин.

Если в колбе выпал осадок или раствор стал мутным от образовавшегося метиленкарбамида, то необходимо профильтровать жидкость в горячем состоянии. Профильтрованный раствор переносят в фарфоровую чашку и отгоняют бутанол осторожным нагреванием на электрической плитке с закрытой спиралью в вытяжном шкафу при постоянном перемешивании. После отгонки бутанола температуру поднимают до 130°C и поддерживают ее до образования прозрачной смолообразной массы.

Добавление 5% (по массе) фталевой кислоты приводит к переходу олигомера в отвержденное состояние при 120–140°C.

Задание: 1) написать механизм получения карбамидоформальдегидного олигомера, модифицированного бутанолом; 2) определить жизнеспособность модифицированного карбамидоформальдегидного олигомера.

Определение жизнеспособности олигомера или лака

Испытуемый материал после введения всех необходимых компонентов (катализаторы отверждения, отвердители) и перемешивания переливают в пробирку диаметром 10–12 мм и длиной 15–20 см таким образом, чтобы воздушная прослойка между поверхностью материала и пробкой составляла 1–1,5 мм, и закрывают пробкой. Пробирку термостатируют при температуре 20°C, периодически вынимают из термостата и переворачивают пробкой вниз. Олигомер (лак) сохраняет жизнеспособность, если пузырек воздуха перемещается через слой лака вверх.

Лабораторная работа № 18 Получение меламиноформальдегидного олигомера, модифицированного бутанолом

Цель работы: получить меламиноформальдегидный олигомер, модифицированный бутанолом, и провести анализ полученного пленкообразующего вещества.

Исходные вещества: меламин – 30 г; формалин 40%-ный – 112 г; *n*-бутанол – 110 г; *n*-бутанол (для растворения полимера); гидроксид натрия (10%-ный водный раствор).

Приборы и оборудование: трехгорлая колба вместимостью 500 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, термометр, ловушка Дина – Старка, водяная баня, стакан химический, вакуум-сушильный шкаф.

Описание работы. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с герметичным затвором, термометром и обратным холодильником (рис. 3), помещают меламин и формалин.

Добавляя 10%-ный раствор гидроксида натрия, доводят рН реакционной смеси до 8. Колбу нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 мин, затем добавляют бутанол и нагревают смесь еще 30 мин. Затем холодильник снимают, а к тубусу колбы присоединяют ловушку Дина – Старка с холодильником (рис. 6) и обезвоживают смолообразный продукт реакции.

После того как вода будет полностью отогнана и в ловушке соберется 10–15 см³ бутанола (верхний слой), колбу с реакционной смесью охлаждают до комнатной температуры и высушивают в вакуум-сушильном шкафу при 60°C.

Готовят 50%-ный лаковый раствор полимера в *n*-бутаноле и анализируют его.

Задание: 1) написать механизм образования меламиноформальдегидного олигомера, модифицированного бутанолом; 2) определить условную вязкость (лаб. работа № 3) и сухой остаток (лаб. работа № 4) меламиноформальдегидного лака.

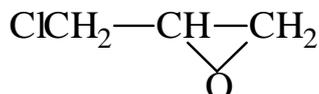
Глава 4. ЭПОКСИДНЫЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ

4.1. Сырье и особенности синтеза эпоксидных олигомеров

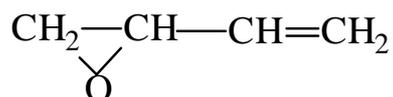
Поли- и олигоэпоксины (их называют также эпоксидами или эпоксидными смолами) – это гетероцепные полимеры, содержащие в молекуле не менее двух эпоксидных или глицидных групп, с

молекулярной массой 300–4000. Образуются они при взаимодействии эпоксидных производных с двух- или многоатомными спиртами, в том числе с двухатомными фенолами и бисфенолами. В качестве компонентов с эпоксигруппой для получения эпоксидов используют:

эпихлоргидрин



эпоксибутен-3

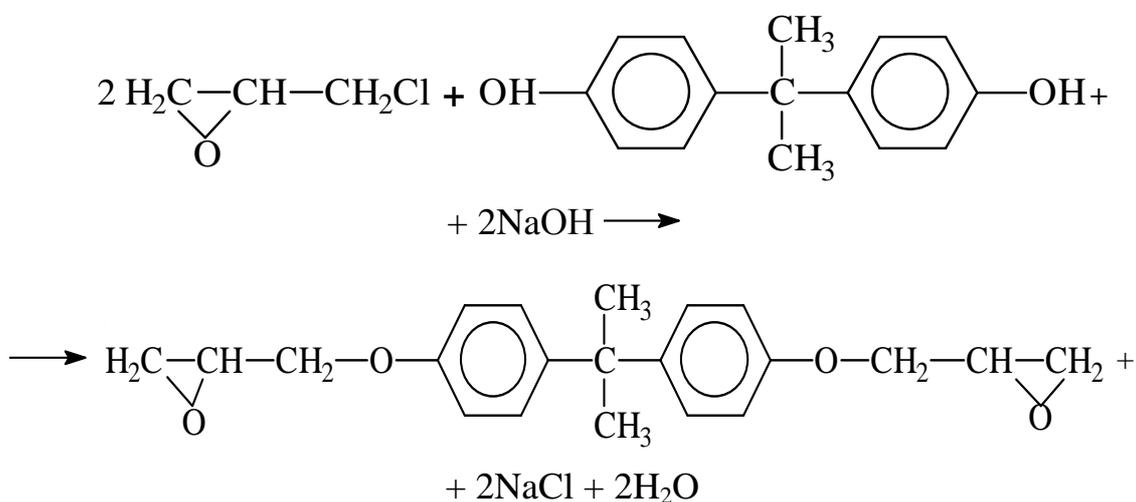


дихлоргидрин глицерина

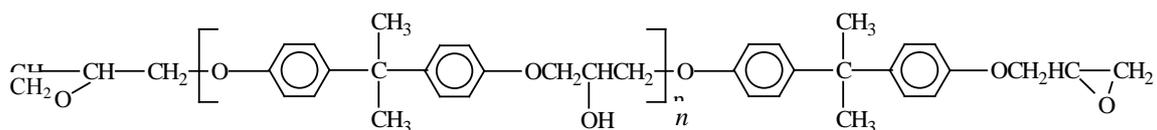


Спиртовым компонентом могут служить гидрохинон, резорцин, пирокатехин, новолаки, резолы, дифенилолпропан (4,4'-диоксидифенил-2-пропан, бисфенол А, диан).

Лакокрасочные материалы изготавливают, главным образом, на основе эпоксидов, получаемых взаимодействием дифенилолпропана с эпихлоргидрином в щелочной среде (так называемые диановые смолы). При мольном соотношении 1 : 2 получается диглицидиловый эфир дифенилолпропана:



При нагревании (65–100°C) диглицидилового эфира с дополнительным количеством дифенилолпропана происходит рост цепи с образованием олигомера:



Молекулярная масса такого олигомера 340. Его можно рассматривать как простейший эпоксид и как мономер для получения эпоксиолигомеров.

Если эпихлоргидрин (ЭХГ) и дифенилолпропан (ДФП) взяты в соотношении 3 : 2, то синтезируется олигоэпоксид с $MM \geq 625$ ($n \geq 1$) и более высокой вязкостью. Для получения эпоксида с $MM > 1500$ ($n > 5$) проводят сплавление исходного олигомера с дифенилолпропаном, приближая общее соотношение ЭХГ : ДФП к 1; ДФП как бы связывает между собой концевые группы олигомерных молекул. При этом образуются твердые олигоэпоксида с $MM \leq 4600$ ($n \leq 16$) и $T_{разм} \leq 150^\circ\text{C}$. Более высокомолекулярные олигомеры пока не получают.

Условно принято называть эпоксида с MM 300–600 низкомолекулярными; 600–1500 – среднемолекулярными; 1500 и выше – высокомолекулярными.

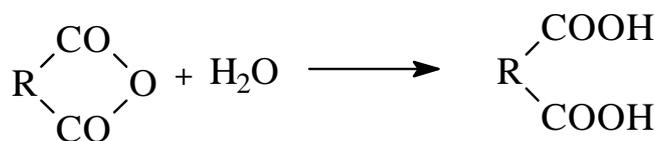
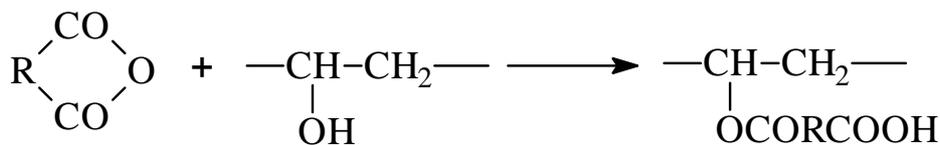
Наличие в макромолекуле эпоксида простых эфирных связей, придающих гибкость макроцепи, боковых гидроксильных групп, обуславливающих высокую адгезию, и реакционноспособных концевых эпоксигрупп, позволяющих проводить химическое отверждение, обеспечивает эпоксидным пленкообразователям чрезвычайно ценный комплекс эксплуатационных характеристик. Они обладают высокой адгезией к различным подложкам и щелочестойкостью.

Эпоксидные олигомеры представляют собой термопластичные вязкие жидкости плотностью 1150–1210 кг/м³ от светло-желтого до коричневого цвета, хорошо растворимые в ацетоне, толуоле, бензоле, диоксане, этилацетате и других органических растворителях. Важнейшим показателем (им определяют технологические свойства продукта) является скорость отверждения, которая косвенно характеризуется жизнеспособностью. Жизнеспособность выражается временем, в течение которого продукт, смешанный с отвердителем, находится в жидкотекучем состоянии. Другой технологической характеристикой эпоксидных олигомеров является *эпоксидный эквивалент* – масса одного грамм-эквивалента, выраженная в граммах. Если, например, на каждом конце цепи линейного олигомера

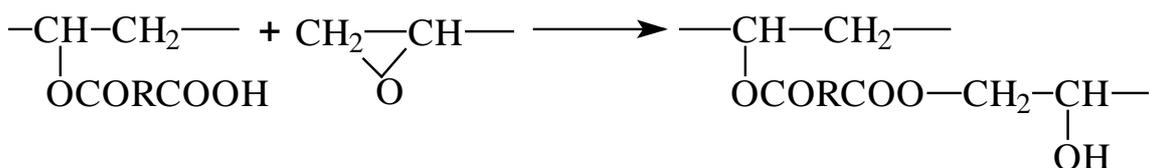
Наибольшее применение нашли циклические ангидриды карбоновых кислот, особенно для отверждения циклоалифатических соединений, а также для получения порошковых материалов.

Для отверждения эпоксидных олигомеров можно использовать ароматические, алициклические и линейные алифатические ангидриды.

На первой стадии происходит взаимодействие эпоксидных олигомеров с ангидридами кислот по гидроксильным группам олигомера с раскрытием ангидридного цикла:



На второй стадии кислота или карбоксилсодержащий продукт реагирует с эпокси группами:



Появившаяся гидроксильная группа реагирует со следующей молекулой ангидрида, и таким образом происходит наращивание цепи.

Присутствие в олигомере небольших количеств (0,1–1,0%) воды, спиртов, фенолов, третичных аминов ускоряет реакцию. Для полного отверждения эпоксидных олигомеров на один эпоксидный эквивалент должно приходиться 0,85 моля ангидрида. Отверждение проводят при 150–200°C в течение 10–18 ч.

Лабораторная работа № 19

Получение эпоксидного дианового олигомера в растворителе

Цель работы: получить олигоэпоксид на основе дифенилолпропана и эпихлоргидрина в толуоле.

Исходные вещества: дифенилолпропан – 20 г; эпихлоргидрин – 12,2 г; гидроксид натрия (10%-ный водный раствор) – 54,5 г; толуол – 17 см³.

Приборы и оборудование: четырехгорлая колба вместимостью 500 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, капельная воронка, термометр, водяная баня, делительная воронка.

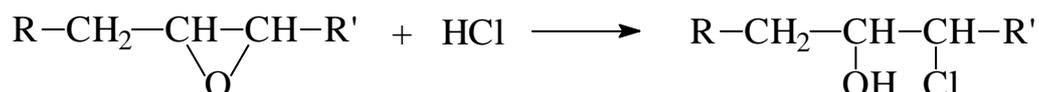
Описание работы. В четырехгорлую колбу помещают дифенилолпропан, а через капельную воронку в течение 30 мин заливают раствор щелочи. Затем добавляют толуол и начинают нагревать реакционную смесь при перемешивании на водяной бане до 35°C. При этой температуре загружают эпихлоргидрин. С момента загрузки эпихлоргидрина начинается поликонденсация. Реакция экзотермична, нельзя допускать подъема температуры выше 65–70°C. Через 2 ч повышают температуру до 80–85°C и при ней продолжают реакцию, не прекращая перемешивание, еще 1 ч.

Образовавшийся толуольный раствор олигомера промывают водой для удаления соли и органических примесей. Затем в делительной воронке отделяют органическую часть от водной. Органический слой – эпоксидный олигомер.

Задание: 1) описать механизм получения эпоксидного дианового олигомера; 2) определить содержание эпоксидных групп в готовом продукте; 3) определить условную вязкость эпоксидного лака (лаб. работа № 3).

Количественное определение эпоксидных групп

Эпоксидная группа может быть определена как в мономерах, так и в полимерах по реакции размыкания цикла хлор- или бромводородной кислотой:



В конические колбы емкостью 250 см³ с притертыми пробками помещают по две точные навески полимера (0,2–0,4 г) и растворяют каждую из них в 75 см³ ацетона. К растворам приливают точно по 20 см³ 0,1 н. водного раствора HCl и кипятят с обратным холодильником на водяной бане в течение 1 ч. Одновременно ставится контрольный опыт без полимера. Спустя 1 ч титруют все три пробы 0,1 н. спиртовым раствором KOH в присутствии фенолфталеина.

Содержание эпоксигрупп X (%) определяют по формуле

$$X = (a - b) K 0,0056 \cdot 100 / g,$$

где a – количество 0,1 н. раствора КОН, израсходованного на титрование HCl в контрольном опыте, см³; b – количество 0,1 н. раствора КОН, израсходованного на титрование несвязанной HCl в исследуемом образце, см³; K – поправка к титру 0,1 н. спиртового раствора КОН; 0,0056 – количество эпокси групп, соответствующее 1 см³ 0,1 н. раствора КОН, г; g – навеска полимера, г.

Лабораторная работа № 20 **Получение эпоксидно-глифталевого олигомера**

Цель работы: получить эпоксидно-глифталевый олигомер и исследовать его свойства.

Исходные вещества: эпоксидный олигомер – 34,9 г; глифталевый олигоэфир – 65,1 г.

Приборы и оборудование: трехгорлая колба вместимостью 250 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, термометр, колбонагреватель.

Описание работы. В колбу помещают 66%-ные растворы глифталевого олигоэфира и эпоксидного олигомера. Смесь нагревают на колбонагревателе до 230°C и проводят процесс до получения продукта с кислотным числом не более 3 мг КОН/г.

Задание: 1) определить содержание эпоксидных групп в продукте (лаб. работа № 19); 2) определить условную вязкость (лаб. работа № 3) и растворимость олигомера в органических растворителях (лаб. работа № 2).

