

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

**Программа, контрольные задания и методические указания
к выполнению контрольных заданий и лабораторных работ
для студентов специальности 1-48 01 02 «Технология органических
веществ, материалов и изделий» специализации
1-48 01 02 03 «Технология лакокрасочных материалов»
заочной формы обучения**

Минск 2007

УДК 678.02:678.027(075.8)

ББК 35.710я73

X 46

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Составители: доцент *А. А. Мартинкевич*
профессор *Н. Р. Прокопчук*

По тематическому плану издания учебно-методической литературы университета на 2007 год. Поз. 154.

Для студентов специальности 1-48 01 02 «Технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 03 «Технология лакокрасочных материалов» заочной формы обучения.

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2007

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс «Химическая технология мономеров для производства пленкообразующих веществ» является одним из первых специальных курсов, изучаемых студентами специальности 1-48 01 02 «Химическая технология производства и переработки органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 03 «Технология лакокрасочных материалов» высших учебных заведений. Он преподается в логической последовательности дисциплин учебного плана и базируется на предыдущих курсах органической, физической и аналитической химии, физики, общей химической технологии, процессах и аппаратах химической технологии, непосредственно предшествует курсу «Технология пленкообразующих веществ».

Цель данного курса – изучить основные виды мономеров для производства пленкообразующих веществ, их свойства и методы получения.

Задача курса – ознакомление студентов с основными принципами и химизмом синтеза, технологией и аппаратурным оформлением промышленных процессов получения, свойствами, токсичностью, условиями хранения и транспортировки исходных веществ для производства пленкообразователей.

В результате изучения курса студенты должны знать методы синтеза и основные технологические схемы производства различных классов мономеров для производства пленкообразующих веществ, основные физико-химические свойства, токсичность, условия хранения и транспортировки различных классов мономеров.

Инженер-химик-технолог должен уметь в лабораторных и промышленных условиях синтезировать различные классы мономеров для производства пленкообразующих веществ, регулировать и оптимизировать технологические параметры процессов синтеза мономеров, анализировать их основные свойства и делать вывод о качестве мономеров, владеть вопросами охраны труда и окружающей среды при производстве мономеров, грамотно и безопасно хранить и транспортировать их.

Синтетические мономеры и природные вещества, используемые для получения пленкообразователей:

I. Природные соединения:

- 1) растительные масла;
- 2) природные смолы;

- 3) целлюлоза;
- 4) битумы.

II. Мономеры для получения пленкообразующих поликонденсацией:

- 1) эпоксины и многоатомные спирты;
- 2) оксикислоты;
- 3) диизоцианаты;
- 4) алифатические дикарбоновые кислоты;
- 5) ароматические ди- и тетракарбоновые кислоты, их эфиры и хлорангидриды;
- 6) диамины;
- 7) фенол, бисфенолы и бисхлорформиаты;
- 8) карбонильные и тиокарбонильные соединения.

III. Мономеры для получения пленкообразующих полимеризацией:

- 1) алкены, диены;
- 2) акриловая и метакриловая кислоты;
- 3) другие продукты переработки нефти.

ВВЕДЕНИЕ

Лакокрасочные материалы – многокомпонентные составы, из которых при нанесении тонким слоем на поверхность изделий формируются покрытия с заданным комплексом свойств.

Основой любого лакокрасочного материала является пленкообразующее вещество, т. е. вещество, которое после нанесения на поверхность может в результате химических или физических процессов образовывать сплошную пленку с хорошей адгезией к поверхности, способную выполнять защитные, декоративные и иные функции. В качестве таких веществ в лакокрасочной промышленности используют синтетические либо природные олигомеры или полимеры.

Первобытные люди начали получать краски около 25 000 лет назад. Основными пигментами были оксиды железа и марганца, это давало три основных цвета: черный, красный и желтый. Пленкообразующими веществами служили смеси воды с костным мозгом, животными жирами и яичным белком или растительными сахарами. Первый синтетический пигмент был получен в Древнем Египте прокаливанием извести около 5000 лет назад. В качестве пленкообразующих веществ в то время использовали природные смолы и расплавы восков. Первое производство лаков и красок для продажи стало экономически выгодным в конце XVIII в.