Лабораторная работа № 21 **Получение лака на основе эпоксидной и фенолоформальдегидной новолачной смол**

Цель работы: синтезировать эпоксидно-новолачный олигомер и исследовать его свойства.

Исходные вещества: эпоксидная смола – 25 г; фенолоформальдегидная новолачная смола – 8 г; ацетон – 60 см³.

Приборы и оборудование: фарфоровый стакан, механическая мешалка, термометр.

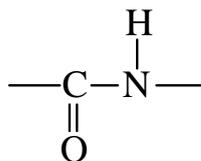
Описание работы. Навеску эпоксидной смолы помещают в

фарфоровый стакан и при медленном перемешивании порциями загружают измельченную фенолоформальдегидную смолу новолачного типа. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 0,5–1,5 ч, после чего при работающей мешалке добавляют ацетон для растворения основы. Полученный лак охлаждают и анализируют.

Задание: 1) написать схему реакций, протекающих при получении эпоксидно-новолачного олигомера; 2) определить содержание эпоксидных групп в синтезированном олигомере (лаб. работа № 19); 3) определить условную вязкость (лаб. работа № 3) и цвет лака по йодометрической шкале (лаб. работа № 5).

Глава 5. ПОЛИАМИДНЫЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ

Полиамиды – гетероцепные полимеры, содержащие в основной полимерной цепи повторяющиеся амидные группы:

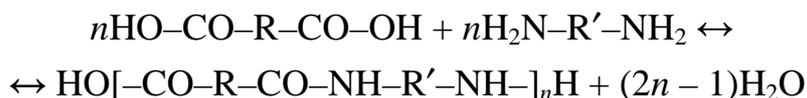


Полиамиды могут быть образованы, как по реакции поликонденсации, так и ионной полимеризации.

Полиамиды по реакции поликонденсации получают взаимодействием полиаминов с поликарбоновыми кислотами и их производными (реакции полиамидирования).

Полиамидирование карбоновых кислот и их эфиров – равновесные реакции, протекающие с выделением в качестве низкомолекулярных побочных продуктов соответственно воды или спирта.

Реакция кислот с аминами может быть представлена схемой

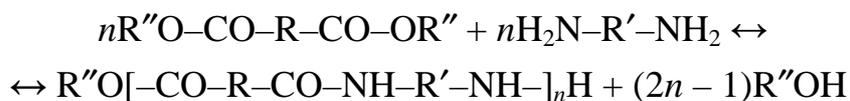


Частным случаем реакции является гомополиконденсация аминокарбоновых кислот:

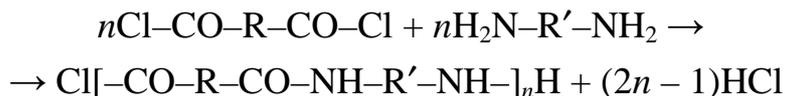




При взаимодействии эфиров карбоновых кислот с аминами реакцию полиамидирования можно представить следующим образом:



Полиамидирование хлорангидридов – процесс практически неравновесный:

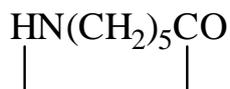


Синтез полиамидов из эфиров карбоновых кислот обычно проводят в расплаве (в массе). При синтезе полиамидов из карбоновых кислот собственно полиамидирование также происходит в расплаве, однако первую экзотермическую стадию процесса – получение соли амина – чаще всего осуществляют в легкокипящем растворителе.

В этом случае облегчается отвод тепла от реакционной массы, и соль образуется в виде тонких кристаллов.

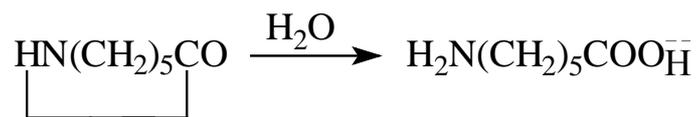
Равновесный характер процесса полиамидирования карбоновых кислот и их эфиров обуславливает необходимость достаточно полного удаления из реакционной массы низкомолекулярных побочных продуктов. Поэтому завершающие стадии процесса синтеза полиамидов из этих производных карбоновых кислот часто ведут под вакуумом.

По реакции ионной полимеризации полиамиды получают из лактамов. Наибольшее применение для синтеза полиамидов имеет ϵ -капролактам ($T_{\text{пл}} = 68,5-69^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}} = 262^\circ\text{C}$):

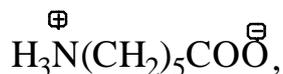


Полимеризация ϵ -капролактама может осуществляться по катионному и анионному механизмам в присутствии таких катализаторов, как неорганические кислоты, щелочные и щелочноземельные металлы, основания и т. д.

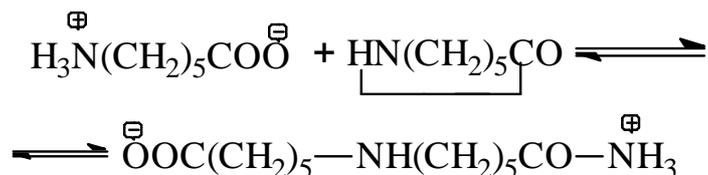
Полимеризацию проводят также при наличии воды (гидролитическая полимеризация), вызывающей гидролиз капролактама с образованием аминокислоты:



Аминокислота, существующая в виде цвиттер-иона



способна к раскрытию лактамного цикла, что приводит к росту макромолекулы:



и т. д.

Стадией, лимитирующей скорость процесса, является гидролиз ϵ -капролактама. Поэтому для ускорения процесса в реакционную смесь вводят аминокaproновую кислоту или соль гексаметилендиамина и адипиновой кислоты.

Метод гидролитической полимеризации капролактама получил наиболее широкое распространение в промышленности. Гидролитическую полимеризацию ϵ -капролактама проводят в расплаве при 220–300°C.

Реакция катионной полимеризации капролактама в промышленности не находит применения. Иногда поликапроамид получают методом анионной полимеризации под действием металлического натрия. Процесс проводят в расплаве при 160–220°C.

В лакокрасочном производстве полиамиды используют в качестве пленкообразующих – самостоятельно или в композициях с эпоксидными олигомерами.

В первом случае чаще других применяются продукты полимеризации ϵ -капролактама. Они являются наиболее дешевыми и наименее дефицитными из всех полиамидов. Возможно использование также продуктов поликонденсации гексаметилендиамина и себациновой кислоты. И те и другие полиамиды – линейные термопластичные полимеры с молекулярной массой от 12 000 до 30 000 и $T_{\text{разм}} = 210\text{--}230^\circ\text{C}$. Полиамиды плохо растворяются в органических растворителях, поэтому не используются в виде лаков. Основная область их применения при

получении покрытий – порошковые материалы. Температура пленкообразования полиамидных порошков близка к 250°C.

Покрытия из полиамидных порошков характеризуются высокой прочностью и удовлетворительными диэлектрическими свойствами. По устойчивости к трению скольжения и абразивному износу полиамидные покрытия превосходят все известные виды покрытий. Они отличаются также химической стойкостью к жидкому топливу, минеральным маслам и жирам, органическим растворителям, к щелочам и некоторым слабым кислотам. К числу недостатков полиамидных покрытий относится их довольно высокая водопроницаемость, которая во многих случаях вызывает подпленочную коррозию. Следует отметить невысокую адгезию полиамидных покрытий к металлам.

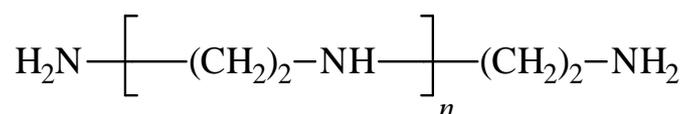
Полиамидные порошковые материалы применяются в основном для антифрикционных и износоустойчивых покрытий, а также для защиты химической аппаратуры и оборудования в пищевой промышленности.

В лакокрасочном производстве полиамиды используются не только в качестве пленкообразующих, но и отвердителей и модификаторов в композициях с эпоксидными олигомерами. Для этой цели применяют низкомолекулярные олигоамиды с концевыми аминогруппами, получаемые по реакции поликонденсации метиловых эфиров димеризованных жирных кислот растительных масел с полиэтиленполиаминами.

Низкая молекулярная масса (1000–3500) и образование концевых аминогрупп в этих олигоамидах достигаются при проведении процесса с избытком амина.

Использование в качестве кислотного компонента при их синтезе производных жирных кислот растительных масел дает возможность получать продукты, хорошо растворимые в неполярных растворителях (ксилол) или в смесях этих растворителей с небольшим количеством этилцеллозольва. В то же время эти производные в дальнейшем обеспечивают высокую эластичность эпоксиполиамидных покрытий.

Полиэтиленполиамины, используемые при синтезе олигоамидов, – соединения общей формулы ($n = 1-4$)



Лабораторная работа № 22

Получение полиамида 6,6

Цель работы: ознакомиться с методикой синтеза алифатических полиамидов на примере получения полиамида 6,6 путем поликонденсации соли АГ в расплаве.

Исходные вещества: соль АГ – 50 г; уксусная кислота ледяная – 0,1 г; диметилформаид; сухой лед.

Приборы и оборудование: реактор или трехгорлая колба, механическая мешалка с Герметическим затвором, обратный холодильник, трубка для ввода инертного газа, ловушка Дина – Старка, термометр, баня со сплавом Вуда.

Описание работы. В реактор (рис. 7) загружают соль АГ и уксусную кислоту, включают мешалку, пускают воду в холодильник и в непрерывном токе инертного газа нагревают содержимое колбы в бане со сплавом Вуда до получения расплава. После этого, не прекращая подачу инертного газа, продолжают нагревание 1,5–2 ч. Конец реакции определяют по прекращению отгонки из реакционной массы воды, которая собирается в ловушке.

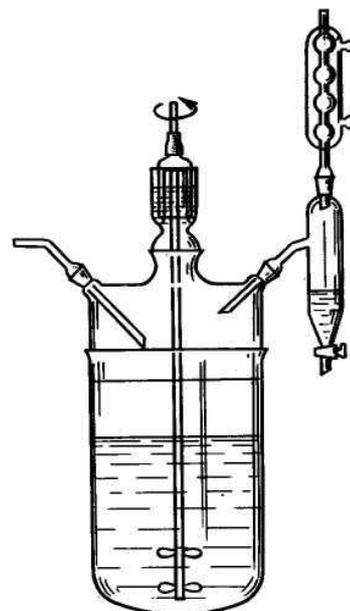


Рис. 7. Прибор для получения полиамида

Температура реакции от начала плавления соли АГ до образования полиамида все время повышается. Ее необходимо регулировать так, чтобы реакционная масса все время находилась в расплавленном состоянии. Температура реакционной массы должна быть на 5–10°C выше температуры плавления полиамида, т. е. выше 250°C.

Готовый продукт выливают на лист жести тонким слоем, где он застывает в твердую массу. Для предохранения расплава от окисления рекомендуется выливать его на сухой лед, после испарения которого полиамид измельчают, взвешивают и растворяют в необходимом количестве диметилформаида для получения 60%-ного раствора.

Задание: 1) написать реакцию получения полиамида 6,6, лежащую в основе данной методики; 2) определить кислотное (лаб.

работа № 1) и аминное число продукта; 3) определить температуру плавления полиамида б,б.

Определение аминного числа

Берут две точные навески (0,5–1,0 г) полиамида в конические колбы с притертыми пробками и заливают точно отмеренным количеством (25 см³) 0,1 н. спиртового раствора HCl. Одновременно ставят контрольный опыт без навески.

Через 3 ч пробы отфильтровывают, отбирают 10 см³ фильтрата и определяют в нем избыток кислоты путем обратного титрования 0,1 н. спиртовым раствором KOH в присутствии метилового оранжевого.

Аминное число рассчитывают по формуле

$$\text{Ам. ч.} = (a K_1 - b K_2) 2,5 \cdot 1000 / g,$$

где a – объем 0,1 н. раствора HCl, израсходованный в контрольном опыте, см³; K_1 – поправка к титру 0,1 н. раствора HCl; b – объем 0,1 н. раствора KOH, израсходованный на обратное титрование, см³; K_2 – поправка к титру 0,1 н. раствора KOH; g – навеска полимера, г.

Определение температуры плавления полимеров визуальным методом

Сущность метода заключается в измерении температуры, при которой визуально наблюдается момент перехода образца, помещенного в прозрачный капилляр и обогреваемого с регулируемой скоростью, в расплавленное состояние.

Для определения температуры плавления используется прибор типа ПТП, предназначенный для определения температуры плавления веществ в диапазоне от 20 до 340°C в стеклянных капиллярных трубках при различных скоростях нагрева. На приборе для удобства наблюдения за плавлением веществ и шкалой термометра установлены оптическое приспособление с фокусировкой и два осветителя с рефлекторами.

Тонко измельченный полимер следует поместить в сухую и чистую капиллярную трубку из нейтрального стекла, запаянную с одного конца. Длина трубки 40–60 мм, внутренний диаметр 1 мм. Вещество в капиллярной трубке должно быть уплотнено. Уплотнение вещества достигается путем бросания капилляра в установленную вертикально на предметном столике стеклянную трубку диаметром 8–10 мм и высотой 70–80 мм. Слой уплотненного вещества в капиллярной трубке должен быть 2–3 мм.

После включения прибора в сеть при помощи трубки с прорезью в блок-нагреватель устанавливается термометр, к которому крепятся капилляры, задается определенная скорость нагрева. Процесс

плавления в капиллярах наблюдается при помощи оптического приспособления, а показания термометра – с помощью дополнительной лупы.

Лабораторная работа № 23 **Получение полиамида 6,10**

Цель работы: ознакомиться с методикой синтеза алифатических полиамидов на примере получения полиамида 6,10 путем поликонденсации соли СГ в расплаве.

Исходные вещества: соль СГ – 25 г; уксусная кислота ледяная – 0,05 г; сухой лед.

Приборы и оборудование: реактор диаметром 70–80 мм с пришлифованной пробкой, механическая мешалка с герметическим затвором, обратный холодильник, трубка для ввода инертного газа, ловушка Дина – Старка, термометр, баня со сплавом Вуда.

Описание работы. В реактор (рис. 7) загружают соль СГ, ледяную уксусную кислоту и нагревают смесь, постепенно повышая температуру до 200–250°C до получения расплава, пропуская непрерывно ток сухого и очищенного от кислорода азота или другого инертного газа. Очищают азот от кислорода, пропуская его через две склянки Дрекслея, причем первая наполнена 10%-ным щелочным раствором пирогаллола, а вторая – прокаленным хлоридом кальция. Температуру необходимо регулировать так, чтобы реакционная масса все время находилась в расплаве. Реакция продолжается 2–2,5 ч, оканчивается с прекращением выделения воды в ловушку.

Готовый полиамид выливают на лист жести тонким слоем, где он мгновенно застывает в твердую массу. Для предохранения расплава от окисления рекомендуется выливать его на твердый диоксид углерода (сухой лед). Охлажденный полиамид дробят на мелкие куски и анализируют.

Задание: 1) написать реакцию получения полиамида 6,10 из соли СГ; 2) определить кислотное (лаб. работа № 1) и аминное (лаб. работа № 22) числа продукта; 3) определить температуру плавления полиамида 6,6 (лаб. работа № 22).

Лабораторная работа № 24 **Получение смешанного полиамида из соли себациновой кислоты и гексаметилендиамина и ϵ -капролактама**

Цель работы: получить полиамид на основе соли СГ и ε-капролактама, определить его основные показатели.

Исходные вещества: соль СГ – 45 г; ε-капролактама – 5 г; вода дистиллированная – 30 см³; сухой лед.

Приборы и оборудование: реактор диаметром 70–80 мм с пришлифованной пробкой, механическая мешалка с герметическим затвором, обратный холодильник, трубка для ввода инертного газа, ловушка Дина – Старка, термометр, баня со сплавом Вуда.

Описание работы. Соль СГ и ε-капролактама загружают в реактор (рис. 7), добавляют воду и нагревают при работающей мешалке в течение 3 ч, постепенно повышая температуру до 250°C. Нагревают при этой температуре в течение 1 ч, затем выгружают массу небольшими порциями на лист жести или сухой лед. Полученный полиамид измельчают и анализируют.

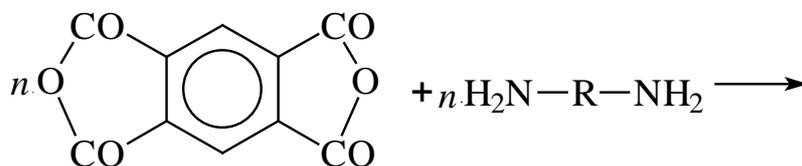
Задание: 1) написать реакцию получения смешанного полиамида; 2) определить кислотное (лаб. работа № 1) и аминное (лаб. работа № 22) числа продукта; 3) определить температуру плавления полиамида (лаб. работа № 22).

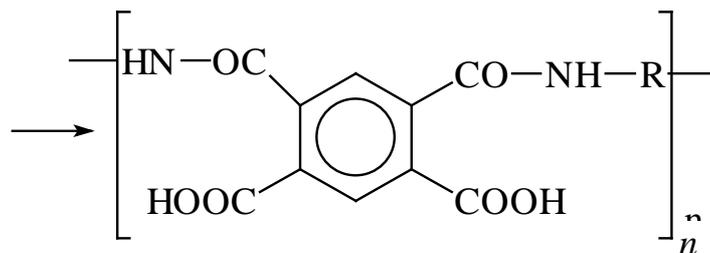
Глава 6. ПОЛИИМИДНЫЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ

Полиимиды обладают высокой термической стабильностью. Их получают поликонденсацией диангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами.

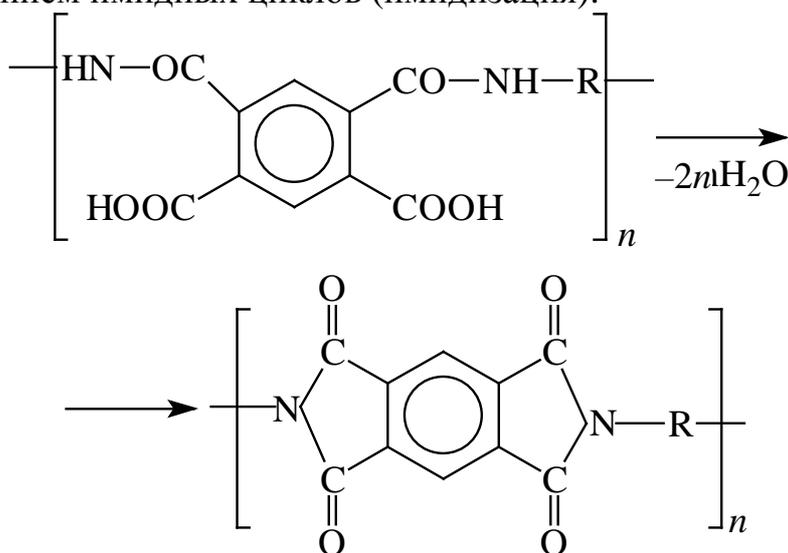
Процесс проходит в две стадии.

1. Ацилирование диамина диангидридом тетракарбоновой кислоты с образованием полиамидокислоты:





2. Внутримолекулярная циклодегидратация полиамидокислоты с образованием имидных циклов (имидизация):



Полиимиды не растворяются в органических растворителях, даже в таких сильнополярных, как диметилформаид и диметилсульфоксид. Поэтому в качестве лаков используют не собственно полиимиды, а полиамидокислоты (в виде растворов). Получение же полиимида происходит в процессе пленкообразования на подложке. Его проводят при высокой температуре. Полиимидные покрытия обладают высокой термической стабильностью (при нагревании их до 400°C практически не наблюдается потерь массы) и могут в течение очень длительного времени эксплуатироваться при температурах выше 200°C.

Высокая стойкость полиимидных пленкообразующих к воздействию различного рода излучений (γ -излучений, нейтронов, электронов и т. д.) обуславливает их незаменимость при изготовлении изделий микроэлектроники, используемых в различных отраслях новой техники, авиа- и космических устройствах. Полиимидные покрытия применяются также в качестве электроизоляционных материалов (пазовая изоляция электродвигателей, обмоточная изоляция, гибкие проводники тока и т. д.). Полиимиды стойки к органическим растворителям, минеральным маслам и другим средам, но они легко разлагаются при действии растворов щелочей. Другим существенным

недостатком полиимидов является сравнительно низкая адгезия покрытий на их основе.

Лабораторная работа № 25 Получение полипиромеллитамидокислоты в растворе с превращением в полиимид

Цель работы: ознакомиться с методикой синтеза форполимеров для полиимидов и превращения их в полиимиды.

Исходные вещества: 4,4'-диаминодифенилоксид – 10 г; пиромеллитовый диангидрид – 11 г; диметилформаид – 100 см³.

Приборы и оборудование: четырехгорлая колба вместимостью 500 см³, механическая мешалка с герметическим затвором, обратный холодильник, термометр, трубка для подачи азота, стеклянная воронка, баня с охлаждающей смесью (сухой лед + ацетон), стеклянная пластинка, стальная пластинка.

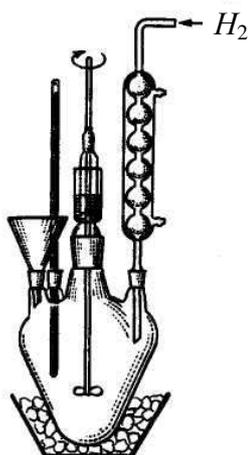


Рис. 8. Прибор для получения полиимидов

Описание работы. В колбе прибора (рис. 8) растворяют 4,4'-диаминодифенилоксид в 75 см³ высушенного и перегнанного диметилформаида.

Пиромеллитовый диангидрид вводят порциями при перемешивании в токе азота, поддерживая температуру 15°C.

После начальной экзотерической реакции температуру постепенно, в течение 1–2 ч, поднимают до 50–100°C. Образуется вязкий раствор, его разбавляют 25 см³ диметилформаида для получения пленки поливом из раствора. Из части реакционной массы отливают на стекле пленку, которую сушат 15 мин при 120°C в токе азота, затем снимают, помещают на стальную пластинку и сушат еще 15 мин при 120°C в токе азота, после чего нагревают в вакууме при 300°C в течение 30 мин. Эта последняя стадия и является превращением в полиимид.

В тех же условиях можно получить полиимид на основе бис(4-амино-фенил)пропана. Навеска последнего должна быть равна 11,3 г.

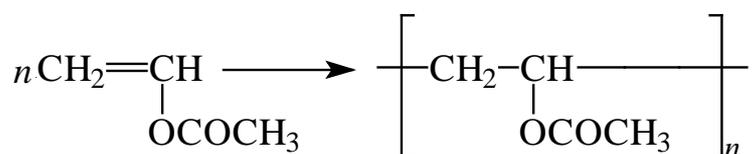
Задание: 1) написать реакцию получения полипиромеллитамидокислоты и превращения ее в полиимид; 2) определить условную

вязкость полипиромеллитамидокислоты (лаб. работа № 3); 3)
определить цвет лака по йодометрической шкале (лаб. работа № 5).

РАЗДЕЛ 2. ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО ТИПА

Глава 7. ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Поливинилацетат образуется в результате полимеризации винилацетата в эмульсии, суспензии, растворе метилового или этилового спирта, ацетона, метилацетата или других растворителей в присутствии инициаторов (пероксид бензоила, динитрил азобисизомаасляной кислоты или др.):



На основе поливинилацетата выпускаются лаки, грунтовки и краски по дереву.

Покрyтия светостойки и обладают удовлетвори-тельной адгезией.

Наибольшее промышленное применение имеет процесс эмульсионной полимеризации винилацетата в водном растворе поливинилового спирта с пероксидными или гидропероксидными инициаторами (пероксид водорода, персульфат калия или аммония). Этим способом получают поливинилацетатные дисперсии (ПВАД), концентрация полимера 50–55%, размер частиц 0,1–3,0 мкм (в зависимости от назначения), содержание пластификатора дибутилфталата 7–15%.

Дисперсии поливинилацетата и сополимеров винилацетата являются наиболее широко применяемыми пленкообразующими

системами воднодисперсионных красок. На основе ПВАД выпускаются строительные краски для внутренних работ, а на основе сополимеров винилацетата – и для наружных (фасадные краски). При модификации водоразбавляемыми олигомерами получают термоотверждаемые композиции на основе ПВАД, предназначенные для окраски древесины и получения защитно-декоративных покрытий по металлическим поверхностям. ПВАД, пластифицированную дибутилфталатом, используют для проклейки и грунтования древесины и других волокнистых материалов.

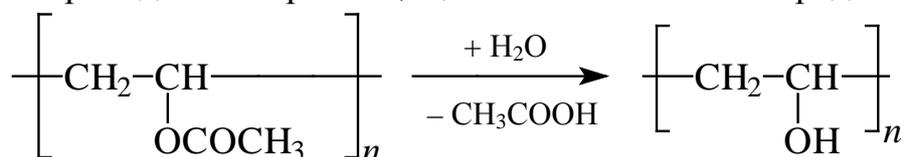
Недостатки покрытий: невысокая температура размягчения, заметная гидрофильность, слабая стойкость к щелочам.

Выпускается и частично омыленный поливинилацетат – сольвар:



Сольвары содержат ацетатные и гидроксильные группы в различных соотношениях, благодаря этому они растворяются в воде и, следовательно, могут быть использованы в качестве пленкообразователей водорастворимых красок, водных клеев, а также загустителей и стабилизаторов различных коллоидных систем.

Поливиниловый спирт (ПВС) получают гидролизом поливинилацетата до содержания ацетатных групп менее 0,5%. Гидролиз проводят в спиртовой, щелочной или кислой среде.



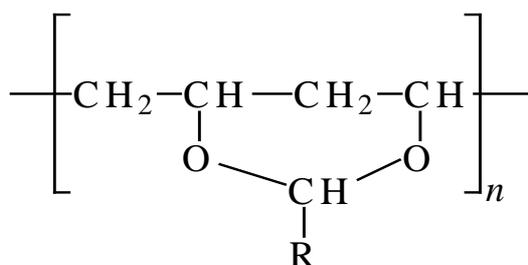
Поливиниловый спирт – кристаллизующийся полимер. Он растворяется в воде (выше 70°C), но не растворяется в одноатомных низкомолекулярных спиртах.

При 140°C он размягчается, но не плавится; при 160°C и выше темнеет и дегидратирует.

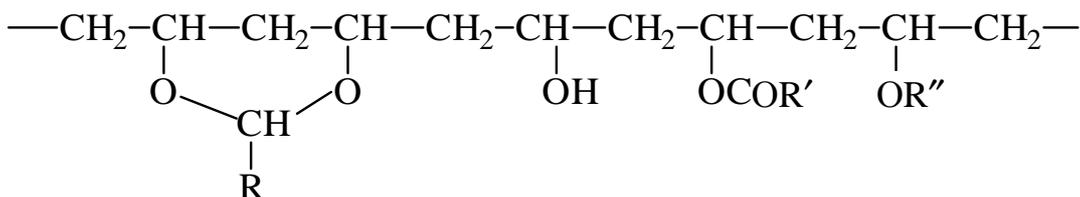
Применяется как загуститель и стабилизатор воднодисперсионных красок и как пленкообразователь в водорастворимых красках. Так как ПВС – порошкообразное вещество, его можно использовать в качестве пленкообразователя сухих красок, разбавляемых водой непосредственно перед окраской. Для перевода водорастворимого ПВС (в покрытиях) в нерастворимое состояние в композицию водной краски добавляется окислитель. Он вызывает окислительную деструкцию

ПВС с образованием альдегидных и карбоксильных концевых групп. В присутствии кислоты при высыхании покрытия формируются межмолекулярные ацетальные и сложноэфирные группы. Другой путь перевода ПВС в нерастворимое состояние – это отверждение его моно- и диальдегидами в кислой среде с образованием пространственных ацеталей.

Поливинилацетали образуются при взаимодействии поливинилового спирта с альдегидами:



В их макромолекулах присутствуют ацетальные и непрореагировавшие гидроксильные группы. Наиболее распространенные способы их модификации – этерификация и оксиалкилирование, при этом могут быть получены полимеры, содержащие различные боковые группы:



где R, R' и R'' – алкильные радикалы C₁–C₄.

При обработке поливинилацеталей фенолоформальдегидами, диизоцианатами и двухосновными кислотами образуется пространственный полимер. Линейные поливинилацетали хорошо растворяются в спиртах, кетонах, эфирах и др., обладают высокой адгезией к субстратам, прозрачностью, свето- и щелочестойкостью. Наибольшее практическое значение имеют три поливинилацетала.

Поливинилформаль имеет степень ацеталирования 75–85%. Отличается от других поливинилацеталей повышенной термо- и износостойкостью. Применяется для изготовления электроизоляционных лаков, проводов и кабелей. На его основе получают лак «метальвин» – это смесь поливинилформалья с резольным олигомером, растворитель – трикрезол. Лак «метальвин» образует необратимые покрытия с хорошими электроизоляционными

и защитными свойствами: сушка таких покрытий идет при 400°C и отличается повышенной вредностью.

Поливинилэтилаль используют как заменитель шеллака для изготовления лаков и политуры, а также в составах для изоляции проводов. Чаще применяют смешанный поливинилацеталь – поливинил-формальэтилаль.

Поливинилбутираль имеет степень ацеталирования 55–75%. Обладает высокой адгезией к металлам. Хорошо совмещается с феноло-, карбамидо- и меламинаформальдегидами, нитратом целлюлозы и др., достаточно термостоек. С его использованием получают эмали для термоотверждаемых бензо- и маслостойких покрытий, фосфатирующие грунтовки для грунтования черных и многих цветных металлов и сплавов. Порошковые краски на основе поливинилбутираля отличаются малокомпонентностью, простотой технологии и формируют покрытия с хорошими свойствами.

Лабораторная работа № 26

Получение поливинилацетатной эмульсии

Цель работы: ознакомиться с технологией получения поливинилацетатной эмульсии в присутствии окислительно-восстановительной системы и исследовать свойства полученного поливинилацетата.