подавляющее большинство органических веществ до середины XIX в. выделяли из растительного и животного сырья (красители, дубители, сахара и т. д.) В это же время для получения спирта, уксусной кислоты и некоторых других веществ использовали и биохимические процессы. Позднее органические соединения начали получать на основе побочных продуктов коксования каменного угля, и до XX в. это был главный источник продуктов органического синтеза.

В начале XX в. в химической промышленности произошла революция, вызванная применением нефти в качестве сырья для производства промышленных химических продуктов. Для синтеза пленкообразующих веществ стали широко применяться продукты ее переработки. Вначале это производство дополняло химические продукты, получаемые из сельскохозяйственного сырья, однако, поскольку объемы производства пленкообразующих резко увеличились и продолжают расти, потребность в сырье для них также постоянно растет. Это способствовало развитию новой отрасли промышленности – нефтехимической.

Вовлечение в переработку нефти, природных и попутных газов, использование других синтетических пленкообразующих позволило значительно расширить сырьевую базу лакокрасочной промышленности, а также создать новые, более совершенные лакокрасочные материалы, получать которые на основе только природных продуктов принципиально невозможно. Например, была решена проблема получения долговечных термо- и хемостойких покрытий с высокими декоративными свойствами, отвечающими возросшим требованиям современной техники. К их числу следует отнести в первую очередь материалы на основе эпоксидных олигомеров, олигоуретанов, олигоорганосилоксанов, политетрафторэтилена.

1. ПРОГРАММА КУРСА

Введение

Задачи курса и его роль в химии и технологии лакокрасочных материалов. Классификация мономеров для производства пленкообразующих веществ.

1.1. Природные вещества как сырье для получения пленкообразующих веществ

Растительные масла. Химическое строение и классификация, сырье и методы получения, очистка.

Природные смолы. Янтарь. Канифоль и ее производные. Шеллак.

Целлюлоза и ее производные: простые и сложные эфиры. Получение, свойства, применение.

Битумы. Классификация и фракционный состав. Получение, свойства и применение битумов.

Виды и характеристики вредных выбросов, вопросы техники безопасности, пожарной безопасности, средства индивидуальной и коллективной защиты при получении, хранении, транспортировке и применении природных соединений для получения пленкообразующих веществ.

1.2. Мономеры для получения пленкообразующих веществ методом поликонденсации

Эпоксиды и многоатомные спирты. Промышленные методы получения и очистки. Физико-химические свойства.

Оксикислоты. Общие пути синтеза оксикислот. Технологические процессы промышленного синтеза. Физико-химические свойства.

Диизоцианаты. Методы синтеза. Физико-химические свойства. Токсичность. Условия хранения и работы.

Алифатические дикарбоновые кислоты. Промышленные методы синтеза. Адипиновая кислота. Физико-химические свойства.

Ароматические ди- и тетракарбоновые кислоты, их производные. Методы синтеза. Физико-химические свойства.

Диамины. Основы химии и основные лабораторно-промышленные методы синтеза. Физико-химические свойства. Токсичность.

Фенол. Бисфенолы и бисхлорформиаты. Методы синтеза, свойства, токсичность.

Карбонильные и тиокарбонильные соединения. Методы и технологические процессы получения. Свойства.

Виды и характеристики вредных выбросов, вопросы техники безопасности, пожарной безопасности, средства индивидуальной и коллективной защиты при получении, хранении, транспортировке и применении мономеров для получения пленкообразующих веществ методом поликонденсации.

1.3. Мономеры для получения пленкообразующих веществ методом полимеризации

Алкены, диены, замещенные этилены. Основные методы синтеза и выделения. Физико-химические свойства.

Акриловая и метакриловая кислоты и их производные. Синтез. Физико-химические свойства.

Продукты переработки нефти как сырье для получения пленкообразующих веществ. Способы переработки нефти. Выделение мономеров для пленкообразователей, их физико-химические свойства и области применения.

Виды и характеристики вредных выбросов, вопросы техники безопасности, пожарной безопасности, средства индивидуальной и коллективной защиты при получении, хранении, транспортировке и применении мономеров для получения пленкообразующих веществ методом полимеризации.

2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

2.1. Методические указания к выполнению контрольных работ

Усвоение программы курса базируется на знании студентами практически всех ранее изученных общих, химических, фундаментальных, общеинженерных и специальных дисциплин.