Исходные вещества: винилацетат – 50 г (53,4 см³); поливиниловый спирт – 3,3 г; уксусная кислота – 0,63 г (0,6 см³); пероксид водорода – 0,8 г (0,54 см³); сульфат железа – 0,0058 г (2–3 капли насыщенного раствора); вода дистиллированная – 50,5 см³; аммиачная вода (25%-ный раствор).

Приборы и оборудование: четырехгорлая колба вместимостью 500 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, капельная воронка, термометр, водяная баня.

Описание работы. В четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой с герметичным затвором, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром (рис. 9), растворяют в дистиллированной воде при нагревании до 70°C и перемешивании предварительно растертый в порошок поливиниловый спирт. После полного растворения поливинилового спирта в колбу вводят сначала уксусную кислоту, затем добавляют 2–3

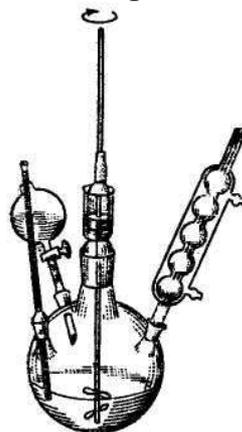


Рис. 9. Прибор для проведения реакции с перемешиванием и капельной воронкой для введения реагентов

капли насыщенного водного раствора сульфата железа, смесь хорошо перемешивают и при работающей мешалке добавляют указанное количество пероксида водорода.

После введения пероксида водорода из капельной воронки при работающей мешалке добавляют винилацетат. Температуру во время полимеризации поддерживают 58–60°C. Реакция продолжается 4–5 ч.

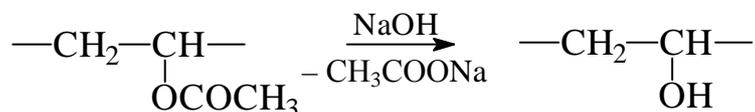
По окончании процесса полимеризации содержимое колбы охлаждают до 30°C, после чего полученный продукт нейтрализуют аммиачной водой. Аммиачная вода вводится до тех пор, пока рН смеси не станет равным 4,0–5,5. Нейтрализацию ведут при тщательном перемешивании. По внешнему виду полученный продукт представляет собой сметанообразную массу белого цвета.

Примечание. Винилацетат представляет собой легковоспламеняющуюся жидкость с температурой вспышки (в открытом сосуде) –5°C. Поэтому при работе с ним рекомендуется соблюдать необходимые меры противопожарной безопасности. Все работы с винилацетатом проводят вдали от источников открытого огня.

Задание: 1) описать механизм полимеризации винилацетата в присутствии окислительно-восстановительной системы; 2) определить содержание ацетатных групп в синтезированном пленкообразователе.

Определение содержания ацетатных групп

Метод основан на щелочном омылении ацетатных групп в пленкообразующем веществе



с последующим титрованием избытка щелочи соляной кислотой.

В круглодонную колбу помещают 0,3–2 г (в зависимости от содержания ацетатных групп) поливинилацетата, взвешенного с точностью до 0,0002 г и приливают из бюретки 50 см³ 0,5 н. раствора гидроксида натрия. К колбе присоединяют холодильник, закрытый сверху пробкой с хлоркальциевой трубкой, и нагревают на кипящей водяной или песчаной бане в течение 2 ч. После охлаждения содержимое колбы титруют в присутствии фенолфталеина 0,5 н. раствором соляной кислоты до исчезновения розовой окраски. Параллельно проводят контрольный опыт.

Содержание ацетатных групп X (%) определяют по формуле

$$X = (b - a) K 0,0295 \cdot 100 / g,$$

где b – количество 0,5 н. раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, см³; a – количество 0,5 н. раствора HCl, израсходованного на титрование анализируемой пробы, см³; K – поправка к титру 0,5 н. раствора HCl; 0,0295 – количество ацетатных групп, соответствующее 1 см³ 0,5 н. раствора HCl, г; g – навеска пленкообразующего вещества, г.

Лабораторная работа № 27

Получение поливинилового спирта щелочным методом

Цель работы: синтезировать поливиниловый спирт путем омыления поливинилацетата щелочью и исследовать его свойства.

Исходные вещества: поливинилацетат – 30 г; гидроксид натрия – 31,5 г; этанол (для приготовления раствора щелочи) – 190 г; этанол (для растворения полимера) – 90 г.

Приборы и оборудование: четырехгорлая колба вместимостью 500 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, капельная воронка, термометр, водяная баня, воронка Бюхнера, термошкаф.

Описание работы. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой с глицириновым затвором, обратным холодильником и капельной воронкой (рис. 9), помещают поливинилацетат с этанолом и растворяют, перемешивая при 60–70°C. Полученный раствор охлаждают до 30–35°C и постепенно при интенсивном перемешивании добавляют заранее приготовленный спиртовой раствор гидроксида натрия. Для приготовления необходимого раствора в 190 г этанола растворяют 31,5 г NaOH. По мере омыления поливинилацетата образующийся сополимер осаждается из раствора в виде геля. Продолжительность реакции 2–3 ч. Гелеобразный продукт разрушают интенсивным перемешиванием и добавлением 30 см³ холодного этанола, в результате чего образуется порошкообразный продукт. После этого смесь нагревают до кипения и реакцию омыления продолжают при кипении в течение 20–30 мин.

Полученный полимер отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз небольшими порциями ацетона или этанола до нейтральной реакции, отфильтровывают, сушат при 50–60°C и определяют выход готового продукта. Содержание ацетатных групп в поливиниловом спирте должно быть не более 3,9%.

Задание: 1) написать реакцию получения поливинилового спирта; 2) определить содержание ацетатных групп в полученном

полимере (лаб. работа № 26); 3) определить выход поливинилового спирта.

Лабораторная работа № 28 **Получение поливинилформаля**

Цель работы: получить поливинилформаль ацеталированием поливинилового спирта формальдегидом в спиртовом растворе и определить его состав.

Исходные вещества: поливиниловый спирт – 10 г; этанол – 45 г; серная кислота (плотность 1,84 г/см³) – 0,15 г; 37%-ный раствор формалина – его содержание должно соответствовать содержанию 4,1 г формальдегида.

Приборы и оборудование: трехгорлая колба вместимостью 250 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, термометр, водяная баня, воронка Бюхнера, чашка Петри, термошкаф.

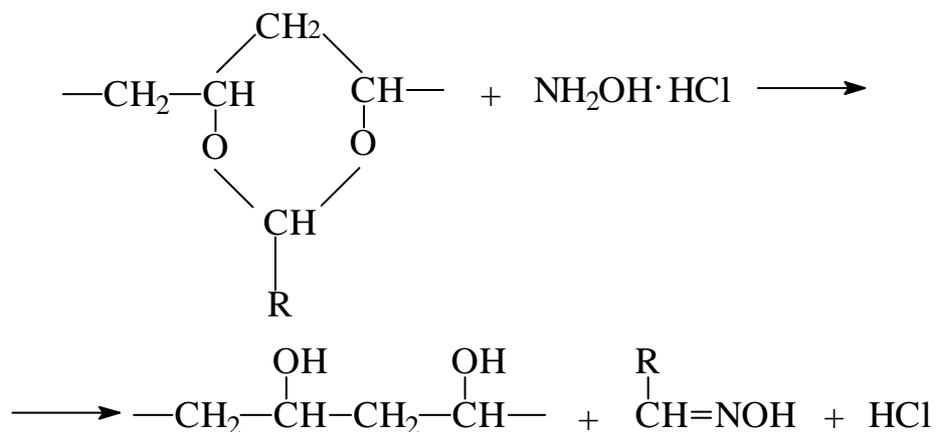
Описание работы. В реакционную колбу помещают этанол, 37%-ный раствор формалина, серную кислоту и при перемешивании добавляют поливиниловый спирт. Суспензию перемешивают в течение нескольких минут, после чего постепенно нагревают на водяной бане до 70–75°C и при этой температуре проводят ацеталирование до образования прозрачного раствора. После охлаждения полученный поливинилформаль с содержанием ацетальных групп 68–72% мас. осаждают при перемешивании в большой объем воды и тщательно промывают до нейтральной реакции промывных вод, отфильтровывают и высушивают при 40°C. Определяют выход поливинилформаля по отношению к взятому поливиниловому спирту.

Задание: 1) написать реакцию получения поливинилформаля; 2) определить кислотное число поливинилформаля (лаб. работа № 1); 3) определить содержание ацетальных групп в синтезированном сополимере; 4) определить растворимость полученного полимера в воде, ацетоне, этаноле и четыреххлористом углероде.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЦЕТАЛЬНЫХ ГРУПП

Метод основан на взаимодействии солянокислого гидроксил-амин и ацеталей с последующим титрованием выделяющейся соляной кислоты щелочью. По количеству

расходуемой щелочи рассчитывают содержание ацетальных групп или винилацетальных звеньев:



Навеску (1,5–2 г) поливинилацетата, взвешенного с точностью до 0,0002 г, помещают в круглодонную колбу, приливают 50 см³ этанола и нагревают на водяной бане с обратным холодильником до растворения или сильного набухания полимера. Если исследуемое пленкообразующее вещество не растворяется в спирте, то в качестве растворителя применяют водно-спиртовую смесь. Оптимальное соотношение спирта и воды подбирают опытным путем. Затем добавляют 25 см³ 1 н. раствора (спиртового или водного) солянокислого гидроксиламина и смесь нагревают с обратным холодильником при легком кипении 1–1,5 ч. Для растворения осадка поливинилового спирта в колбу через верх холодильника наливают около 100 см³ воды. Содержимое колбы перемешивают и снова нагревают до растворения поливинилового спирта (10–15 мин). Раствор охлаждают и титруют 0,5 н. раствором гидроксида натрия в присутствии 4–5 капель бромфенолового синего до перехода желтой окраски в серую. Параллельно проводят контрольный опыт.

Содержание ацетальных групп $[-\text{O}-\text{CHR}-\text{O}-]$ X (%) определяют по формуле

$$X = (a - b) K A 100 / g,$$

где a – количество 0,5 н. раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование анализируемой пробы, см³; b – количество 0,5 н. раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование контрольной пробы, см³; K – поправочный коэффициент 0,5 н. раствора NaOH; A – количество ацетальных групп, соответствующее 1 см³ 0,5 н. раствора

NaOH, г, $A = 0,5 M / 1000 g$, здесь M – молекулярная масса ацетальной группы $[-O-CHR-O-]$; g – навеска пленкообразующего вещества, г.

Лабораторная работа № 29

Получение поливинилбутирального лака

Цель работы: получить поливинилбутираль в растворе и исследовать основные характеристики лака.

Исходные вещества: поливиниловый спирт – 5 г; бензол – 30 г; масляный альдегид – 12 г; серная кислота (плотность $1,84 \text{ г/см}^3$) – 0,1 г.

Приборы и оборудование: четырехгорлая колба вместимостью 500 см^3 , механическая мешалка, обратный холодильник, капельная воронка, термометр, баня со льдом, водяная баня.

Описание работы. В четырехгорлую колбу прибора (рис. 9) загружают бензол и серную кислоту. Смесь охлаждают в бане со льдом до $3-5^\circ\text{C}$, включают мешалку и вводят частями поливиниловый спирт. После перемешивания в течение нескольких минут из капельной воронки добавляют масляный альдегид. Введя весь альдегид, суспензию продолжают перемешивать при охлаждении еще 30 мин, после чего баню со льдом отнимают и дают смеси нагреться за счет тепла окружающего воздуха. Когда температура достигнет комнатной, пускают воду в холодильник и медленно нагревают колбу на водяной бане до $70-75^\circ\text{C}$. При этой температуре реакцию продолжают 3–4 ч до образования прозрачного лака на основе поливинилбутирала с содержанием бутиральных групп 65–78% мас. Полученный поливинилбутиральный лак охлаждают и анализируют.

Задания: 1) написать реакцию, лежащую в основе получения поливинилбутирала; 2) определить условную вязкость поливинилбутирального

лака (лаб. работа № 3); 3) определить кислотное число (лаб. работа № 1), а затем содержание бутиральных групп в полученном продукте.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БУТИРАЛЬНЫХ ГРУПП

Две точные навески по 1,5–2 г высушенного до постоянной массы поливинилбутираля помещают в конические колбы емкостью 250 см³, снабженные пришлифованными обратными холодильниками, приливают в них по 50 см³ этанола и нагревают до полного растворения вещества. Затем в каждую колбу добавляют из бюретки по 25 см³ 7%-ного спиртового раствора солянокислого гидроксиламина NH₂OH · HCl и кипятят 2,5 ч. Прибавив в колбы по 50 см³ дистиллированной воды, выделившийся осадок поливинилового спирта растворяют при нагревании и перемешивании смеси в течение нескольких минут. Охлажденный до комнатной температуры прозрачный раствор титруют 0,5 н. гидроксидом натрия, применяя в качестве индикатора метиловый оранжевый или бромфеноловый синий. Одновременно ставят холостой опыт.

Содержание бутиральных групп X (%) рассчитывают по формуле

$$X = (a - b - d) K 0,044 \cdot 100 / g,$$

где a – количество 0,5 н. NaOH, израсходованное на титрование пробы с навеской, см³; b – количество 0,5 н. NaOH, израсходованное на титрование контрольной пробы, см³; d – поправка на кислотность поливинилбутираля, равная $g \cdot \text{К. ч.} / 28$ (К. ч. – кислотное число поливинилбутираля); K – поправка на 0,5 н. раствор NaOH; g – навеска поливинилбутираля, г; 0,044 – коэффициент пересчета на бутиральную группу C₄H₈O₂, соответствующий 1 см³ 0,5 н. NaOH, г.

Глава 8. ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Полиакрилаты – полимеры и сополимеры акриловой и метакриловой кислот и их производных.

В качестве пленкообразующих используют сополимеры акриловых мономеров с различными непредельными соединениями:

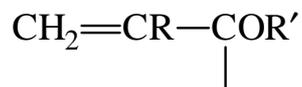
акриловая кислота



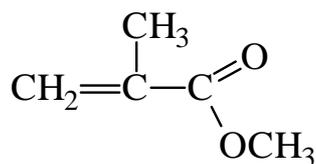
метакриловая кислота



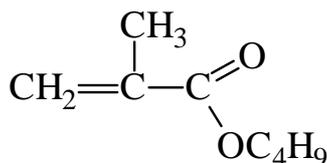
и их производные общей формулы



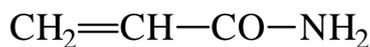
в том числе эфиры, амиды, нитрилы, например:
метилметакрилат



бутилметакрилат



акриламид

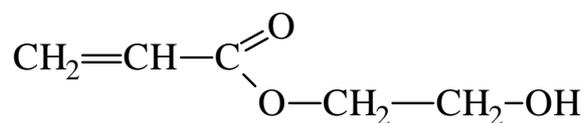


акрилонитрил

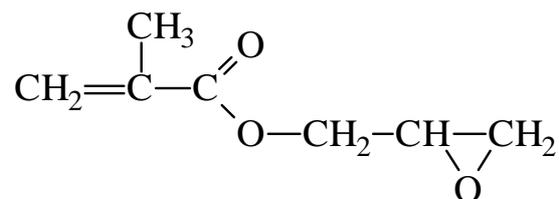


Применяют также эфиры метакриловой (акриловой) кислоты, в алкильном заместителе R' которых имеются функциональные группы (гидроксильные, эпоксидные): моноакриловые эфиры гликолей, глицидиловые эфиры акриловых кислот, например:

гидроксиэтилакрилат

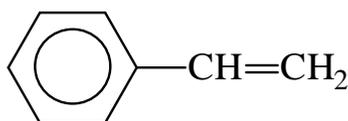


глицидилметакрилат

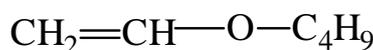


Из мономеров других типов при синтезе полиакрилатов чаще используют:

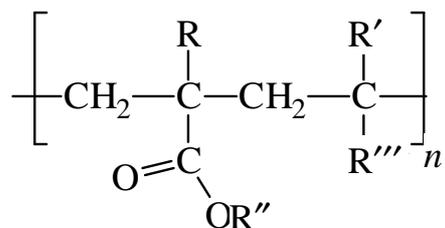
стирол



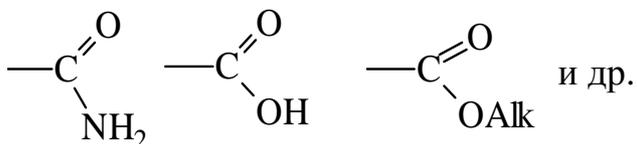
винил-*n*-бутиловый эфир



Схематически полиакриловый сополимер можно представить следующей формулой:



где R, R' – H или Alk; R'' – Alk; R''' – Ar,



Звенья производных акриловой кислоты в составе сополимера придают пленке эластичность, причем этот эффект усиливается с увеличением длины алкильного радикала.

Производные метакриловой кислоты придают сополимеру твердость и жесткость. По мере увеличения длины R от C₁ до C₁₄ и его разветвленности алкилакрилат превращается в пластифицирующий сомономер.

Неакриловые компоненты также изменяют в широких пределах свойства пленкообразователя. Так, стирол придает ему жесткость, винилбутиловый эфир – эластичность. Подбором компонентов и регулированием их соотношения можно получать сополимеры, удовлетворяющие различным требованиям.

Полиакрилаты, используемые в качестве пленкообразующих, принято делить на две группы – термопластичные и термореактивные.

Термопластичные полиакрилаты – продукты сополимеризации мономеров, не содержащих иных функциональных групп, кроме двойных связей. Это сополимеры метилметакрилата с метил- и бутилакрилатом, бутилметакрилатом и др. Формирование покрытий на основе термопластичных полиакрилатов не сопровождается химическими превращениями и быстро протекает при комнатной температуре, но полученные лаковые покрытия при повышенной температуре размягчаются.

Термореактивные полиакрилаты получают сополимеризацией двух или более сомономеров, по крайней мере один из которых, помимо двойной связи, имеет какую-либо функциональную группу. Отверждение таких материалов происходит в результате химических превращений, в которых участвует эта функциональная группа, например при введении отвердителей.

По типу таких функциональных групп термореактивные полиакрилаты подразделяются на классы:

- 1) с N-метилольными группами;
- 2) с эпоксидными группами;
- 3) с гидроксильными группами;
- 4) с карбоксильными группами.

На основе полиакрилатов получают различные лакокрасочные материалы:

- растворы в органических растворителях (лаки);
- неводные дисперсии;
- водные дисперсии;
- водорастворимые системы;
- порошковые материалы.

В качестве пленкообразующего при изготовлении лаков применяют как термопластичные, так и термореактивные полиакрилаты. Растворители: сложные эфиры, кетоны, ароматические углеводороды. Полиакрилаты для лаков получают полимеризацией мономеров в суспензии или в растворителе. Растворы непосредственно используют в виде лаков.

Лабораторная работа № 30

Получение лака на основе полиметилметакрилата

Цель работы: синтезировать полиметилметакрилат в растворе и исследовать его свойства.

Исходные вещества: метилметакрилат – 50 г; бензол – 50 г; пероксид бензоила – 0,25 г.

Приборы и оборудование: трехгорлая колба вместимостью 250 см³, мешалка, обратный холодильник, термометр, водяная баня, вискозиметр ВЗ-4, секундомер, рефрактометр.

Описание работы. В трехгорлую колбу прибора (рис. 3) помещают метилметакрилат, в котором предварительно растворен пероксид бензоила, а затем вводят бензол. Включают мешалку, пускают воду в обратный холодильник и нагревают колбу на водяной бане 7–8 ч при 75–80°С до получения сиропообразного продукта.

Течение реакции контролируют по изменению вязкости и показателя преломления раствора. В начале реакции их определяют через каждые 30 мин, затем через каждый час. К концу реакции полимеризации показатель преломления не должен изменяться в течение часа. По полученным данным составляют таблицу и строят график зависимости измеряемых показателей от продолжительности полимеризации.

Полученный лак охлаждают и определяют его условную вязкость.

Задание – построить график зависимости вязкости и показателя преломления от продолжительности полимеризации.

Лабораторная работа № 31

Получение акрилового сополимера эмульсионным способом

Цель работы: синтезировать сополимер метилметакрилата со стиролом в эмульсии и определить его эфирное число.

Исходные вещества: метилметакрилат – 15 г; стирол – 15 г; персульфат аммония – 0,5 г; вода дистиллированная – 100 см³; серная кислота (плотность 1,84 г/см³).

Приборы и оборудование: трехгорлая колба вместимостью 250 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, термометр, водяная баня, воронка Бюхнера, термошкаф.

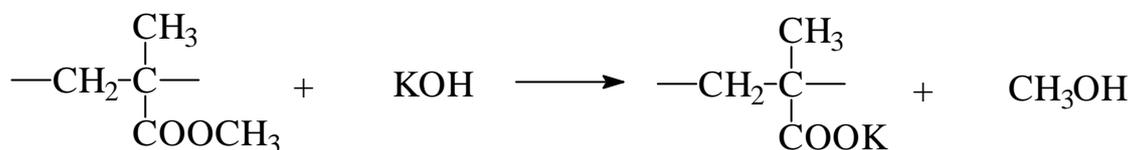
Описание работы. В трехгорлую колбу прибора (рис. 3) вносят растворенный в воде персульфат аммония, метилметакрилат и стирол, включают мешалку, пускают воду в холодильник. Нагревают смесь на

водяной бане до 80°C. Через некоторое время содержимое колбы эмульгируется, приобретая молочно-белый цвет. После 4–5 ч нагревания в колбу добавляют 10–15 см³ концентрированной соляной кислоты и продолжают нагревание при перемешивании до полной коагуляции сополимера. Полученный порошкообразный продукт фильтруют на воронке Бюхнера, несколько раз промывают водой до нейтральной реакции промывных вод, высушивают при 40–50°C и взвешивают.

Задание: 1) определить выход готового продукта; 2) установить эфирное число акрилового сополимера.

Определение эфирного числа

Омыление пленкообразующего вещества, содержащего эфирную группу в боковой цепи, происходит с образованием соли полимерной кислоты и спирта:



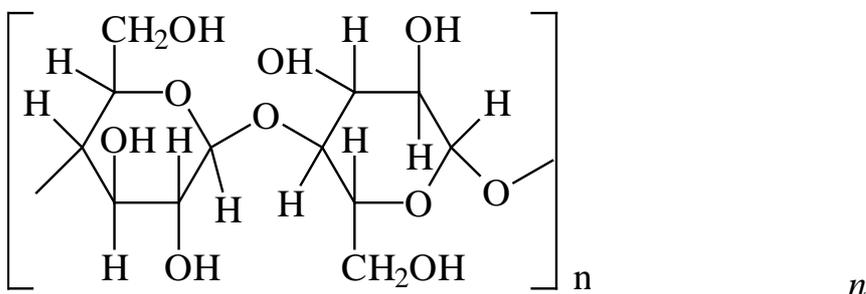
В две конические колбы вместимостью 100 см³ помещают 0,2–0,5 г исследуемого пленкообразующего вещества и добавляют по 12 см³ 0,5 н. спиртового раствора KOH. В третью колбу наливают такое же количество спирта без испытуемого вещества (контрольный опыт). К колбам присоединяют обратные холодильники и нагревают на водяной бане в течение трех часов. По истечении указанного времени содержимое колб, не охлаждая, титруют 0,5 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина до исчезновения розовой окраски. Эфирное число вычисляют по формуле

$$\text{Э. ч.} = (a - b) T 100 / g,$$

где a – количество 0,5 н. раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, см³; b – количество 0,5 н. раствора HCl, израсходованного на титрование пробы с навеской, см³; T – титр кислоты, выраженный в мг KOH; g – навеска пленкообразующего вещества.

Глава 9. ЭФИРОЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ

Целлюлоза – природный высокомолекулярный полисахарид с молекулярной массой до 200 000 и более. Содержание ее в древесине 40–60%, а в хлопковом волокне 90–95%. Звено целлюлозы $C_6H_{10}O_5$ имеет следующую структуру:



Целлюлоза не растворяется в органических растворителях, хорошо растворяются ее сложные и простые эфиры, которые и применяются в лакокрасочном производстве.

Сложные эфиры целлюлозы, например *нитраты целлюлозы*, – основа для производства бездымного пороха. Нитратцеллюлозные лакокрасочные материалы применяются для окраски изделий из металла и древесины.

Сырье – коротковолокнистый хлопок, который обрабатывают нитрующей смесью, состоящей из концентрированных серной и азотной кислот:



Теоретическое (максимальное) содержание азота в нитрате целлюлозы – 14,14%. Это соответствует полной этерификации всех трех гидроксильных групп пиранозного кольца и образованию тринитрата целлюлозы. Но при ее получении с помощью нитрующей смеси содержание азота не превышает 13,4%, что соответствует средней степени замещения 2,7.

Технические нитраты целлюлозы:

- пироксилины (12,5–13,4% N);
- пироколлодий (12,0–12,5% N);
- коллоксилины (10,7–12,0% N).

Как пленкообразователь используется лаковый коллоксилин. Его достоинство – высокий глянец, хорошие физико-механические характеристики, прозрачность и водостойкость покрытий. Недостатки – горючесть, низкая термостойкость, заметная проницаемость пленок.

Различают пять классов лакового коллоксилина. Основа классификации – вязкость 2%-ных ацетоновых растворов

коллоксилинов, измеренная на вискозиметре Энглера. Чем ниже вязкость раствора нитрата целлюлозы, тем более концентрированные лаки можно приготовить на его основе. Это позволяет наносить меньшее число слоев для достижения требуемой толщины покрытий.

Низковязкие коллоксилины легче и быстрее растворяются (к тому же – в более дешевых растворителях), но пленки из высоковязкого коллоксилина получаются более высокого качества (по прочности, гибкости, сопротивлению старению и пр.).

На основе нитрата целлюлозы изготавливают лаки, эмали, грунтовки и шпатлевки. Это системы, состоящие из раствора нитрата целлюлозы в смеси органических растворителей, пластифицирующих, модифицирующих и других добавок. Применяют и водные дисперсии нитрата целлюлозы.

Нитратцеллюлозные лаки используются для получения защитно-декоративных покрытий по металлам, древесине, тканям, пластмассам, резине, коже и другим подложкам. Чаще они содержат до 20–50% мас. алкидов, феноло- и карбамидоальдегидов, прочих пленкообразующих веществ, которые играют роль модификаторов и одновременно пластификаторов. Лаки для кожи, древесины и некоторых других подложек содержат в качестве пластификатора дибутилфталат или касторовое масло.

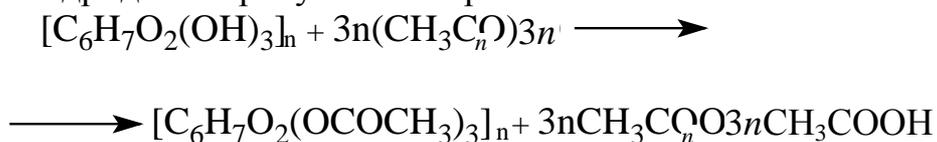
Нитратцеллюлозные лаки без модификатора называют цапонлаками. В их состав входят только нитрат целлюлозы и растворитель, иногда – краситель или низкомолекулярный пластификатор. Нитратцеллюлозные лаки образуют покрытия с высоким блеском (для получения матовых покрытий в их состав вводят скипидар или другие плохо совмещающиеся с нитратом целлюлозы добавки), обладают удовлетворительной адгезией к черным металлам (особенно к алюминию и его сплавам).

Лаки для дерева (мебель, музыкальные инструменты, карандаши и пр.) почти всегда применяются в модифицированном виде, причем модификатора вводят в 2–3 раза больше, чем нитрата целлюлозы (алкидные, карбамидо- и меламинальдегидные олигомеры). Эти лаки быстро сохнут при комнатной температуре, поддаются шлифовке и полировке. Недостаток – значительная водопроницаемость.

Производство лакокрасочных материалов на основе нитрата целлюлозы требует особого внимания к вопросам техники безопасности и обеспечения противопожарных мероприятий. Более безопасно использование суховальцевых паст, в которых

диспергированный пигмент одновременно является флегматизатором нитрата целлюлозы.

Ацетаты целлюлозы получают при этерификации ее уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты:

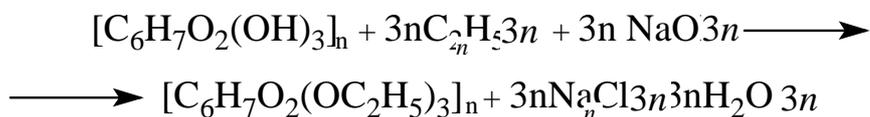


В лакокрасочной промышленности триацетат целлюлозы не применяется. Используется для специальных целей диацетат целлюлозы (содержащий до 53% ацетильных групп). Растворители – ацетон, метилэтилкетон, этилацетат и другие эфиры уксусной кислоты.

Ацетатцеллюлозные пленки уступают нитратцеллюлозным по механической прочности, но менее воспламеняемы, малогорючи, более свето- и термостойки ($T_{разм} = 210-220^\circ C$). Недостатки – гидролизуемость, пониженная водостойкость, невысокая адгезия к металлической поверхности и ограниченная совместимость со многими пленкообразователями и пластификаторами. По этой причине диацетат целлюлозы ограниченно применяется в лаках и эмалях.

Ацетобутират целлюлозы – это смешанный эфир уксусной и масляной кислот (ацетатных групп почти в 3 раза больше, чем бутиратных). Он обладает всеми преимуществами ацетата целлюлозы и одновременно лишен ее недостатков. Выбор растворителей, пластификаторов и смол для ацетобутирата целлюлозы больше, чем для ацетата. Он хорошо совмещается с алкидами, поливинилацетатом и др. Его применяют для создания специальных лаков, обладающих свето-, тепло-, водо- и атмосферостойкостью. Такие лаки используют в производстве изоляции для кабелей, подвергаемых воздействию масел и повышенных температур.

Простые эфиры целлюлозы. *Этилцеллюлоза* получается действием этилхлорида на натриевые производные целлюлозы:



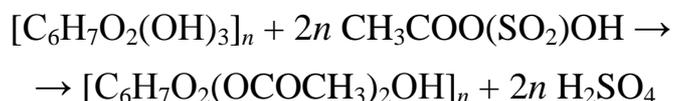
Пленки этилцеллюлозы обладают хорошей механической прочностью, химической стойкостью (в частности, к щелочам), морозо- и теплостойкостью. До появления эпоксидов это был почти

Описание работы. Получение триацетата целлюлозы по данной методике включает две стадии.

1. Образование ацетилсерной кислоты



2. Ацетилирование целлюлозы ацетилсерной кислотой



В четырехгорлую колбу прибора (рис. 8) загружают тщательно разрыхленную целлюлозу и обрабатывают ее холодной ацетилирующей смесью, состоящей из указанных количеств ледяной уксусной кислоты, уксусного ангидрида и серной кислоты. Смесью готовят в стакане и заливают в капельную воронку прибора. Температура реакционной смеси должна быть не выше 35°C в течение 3–4 ч. Реакция оканчивается образованием густой прозрачной сиропообразной жидкости, которую выливают в избыток воды в химический стакан. Выпавшую ацетилцеллюлозу тщательно отмывают водой от кислоты в стакане, затем отжимают продукт на воронке Бюхнера, сушат в термошкафу при 60°C, взвешивают и определяют его ацетатное число.

Для приготовления лака берут навеску полученного ацетата целлюлозы, помещают ее в трехгорлую колбу и заливают бутанолом в соотношении 2 : 3 (по массе), после чего перемешивают и оставляют тщательно закрытый сосуд при комнатной температуре на 2–4 ч до полного растворения. Если этого не произойдет, то подогревают смесь до 30–35°C на водяной бане, соединив колбу с обратным холодильником. Из полученного лака формируют пленку на металлической подложке методом облива и анализируют характер пленки (твердая, мягкая, хрупкая, эластичная и т. д.).

Задание: 1) написать реакции получения ацетонорастворимого ацетата целлюлозы; 2) определить выход продукта; 3) определить содержание ацетатных групп (лаб. работа № 26).

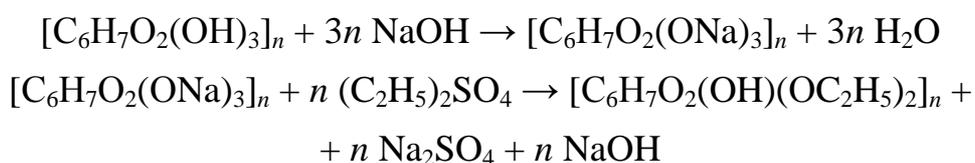
Лабораторная работа № 33 **Получение этилцеллюлозы**

Цель работы: изучить методику синтеза простых эфиров целлюлозы на примере этилцеллюлозы, исследовать свойства полученного пленкообразующего вещества.

Исходные вещества: древесная целлюлоза – 10 г; 50%-ный раствор NaOH – 30 г; бензол – 100 см³; гидроксид натрия – 9 г; диэтилсульфат – 7 г; этанол; бензол.

Приборы и оборудование: трехгорлая колба вместимостью 500 см³, механическая мешалка, обратный холодильник, ловушка Дина – Старка, термометр, водяная баня, воронка Бюхнера, термошкаф, чашка фарфоровая или стакан, вискозиметр ВЗ-4, секундомер.

Описание работы. Получение этилцеллюлозы в лабораторных условиях основано на взаимодействии щелочной целлюлозы с диэтилсульфатом:



Для активации целлюлозу пропитывают 50%-ным раствором NaOH. После выдержки в течение 1 ч активированную целлюлозу отфильтровывают и помещают в трехгорлую колбу, включают обратный холодильник, приливают туда же 20 см³ бензола и остаток воды отгоняют с бензолом.

Полученную щелочную целлюлозу помещают в трехгорлую колбу, увлажняют 3 см³ дистиллированной воды, добавляют 70 см³ бензола и при комнатной температуре вводят 9 г твердого гидроксида натрия. После этого в реакционную смесь добавляют диэтилсульфат и в течение 2–3 ч нагревают при 60–80°C. Затем бензол отгоняют, избыток диэтилсульфата отсасывают на воронке Бюхнера, продукт промывают горячей водой и высушивают в термошкафу.

Для приготовления лака берут навеску полученной этилцеллюлозы, помещают ее в трехгорлую колбу и заливают смесью этанол – бензол в соотношении 1 : 4 по массе, чтобы получился 5%-ный раствор этилцеллюлозы. Затем перемешивают и оставляют тщательно закрытый сосуд при комнатной температуре на 2–4 ч до полного растворения. Если этого не произойдет, то подогревают смесь до 30–35°C на водяной бане, соединив колбу с обратным холодильником. Из полученного лака на металлической подложке методом облива формируют пленку и анализируют ее характер.

Задание: 1) определить выход этилцеллюлозы; 2) определить условную вязкость 5%-ного раствора этилцеллюлозы в смеси этанола и бензола при соотношении 1 : 4 (лаб. работа № 3).

Глава 10. ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

10.1. Состав растительных масел

Растительные масла – это полные эфиры глицерина и жирных кислот, преимущественно ненасыщенных.

Строение растительных масел:



где R, R', R'' – углеводородная часть различных высших жирных кислот.

Содержание тех или иных кислот определяется природой масла. Кислоты, входящие в состав масел, могут быть одноосновными, нормального строения, с четным числом углеродных атомов (преимущественно C₁₈).

Из насыщенных кислот в растительных маслах наиболее часто встречаются:

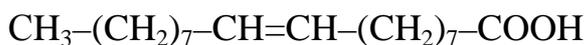
миристиновая C₁₄H₂₈O₂;

пальмитиновая C₁₆H₃₂O₂;

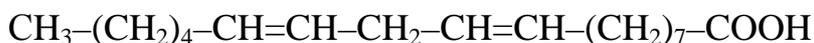
стеариновая C₁₈H₃₆O₂.

Из ненасыщенных:

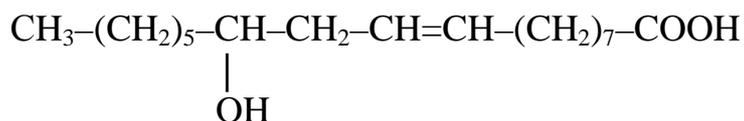
олеиновая C₁₈H₃₄O₂



линолевая C₁₈H₃₂O₂



рицинолевая C₁₈H₃₄O₃



элеостеариновая C₁₈H₃₀O₂



Кроме того, в составе растительных масел присутствуют нежировые компоненты (до 1%). Именно они определяют цвет, вкус и некоторые другие свойства масел.

Глицерофосфатиды (содержание 0,1–0,9%) – сложные эфиры глицерина, имеющие остаток фосфорной кислоты, у которой один атом водорода замещен азотистым основанием (лецитин, кефалин). Глицерофосфатиды растворяются в спиртах; они гидрофильны, и поэтому, чтобы не снижать водостойкости масляных покрытий, их удаляют из масел (при очистке).

Составляющими масел являются также ингибиторы. Они замедляют процесс окисления масел и обеспечивают их стабильность при хранении. Кроме того, в очень малых количествах содержатся красящие вещества (хлорофилл, госсипол), углеводы, воски, стерины, ферменты, эфирные масла, фосфаты и другие вещества, придающие маслам вкус, цвет и прочие специальные качества, а также свободные жирные кислоты (К. ч. масел < 3 мг КОН/г, но оно повышается при действии щелочных реагентов, света и воздуха).

Таким образом, растительные масла – это сложные смеси, в которых, кроме триглицеридов ненасыщенных жирных кислот, присутствуют, хотя и в очень малых количествах, важные в биологическом отношении разнообразные нежировые компоненты.

10.2. Классификация масел

Масла классифицируют по их склонности к образованию на воздухе пространственных полимеров.

Первая группа – масла типа тунгового. Это масло (древесное) обладает наивысшей способностью к высыханию, так как в его состав входит до 80% глицеридов элеостеариновой кислоты, имеющей три сопряженные двойные связи. Тунговое масло токсично. Плоды тунга ядовиты.

Вторая группа – масла типа льняного. Они также обладают высокой способностью к высыханию, но меньшей, чем у первой группы. Это обусловлено наличием в составе глицеридов ненасыщенных кислот – линолевой и линоленовой (до 70%). К данной группе относятся конопляное и перилловое масла. Последнее добывается из семян однолетнего растения перилла, произрастающего в Японии, на Кавказе и в других странах. Эти масла также образуют прочные, неплавкие пленки пространственного полимера.

Третья группа – масла типа макового. К ним, кроме макового, относятся подсолнечное, рыжиковое, соевое, кукурузное, т. е. в основном пищевые масла. Они медленно высыхают, образуют пленки недостаточно высокой прочности и частично растворимые в органических растворителях. В их состав входят малоненасыщенные кислоты – линолевая и олеиновая (в сумме 90–95%).

Четвертая группа – масла типа оливкового. В эту группу входят также хлопковое и рапсовое масла. Они образуют пленки с низкой прочностью и малой твердостью только после сложной обработки и отверждения в присутствии химических инициаторов. Низкая активность масла и невысокие физико-механические свойства пленок обусловлены тем, что в глицеридах масел этой группы содержится преимущественно олеиновая кислота (до 80%), а также имеется много глицеридов насыщенных кислот (до 20%).

Пятая группа – масла типа касторового. Эти масла совсем неспособны образовывать пленки за счет химического отверждения в естественных условиях. Они преимущественно используются в качестве пластифицирующих добавок. Основная составляющая масел этой группы – глицериды рицинолевой кислоты (до 85%).

Масла первой и второй групп – высыхающие, третьей группы – полувысыхающие, четвертой и пятой групп – невысыхающие.

10.3. Химические основы переработки масел

Полимеризация масел. При 250–300°C после термического разрушения природных ингибиторов происходит первый этап уплотнения масла, т. е. образование димеров и тримеров. Это возможно в результате реакции Дильса – Альдера при взаимодействии изомеризованных ацильных остатков масел с неизомеризованными остатками другой молекулы, что приводит к образованию стабильных с пониженной неопределенностью олигомерных масел, содержащих шестичленные циклы.

Возможна также димеризация масел при их термообработке по свободнорадикальному механизму. При этом за счет водорода α -метиленовой группы ацильного остатка масла, отщепляемого с помощью радикалов типа $R\cdot$ или $ROO\cdot$, образуются дегидродимеры масел. Такие дегидродимеры, в отличие от димеров, образующихся по реакции Дильса – Альдера, нециклически и обладают большей активностью вследствие конъюгации двойных связей в ацильных остатках.

Параллельно с реакциями уплотнения масел возможно развитие и реакций внутримолекулярного взаимодействия ацильных остатков, что экспериментально подтверждено на примере тунгового масла.

Благодаря полимеризации (вернее, олигомеризации) масел их молекулярная масса увеличивается с 800–900 до 1800–2000 с одновременным повышением химической активности. При этом преимущественно образуются димеры масел и небольшое количество тримеров. Продукты олигомеризации масел можно также рассматривать как сложные эфиры двух- и одноосновных непредельных кислот.

Оксидирование масел. При получении оксидированных масел процесс присоединения кислорода ведут при температуре от 90 до 150°C сравнительно неглубоко, с тем чтобы получить не пространственные продукты, а лишь разветвленные олигомеры (в среднем, ди- или тримеры глицеридов). Для ускорения оксидирования масло нагревают с принудительной продувкой воздуха через всю массу. Об окончании процесса судят по изменению вязкости, плотности и других характеристик.

Так как масла содержат ацильные радикалы, имеющие двойные связи, то при контакте с кислородом воздуха возможно одновременное развитие окислительной полимеризации и деструкции.

Процесс взаимодействия масел с кислородом воздуха развивается с образованием пероксидных и гидропероксидных соединений. Образование гидроперекисей и перекисей в маслах – это только начало их дальнейшей полимеризации по радикальному механизму.

Получающиеся радикалы могут рекомбинировать или развивать реакцию роста цепи, образуя при этом продукты более высокомолекулярные, чем исходные масла, т. е. обеспечивать их уплотнение.

Оксиполимеризованные масла более реакционноспособны по сравнению с термополимеризованными. Это связано с наличием в продуктах уплотнения кислорода и конъюгированных двойных связей.

Дегидратация масел. Полувысыхающие и особенно невысыхающие масла непосредственно не могут применяться для изготовления пленкообразователей. Но существуют приемы превращения их в высыхающие масла. Для этого используется дегидратация касторового масла, а также предварительное легкое окисление полувысыхающих масел с последующей их дегидратацией.

Эти реакции приводят к появлению у исходных масел дополнительных ненасыщенных связей.

Если дегидратацию проводить слишком долго, то получается продукт с повышенной вязкостью за счет частичной полимеризации дегидратированного масла. Степень дегидратации обычно не превышает 85–90%.

Лабораторная работа № 34 **Полимеризация масел**

Цель работы: изучить методику полимеризации масел на примере льняного, сравнить основные характеристики исходного и препарированного масел.

Исходные вещества: льняное масло – 99 г; оксид цинка – 1 г.

Приборы и оборудование: фарфоровый стакан, механическая мешалка, термометр, колбонагреватель, вискозиметр ВЗ-4, секундомер, рефрактометр.

Описание работы. Полимеризацию масел проводят при 250–300°C в присутствии сиккативов следующим образом. Льняное масло помещают в фарфоровый стакан и медленно нагревают при работающей мешалке. При 140–150°C нагревание замедляют во избежание сильного вспенивания масла. Затем добавляют необходимое количество оксида цинка, реакционную смесь нагревают до 270°C и выдерживают при данной температуре в течение 3 ч. По окончании указанного времени нагрев прекращают, отключают мешалку, охлаждают масло до комнатной температуры и анализируют.

Задание: 1) написать реакции, протекающие при полимеризации льняного масла; 2) определить условную вязкость (лаб. работа № 3), кислотное число (лаб. работа № 1), цвет (лаб. работа № 5) и показатель преломления льняного масла до и после полимеризации. Объяснить изменение указанных показателей.

Лабораторная работа № 35 **Оксидирование масел**

Цель работы: изучить методику оксидирования масел на примере льняного, сравнить основные характеристики исходного и препарированного масел.

Исходные вещества: льняное масло – 99 г; глет свинца – 1 г.

Приборы и оборудование: оксидатор, термометр, колбонагреватель, воздуходувка, вискозиметр ВЗ-4, секундомер, рефрактометр.

Описание работы. Оксидирование масел проводят кислородом воздуха при температуре от 90 до 150°C в присутствии сиккативов следующим образом. Льняное масло помещают в оксидатор, который представляет собой колбу с механической мешалкой и барботером, и быстро нагревают до 100°C. После этого к маслу добавляют глет свинца и начинают пропускать через него воздух. Реакция оксидирования экзотермична, поэтому в течение всего процесса необходимо тщательно следить за скоростью подачи воздуха (0,5 л/мин) и температурой: температура в ходе процесса должна постепенно повыситься до 150°C (но не более). По достижении вязкости масла 26–30 с по ВЗ-4 процесс прекращают: отключают подачу воздуха и обогрев, охлаждают масло до комнатной температуры и анализируют.

Задание: 1) написать реакции, протекающие при оксидировании льняного масла; 2) определить условную вязкость (лаб. работа № 3), кислотное число (лаб. работа № 1), цвет (лаб. работа № 5) и показатель преломления льняного масла до и после оксидирования. Объяснить изменение указанных показателей.

Лабораторная работа № 36 **Дегидратация касторового масла**

Цель работы: изучить процесс дегидратации касторового масла, сравнить основные характеристики исходного и дегидратированного касторового масел.

Исходные вещества: касторовое масло – 99 г; серная кислота с плотностью 1,84 г/см³ (сульфат натрия) – 1 г (2 г).

Приборы и оборудование: фарфоровый стакан, механическая мешалка, термометр, колбонагреватель, вискозиметр ВЗ-4, секундомер, рефрактометр.

Описание работы. Дегидратацию касторового масла проводят при 250–280°C в присутствии кислотного катализатора следующим образом. Обезвоженное касторовое масло помещают в фарфоровый стакан, аккуратно добавляют необходимое количество серной

кислоты или сульфата натрия. После этого включают колбонагреватель и перемешивающее устройство, реакционную смесь нагревают до 270°C и проводят процесс дегидратации примерно в течение 2–3 ч. По достижении необходимого значения показателя преломления (1,489–1,491) нагрев прекращают, отключают мешалку и охлаждают масло до комнатной температуры. Дегидратированное касторовое масло должно удовлетворять следующим требованиям:

вязкость по ВЗ-4, с

110–130

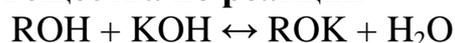
гидроксильное число, мг КОН/г, не более
17–25

кислотное число, мг КОН/г, не более
4–6

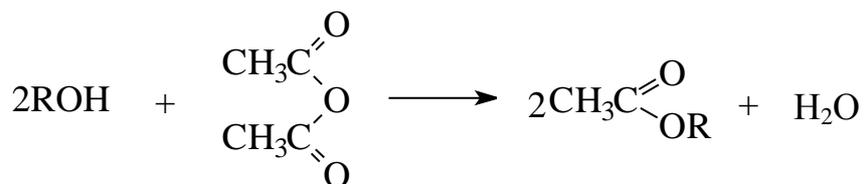
Задание: 1) написать реакцию дегидратации касторового масла; 2) определить условную вязкость (лаб. работа № 3), кислотное (лаб. работа № 1) и гидроксильное числа, цвет (лаб. работа № 5) и растворимость в этаноле (лаб. работа № 2) исходного и дегидратированного касторового масел. Объяснить изменение указанных показателей.

Определение гидроксильного числа

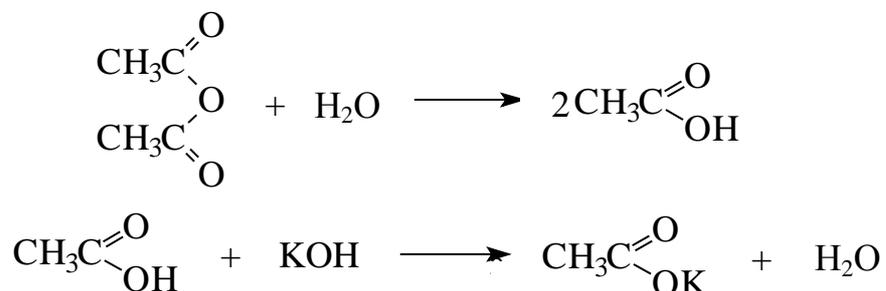
Гидроксильное число – количество миллиграммов гидроксида калия, необходимого для образования алкоголятов в 1 г анализируемого вещества по реакции



Но эта реакция не может быть использована для прямого определения гидроксильного вещества, так как является равновесной. Поэтому гидроксильное число определяют косвенным способом, то есть путем ацилирования спиртов ангидридами органических кислот в присутствии пиридина или хлороформа, которые являются активаторами реакции этерификации:



Для этерификации используют избыток ангидрида, что способствует количественному связыванию спиртов. Затем избыток ангидрида после разложения водой титруют спиртовым раствором гидроксида калия:



Раствор для ацилирования анализируемого вещества готовят из свежеперегнанных уксусного ангидрида и пиридина в объемном соотношении 1 : 3. Раствор предохраняют от попадания влаги.

В две взвешенные чистые сухие колбы объемом 100 см³ со шлифами помещают навески анализируемого вещества (0,2–0,3 г). Взвешивание проводят на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. К навескам приливают по 4–5 см³ ацилирующей смеси, к колбам присоединяют воздушные обратные холодильники и нагревают на кипящей водяной бане в течение 45 мин. После этого в каждую колбу через холодильник добавляют по 5–7 см³ дистиллированной воды и снова нагревают в течение 2 мин. Затем колбы охлаждают и добавляют по 10 см³ *n*-бутанола для создания однородной среды (если среда однородная, *n*-бутанол не добавляют). Отсоединяют холодильники, приливают в каждую колбу по 3–4 капли смешанного индикатора и титруют 0,1 н. спиртовым раствором гидроксида калия. Состав индикатора: 1 часть 0,1%-ного спиртового раствора крезол красного и 3 части 0,1%-ного спиртового раствора тимолового синего. Конец титрования определяют по переходу окраски от желтой в кислой среде до сиреневой в щелочной. Параллельно проводят титрование смеси 7 см³ дистиллированной воды, 5 см³ ацилирующей смеси и 10 см³ *n*-бутанола (холостой опыт).

На основании результатов титрования вычисляют гидроксильное число по формуле

$$\text{Г. ч.} = (b - a) 5,6 K / g,$$

где *b* – объем 0,1 н. раствора КОН, пошедший на титрование холостой пробы, см³; *a* – объем 0,1 н. раствора КОН, пошедший на титрование

анализируемого вещества, см³; 5,6 – число миллиграммов КОН в 1 см³ 0,1 н. раствора КОН; K – поправка на 0,1 н. раствор КОН; g – навеска анализируемого вещества, г.

По данной методике гидроксильное число можно определить и в присутствии свободных карбоновых кислот, если известно кислотное число анализируемого вещества. В таком случае истинное гидроксильное число исследуемого вещества будет равно разности между гидроксильным и кислотным числами.

РАЗДЕЛ 3. СИККАТИВЫ

Сиккативы – это вещества, инициирующие реакции полимеризации ненасыщенных пленкообразователей в процессе формирования из них покрытий на воздухе. Реакции окисления и полимеризации при высыхании лакокрасочных материалов идут и без катализатора, но в присутствии определенных органических соединений металлов они сильно ускоряются. Каталитическая активность зависит от способности катиона металла легко окисляться из стабильного состояния с низшей валентностью в менее устойчивое состояние с высшей валентностью. Поэтому все сиккативы многовалентны. На практике используют смесь металлических сиккативов.

В качестве сиккативов можно использовать неорганические соли, например нитрат кобальта, но до сих пор подавляющее число сиккативов – это металлические производные органических кислот (мыла), которые эмульгируются в водных системах: соли масляных кислот – линолеаты, соли кислот канифоли – резинаты, нафтеновых кислот – нафтенаты. Они и являются наиболее употребимыми.

Из исследованных свыше 40 переходных металлов примерно 10 оказались достаточно эффективными.

Кобальт – наиболее эффективен в сиккативах. Он обеспечивает эффективное высыхание с поверхности, оставляя текучим подпленочный слой, что вызывает сморщивание толстых пленок. Самостоятельно его применяют редко, например в алюминийсодержащих красках холодной сушки (когда наносят очень тонкие пленки и когда свинец приводит к потускнению алюминия) и в некоторых красках горячей сушки.

Свинец – традиционно наиболее широко используемый металл с тех пор, как было замечено, что свинцовые пигменты способствуют высыханию. Сиккатив объемного действия. Используют в сочетании с другими металлами, если только требования по токсичности и возможность образования пятен сульфидов на покрытии не исключают его применения.

Марганец – очень активен в сиккативах. Ускоряет высыхание с поверхности и в объеме. Его недостаток – цвет (темно-коричневый).

Железосодержащие сиккативы считаются устаревшими и имеют плохой цвет. Их применяли в дешевых эмалях темного цвета горячей сушки. Практически не используют в красках естественной сушки.

Цинк – используют в виде мыл или пигмента – оксида цинка, вводимых в количествах, типичных для сиккативов. Он замедляет начальную скорость высыхания с поверхности, но ускоряет объемное высыхание. Использование цинка приводит к большой твердости конечной пленки.

Кальций – малоактивен.

Церий – эффективен, но вызывает пожелтение пленки.

Ванадий – то же, что и церий.

Барий – как и кальций, используется только во вспомогательных сиккативах.

Цирконий – рекомендуют вместо свинца в сиккативах объемного действия. Удовлетворяет требования по токсичности.

Алюминий – для этих сиккативов необходимо обычно специально готовить связующие. Их достоинства – хороший цвет, хорошее ускорение высыхания в объеме, твердость пленок.

Сиккативы (25–30%-ные растворы в уайт-спирите или в масле) вводят в лакокрасочные составы (масляные или модифицированные маслами) при их производстве или перед нанесением на подложку.

Существует два способа получения сиккативов: сухой, по которому получают плавные сиккативы, и мокрый – получают осажденные сиккативы.

Сухой способ заключается в том, что окислы сиккативирующих металлов вводят либо в расплавленную канифоль, либо в нагретые нефтеновые или другие кислоты, либо прямо в нагретое растительное масло. В результате термообработки образуются соответствующие соли металлов – мыла. При получении свинцовых сиккативов применяют глет PbO или сурик Pb_3O_4 , марганцевых – пиролюзит MnO_2 , кальциевых – известь CaO и т. д.

Недостаток сухого способа – частичная деструкция органических соединений при высоких температурах, следовательно, нарушение стехиометрических соотношений и появление примесей окислов металлов, ухудшение эффективности и цвета сиккатива. Кроме того, процесс получения плавных сиккативов пожароопасен из-за трудности регулирования теплового режима и обильного пенообразования.

При **мокром способе** для получения осажденных сиккативов используют водорастворимые соли сиккативирующих металлов и масляных, нефтеновых или аблетиновых (составляющие канифоли) кислот. При смешении водных растворов таких солей происходит выделение сиккатива в виде нерастворимого в воде осадка. Среди

осажденных сиккативов наиболее распространены нафтенаты и соли-сиккативы, содержащие смеси металлов. Они могут быть получены совместной обработкой исходной кислоты смесью растворимых солей соответствующих металлов или простым смешением готовых растворов сиккативов.

Выпускаются, в основном, однометалльные сиккативы, которые представляют собой раствор, например нафтената кобальта в толуоле. Комбинируя однометалльные сиккативы, можно подбирать оптимальный состав смешанных сиккативов. Ряд зарубежных фирм выпускает отдельно нафтенаты кобальта, марганца и цинка с содержанием металла до 6–8%, а свинца до 18–24%. Это дает экономию при перевозке, а также по производительности оборудования.

При сравнении качества плавленных и осажденных сиккативов предпочтение отдается осажденным, хотя их получение более сложно.

Лабораторная работа № 37 **Получение плавленных сиккативов**

Цель работы: ознакомиться с технологией получения плавленных сиккативов и определить их растворимость в льняном масле и органических растворителях.

Исходные вещества: канифоль (льняное масло, жирные кислоты льняного масла, асидол), глет (пиролюзит, ацетат кобальта, оксид кобальта, гидроксид кобальта).

Приборы и оборудование: фарфоровый стакан, механическая мешалка, колбонагреватель, противень.

Описание работы. В фарфоровый стакан помещают канифоль или другой исходный компонент в количестве, соответствующем рецептуре (табл. 1), и медленно нагревают. Соединения металлов в измельченном виде загружают в стакан при 170–200°C небольшими порциями (во избежание сильного вспенивания). После загрузки всего количества соединений металлов температуру повышают до 230–250°C для резинатов и 280–300°C для линолеатов, выдерживают при ней до получения прозрачного раствора – плава (проба на стеклянной пластинке). При использовании в качестве сырья жирных кислот льняного масла или асидола температура процесса не должна превышать 100°C.

Готовый продукт выливают на противень, охлаждают и измельчают.

Задание: 1) определить выход сиккатива; 2) определить качественно и количественно растворимость в скипидаре, уайт-спирите и льняном масле при 130°C (лаб. работа № 2).

Таблица 1

Рецептуры плавленных сиккативов

Компоненты	Содержание, % мас., в рецептуре №								
	Линолеат			Резинат					Нафт енат
	Mn	Pb	Pb-Mn	Co	Co	Mn	Pb	Ca	Pb
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Жирные кислоты льняного масла	–	83,0	–	–	–	–	–	–	–
Льняное масло	91,0	–	79,0	–	–	–	–	–	–
Канифоль	–	–	–	94,0	92,0	91,0	60,0	93,0	–
Асидол	–	–	–	–	–	–	–	–	83,5
Пиролюзит (MnO ₂)	9,0	–	7,5	–	–	9,0	–	–	–
Глет (PbO)	–	17,0	13,5	–	–	–	40,0	–	16,5
Ацетат кобальта	–	–	–	–	8,0	–	–	–	–
Оксид кобальта	–	–	–	6,0	–	–	–	–	–
Гидроксид кобальта	–	–	–	–	–	–	–	7,0	–

Лабораторная работа № 38

Получение осажденных сиккативов

Цель работы: ознакомиться с технологией получения осажденных сиккативов и определить их растворимость в льняном масле и органических растворителях.

Исходные вещества: канифоль (льняное масло, асидол), гидроксид натрия (карбонат натрия), ацетат свинца (сульфат марганца, хлорид марганца), уайт-спирит, вода дистиллированная.

Приборы и оборудование: фарфоровый стакан, механическая мешалка, водяная баня, воронка Бюхнера, фарфоровая чашка, термошкаф, делительная воронка.

Описание работы

Рецептуры 1–5

В фарфоровый стакан помещают канифоль или другой исходный компонент в количестве, соответствующем рецептуре (табл. 2), нагревают до 100°C, включают мешалку и добавляют 10%-ный раствор гидроксида или карбоната натрия. Массу выдерживают при этой температуре до окончания реакции омыления (проба реакционной массы должна полностью растворяться в воде). Затем охлаждают до комнатной температуры и вводят 10%-ный раствор соли металла. При этом происходит реакция обменного разложения и образующаяся соль выпадает в осадок, нерастворимый в воде. После отстаивания осадка раствор сливают. Осадок переносят на воронку Бюхнера, несколько раз промывают теплой водой, переносят в фарфоровую чашку и сушат в термошкафу при 70–80°C, а затем анализируют.

Таблица 2

Рецептуры осажденных сиккативов

Компоненты	Содержание, % мас., в рецептуре №					
	Резинат и линолеат Рb				Линолеат Mn	Нафтена т Pb-Mn
	1	2	3	4	5	6
Канифоль	66,0	–	60,0	66,2	–	–
Льняное масло	–	66,0	–	–	66,3	–
Асидол	–	–	–	–	–	18,7
Гидроксид натрия	6,7	6,7	–	6,6	6,7	4,5
Карбонат натрия	–	–	15,0	–	–	–
Ацетат свинца	27,3	27,3	25,0	27,2	–	4,0
Сульфат марганца	–	–	–	–	–	6,0
Хлорид марганца	–	–	–	–	27,0	–
Уайт-спирит	–	–	–	–	–	46,8
Вода	–	–	–	–	–	20,0

Рецептура 6

В фарфоровый стакан загружают асидол, воду и 40%-ный раствор гидроксида натрия. Смесь кипятят на водяной бане в течение 1–1,5 ч. За это время гидроксид натрия вступает в реакцию с асидолом, образуя натриевое мыло нафтеновых кислот. Реакция омыления считается законченной, если проба реакционной смеси полностью растворяется в воде. После этого к раствору омыленного асидола прибавляют необходимое количество уайт-спирита и при

работающей мешалке нагревают смесь до 75–80°C. Затем приливают 30%-ные растворы ацетата свинца и сульфата марганца. Образующиеся при этом нафтенаты свинца и марганца растворяют в уайт-спирите. Содержимое стакана перемешивают в течение 30 мин, затем останавливают мешалку, переносят смесь в делительную воронку и дают ей отстояться. В результате образуется два слоя: верхний – раствор сиккатива в уайт-спирите, нижний – водный раствор солей. Для проверки полноты осаждения к 20 см³ пробы, взятой из нижнего слоя, приливают 5 см³ раствора сульфата марганца и нагревают. Если процесс прошел полностью, в пробирке не должно быть осадка, раствор нафтенатов в уайт-спирите дополнительно промывают 2–3 раза теплой водой для удаления водорастворимых солей. Промытый и отстоявшийся раствор в уайт-спирите переносят в колбу и анализируют.

Задание: 1) написать схему получения сиккатива; 2) определить качественно и количественно растворимость в скипидаре, уайт-спирите и льняном масле при 130°C (лаб. работа № 2).

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Общие правила работы в химической лаборатории

1. К работе в лаборатории допускаются только лица, прошедшие инструктаж и знающие правила техники безопасности.
2. Химическая лаборатория должна быть обеспечена вентиляционным устройством (вытяжные шкафы).
3. В лаборатории обязательно должны находиться огнетушитель, асбестовое одеяло, ящик с сухим песком и совком. Каждый работающий в лаборатории должен знать местонахождение средств пожаротушения и номер телефона, по которому следует сообщить о пожаре в случае его возникновения.
4. Курение в химических лабораториях запрещено.
5. В каждой лаборатории должен быть специальный шкаф-аптечка.
6. По окончании работы в лаборатории необходимо выключить подачу воды, сжатого воздуха, а также применяющиеся электроприборы.

Правила работы со стеклянной химической посудой

1. Во избежание травмирования рук при резании стеклянных трубок, сборке и разборке стеклянных приборов следует соблюдать меры предосторожности:
 - а) при резании стеклянных трубок следует предварительно надрезать их напильником и переломить в месте надреза, защитив руки полотенцем;
 - б) вставляя стеклянную трубку в резиновую пробку или надевая резиновую трубку на стеклянную, необходимо защитить руки полотенцем во избежание ранения от поломки стекла; концы трубки рекомендуется смочить водой, глицерином.
2. Перенося сосуд с горячей жидкостью, следует пользоваться полотенцем и держать сосуд обеими руками.
3. Работа на установке из стекла в условиях, когда имеется вероятность аварии и разрыва сосуда (давление, вакуум, перегрев и т. д.), должна проводиться в вытяжном шкафу при закрытых дверцах. При вакуумном фильтровании горячих жидкостей колбу следует обернуть полотенцем.

Правила работы с кислотами и щелочами

1. Кислоты и щелочи, попадая на кожу, вызывают ожоги.

Особую опасность представляет поражение глаз, поэтому при работе с кислотами и щелочами необходимо пользоваться защитными очками и резиновыми перчатками.

2. Для приготовления растворов кислоты ее следует приливать в воду при непрерывном перемешивании. Запрещается приливать воду в кислоту.

3. Растворять щелочи следует медленно, прибавляя к воде небольшие кусочки при непрерывном перемешивании. Куски щелочи брать шпателем или ложкой.

4. Отработанные кислоты и щелочи следует собирать отдельно в специальные емкости. В раковину не сливать!

5. Пролитые кислоты и щелочи необходимо засыпать песком, нейтрализовать и лишь после этого проводить уборку.

6. Растворы кислот и щелочей воспрещается набирать в пипетки ртом, для этого служит резиновая груша.

7. Хромовая смесь (хромпик) вызывает сильные ожоги, поэтому при мытье посуды необходимо остерегаться попадания смеси на кожу, одежду и обувь.

Правила работы с огне- и взрывоопасными веществами

1. Все работы с легковоспламеняющимися и горючими веществами должны проводиться в вытяжном шкафу при работающей вентиляции.

2. Перегонять и нагревать огнеопасные вещества (ацетон, стирол, эфиры, спирты и т. п.) следует в круглодонных колбах на банях, заполненных водой или маслом. Запрещается нагревание сосудов с находящимися в них огнеопасными жидкостями непосредственно на открытом огне.

3. Запрещается выливать горючие жидкости в канализацию. Отработанные горючие жидкости следует собирать в специальные закрытые емкости, находящиеся в вытяжном шкафу.

4. Если случайно пролита огнеопасная жидкость, необходимо немедленно выключить все газовые горелки, нагревательные приборы и рубильник электросети, пролитую жидкость засыпать.

5. В лаборатории часто приходится работать с пероксидами. Они являются неустойчивыми веществами, многие из них способны разлагаться со взрывом, который может быть вызван сотрясением, трением, нагреванием. При работе с пероксидами необходимо строго выполнять определенные правила и применять средства защиты (щиток на лицо, толстые резиновые перчатки, защитный

экран из оргстекла).

б. Пары многих веществ оказывают вредное действие на человеческий организм. Из них следует особо отметить пары брома, ртути, а также метанола, бензола, дихлорэтана и других ароматических углеводородов.

Особенно опасны пары ртути. Пролитую ртуть (даже в минимальных количествах) необходимо сразу же убрать при помощи стеклянной ловушки с резиновой грушей. Место, где была пролита ртуть, обрабатывают 3%-ным раствором перманганата калия или 20%-ным водным раствором хлористого железа.

Правила работы со сжатыми газами и электроприборами

Баллоны со сжатыми, сжиженными и растворенными газами широко используются в химических лабораториях. Их следует устанавливать в вертикальном положении в стойке и прочно прикреплять к рабочему столу с помощью хомутов. При этом штуцер и редуктор направляют в сторону, где нет людей. Баллоны устанавливаются вдали от источника тепла и в местах, закрытых от попадания прямых солнечных лучей. Кислородные баллоны устанавливают в местах, исключающих попадание на них масла, жира и промасленных тряпок. Газ из баллона расходуется только через редуктор. Открывать и закрывать вентили баллонов нужно плавно и медленно. Сначала открывается вентиль, а затем – редукторный клапан. При закрывании порядок обратный. При работе с электрооборудованием и электроприборами возможны случаи поражения людей электрическим током и возникновения пожара или взрыва, причинами которых могут быть работы при неисправном электрооборудовании. Во избежание этого необходимо соблюдать следующие правила:

- 1) работа в лаборатории должна проводиться только при исправном электрооборудовании;
- 2) запрещается переносить включенные приборы;
- 3) в случае перерыва в подаче тока все электроприборы должны быть выключены;
- 4) в помещениях, где проводятся работы с горючими веществами, допускается применение электронагревательных приборов с закрытым обогревом.

Работа с ядовитыми веществами и селективными растворителями

К ядовитым веществам относятся цианистые, мышьяковистые, ртутные, свинцовые соединения, метиловый спирт, оксид углерода, хлор, дымящие кислоты, дихлорэтан и др.

К селективным растворителям относятся нитробензол, анилин, фурфурол, фенол, толуол, метилэтилкетон (МЭК).

Работу с ядовитыми веществами и селективными растворителями следует производить только в вытяжном шкафу, причем предварительно нужно убедиться в исправности тяги. Дверцы вытяжного шкафа должны быть закрыты. При попадании капель на спецодежду необходимо переодеться.

Отработанные ядовитые вещества необходимо сливать в специально отведенное место вне помещения лаборатории. Слив в общую канализацию запрещается.

Хранить ядовитые вещества необходимо в герметически закрытой посуде и при строгом учете и контроле. На посуде должна быть этикетка с пометкой «яд».

Работать с ядовитыми веществами разрешается только в резиновых перчатках, надетых под рукава халата. После работы, не снимая перчаток, необходимо промыть их водой, снять, тщательно вымыть руки водой с мылом.

Ядовитые вещества, проникая в организм человека через кожу или дыхательные пути, вызывают отравления. Признаками отравления являются слабость, головная боль, головокружение, резь в глазах, удушье, тошнота, рвота. При острых отравлениях наблюдается потеря сознания, остановка дыхания, судороги.

При первых признаках отравления пострадавшего следует вывести из загазованного помещения, обеспечить доступ свежего воздуха, напоить молоком или чаем, вызвать «скорую помощь». В случае потери сознания дать понюхать нашатырный спирт, до прибытия врача делать искусственное дыхание. При попадании ядовитых веществ и селективных растворителей на кожу пораженный участок тщательно обмыть теплой водой с мылом, обратиться к врачу. Капли анилина следует снять ватой или фильтровальной бумагой, а затем облитый участок кожи промыть 15%-ной уксусной кислотой и водой.

При попадании растворителя в глаза их промывают, погрузив лицо в воду, часто моргая, после чего следует обратиться к врачу.

Если был пролит этилированный бензин, рабочее место обрабатывают кашицей хлорной извести, затем керосином.

Первая помощь пострадавшим

При несчастных случаях в химических лабораториях необходимо принять следующие меры.

1. При отравлении пострадавшего необходимо быстро вывести из загазованной атмосферы на свежий воздух. При потере сознания сделать искусственное дыхание.

2. При термических ожогах обожженное место смочить этанолом или раствором перманганата калия либо наложить повязку с мазью от ожогов.

3. При химических ожогах нужно удалить с кожи химическое вещество, а затем пораженный участок тела обработать этанолом.

4. При ожогах кислотами или щелочами нужно быстро промыть обожженное место сильной струей воды, а затем обработать его нейтрализующими средствами. При ожогах глаз следует промыть их большим количеством воды.

5. При поражении электрическим током, если пострадавший остался под ним, следует выключить ток. Если нет возможности сделать это, оказывающий помощь должен изолировать свои руки и отделить пострадавшего от токоведущих частей. Нельзя прикасаться к человеку, находящемуся под током, голыми руками. Если пораженный электротоком потерял сознание, ему следует сделать искусственное дыхание.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прокопчук, Н. Р. Химия и технология пленкообразующих веществ: учеб. пособие для студентов ВУЗов / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько. – Минск: БГТУ, 2004. – 423 с.
2. Сорокин, М. Ф. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ / М. Ф. Сорокин, К. А. Лялюшко. – М.: Химия, 1971.
3. Мартинкевич, А. А. Химия и технология пленкообразующих веществ: лаб. практикум по одноименному курсу для студентов специализации «Технология лакокрасочных материалов» / А. А. Мартин-кевич, Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько. – Минск: БГТУ, 2002.
4. Григорьев, А. П. Лабораторный практикум по технологии пластических масс / А. П. Григорьев, О. Я. Федотова. – М.: Высшая школа, 1986. – 495 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
РАЗДЕЛ 1. ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННОГО ТИПА.....	4
Глава 1. СЛОЖНОЭФИРНЫЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ.....	4
1.1. Немодифицированные насыщенные полиэфирсы.....	7
1.2. Модифицированные олигоэфирсы.....	7
Лабораторная работа № 1. Получение немодифицированного полиэфирсы на основе фталевого ангидрида.....	9
Лабораторная работа № 2. Получение немодифицированного полиэфирсы на основе адипиновой кислоты и фталевого ангидрида.....	10
Лабораторная работа № 3. Получение тощеого глифталевого полиэфирсы.....	12
Лабораторная работа № 4. Получение жирного глифталевого полиэфирсы, модифицированного подсолнечным маслом и канифолью.....	13
Лабораторная работа № 5. Получение полиэфирсы, модифицированного касторовым маслом, и лака на его основе.....	15
Лабораторная работа № 6. Получение водоразбавляемого пентаглифталевого полиэфирсы, модифицированного синтетическими жирными кислотами.....	16
Лабораторная работа № 7. Получение полиэтиленгликольмалеината.....	17
Лабораторная работа № 8. Получение смешанного ненасыщенного полиэфирсы из диэтиленгликоля, фталевого и малеинового ангидрида.....	18
Лабораторная работа № 9. Получение мебельного лака на основе ненасыщенного полиэфирсы.....	19
Глава 2. ФЕНОЛОАЛЬДЕГИДНЫЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ.....	20
2.1. Сырье для производства фенолоальдегидных олигомеров.....	20
2.2. Химизм реакции фенола с альдегидами.....	20
Резольные и новолачные фенолоформальдегидные.....	23
	101

олигомеры	23
2.3. Резорциноформальдегидные олигомеры	24
2.4. Фенолофурфурольные олигомеры.....	24
2.5. Модифицированные фенолоформальдегидные олигомеры	26
Лабораторная работа № 10. Получение фенолоформальдегидного олигомера новолачного типа	28
Лабораторная работа № 11. Получение фенолоформальдегидного олигомера резольного типа...	29
Лабораторная работа № 12. Получение резорциноформальдегидного олигомера.....	29
Лабораторная работа № 13. Получение фенолофурфурольного олигомера	31
Лабораторная работа № 14. Получение фенолоформальдегидного олигомера, модифицированного канифолью	31
Лабораторная работа № 15. Получение фенолоформальдегидного олигомера, модифицированного поливинилбутиралем	32
Лабораторная работа № 15. Получение фенолоформальдегидного олигомера, модифицированного поливинилбутиралем	33
Глава 3. АМИНОАЛЬДЕГИДНЫЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ	33
3.1. Исходное сырье	35
3.2. Основные закономерности синтеза карбамидоформальдегидных олигомеров.....	36
3.3. Основные закономерности процесса синтеза меламиноформальдегидных олигомеров.....	37
3.4. Свойства и применение аминоформальдегидов	37
Лабораторная работа № 16. Получение карбамидоформальдегидного олигомера, модифицированного этанолом.....	38
Лабораторная работа № 17. Получение карбамидоформальдегидного олигомера, модифицированного бутанолом	39
Лабораторная работа № 18. Получение меламиноформальдегидного олигомера, модифицированного бутанолом.....	40
Лабораторная работа № 18. Получение меламиноформальдегидного олигомера, модифицированного бутанолом.....	40
Глава 4. ЭПОКСИДНЫЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ.....	42
4.1. Сырье и особенности синтеза эпоксидных олигомеров	44
4.2. Отверждение эпоксидных олигомеров аминами..	45
4.3. Отверждение эпоксидных олигомеров	45

Глава 10. ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ.....	78
10.1. Состав растительных масел.....	79
10.2. Классификация масел.....	80
10.3. Химические основы переработки масел.....	81
Лабораторная работа № 34. Полимеризация масел	82
Лабораторная работа № 35. Оксидирование масел.....	85
Лабораторная работа № 36. Дегидратация касторового масла.....	87
РАЗДЕЛ 3. СИККАТИВЫ	88
Лабораторная работа № 37. Получение плавящихся сиккативов	91
Лабораторная работа № 38. Получение осаждаемых сиккативов	96
ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ	
Литература	