Контрольная работа включает четыре вопроса, из которых первый составлен на основании раздела программы «Природные вещества как сырье для получения пленкообразующих веществ», два последующих – на основании раздела «Мономеры для получения пленкообразующих веществ методом поликонденсации», последний – на основании раздела «Мономеры для получения пленкообразующих веществ методом полимеризации».

Вариант контрольной работы выбирается по двум последним цифрам номера зачетной книжки в соответствии с приведенной ниже табл. 1. Далее из табл. 2 выбираются номера вопросов, соответствующих нужному варианту контрольной работы.

Таблица 1

Варианты контрольных работ

Последние цифры номера зачетной книжки	Вариант задания	Последние цифры номера зачетной книжки	Вариант задания
11 31 51 71 91	1	01 21 41 61 81	11
12 32 52 72 92	2	02 22 42 62 82	12
13 33 53 73 93	3	03 23 43 63 83	13
14 34 54 74 94	4	04 24 44 64 84	14
15 35 55 75 95	5	05 25 45 65 85	15
16 36 56 76 96	6	06 26 46 66 86	16
17 37 57 77 97	7	07 27 47 67 87	17
18 38 58 78 98	8	08 28 48 68 88	18
19 39 59 79 99	9	09 29 49 69 89	19
20 40 60 80 00	10	10 30 50 70 90	20

Ответы на вопросы должны быть конкретными, четко раскрывающими сущность поставленного вопроса. В ответах, там, где это необходимо, приводятся технологические схемы и режимы. Все упомянутые химические превращения должны быть проиллюстрированы соответствующими уравнениями реакций. В конце работы обязательно должна быть указана литература, использованная при выполнении задания.

Вопросы к контрольным работам

Вариант	Номера контрольных вопросов			
1	6	14	34	48
2	7	15	35	49
3	8	16	36	50
4	9	17	37	51
5	10	18	8	52
6	11	19	39	53
7	12	20	40	54
8	13	21	41	55
9	1	22	42	56
10	2	23	43	57
11	3	24	44	58
12	4	25	45	59
13	5	26	46	60
14	6	27	47	61
15	7	28	19	62
16	8	29	29	51
17	9	30	30	53
18	10	31	47	55
19	11	32	46	56
20	12	33	37	62

Контрольная работа выполняется либо от руки: текст чернилами, схемы карандашом, либо представляется в виде компьютерной распечатки. Использование ксерокопий не допускается. Записи ведутся разборчиво и аккуратно. Страницы работы нумеруются. На страницах оставляются поля для замечаний рецензента шириной не менее 2,5 см. Устранять замечания не разрешается. Согласно замечаниям рецензента контрольная работа должна быть доработана. Работа, выполненная неудовлетворительно, выполняется вновь с учетом замечаний рецензента и направляется на повторную рецензию. Работа, подготовленная не по своему варианту, возвращается студенту без проверки.

Итоговой оценкой по результатам проверки контрольной работы является запись в рецензии «допускается (не допускается)» к собеседованию. Допущенные к собеседованию контрольные работы представляются преподавателю при собеседовании, по результатам которого ставится оценка «зачтено» («не зачтено»).

Контрольные вопросы

1. Основные классы мономеров и основные методы получения пленкообразующих. Виды и краткая характеристика природных соединений, используемых для получения пленкообразующих.
2. Растительные масла, их химическое строение и классификация.
3. Физические и химические свойства растительных масел.
4. Растительные масла. Примеси и их влияние на свойства масел. Очистка масел.
5. Природные смолы. Канифоль. Получение, свойства и применение.
6. Продукты переработки канифоли. Получение, свойства и применение (этерификация многоатомными спиртами).
7. Янтарь, шеллак, копалы. Получение, свойства и применение.
8. Битумы. Получение, свойства и применение.
9. Целлюлоза. Строение, свойства. Механизм нитрации целлюлозы. Получение, свойства и применение нитрата целлюлозы.
10. Целлюлоза. Строение, свойства. Ацетат целлюлозы. Получение, свойства и применение.
11. Целлюлоза. Простые эфиры целлюлозы. Получение, свойства и применение.
12. Технологический процесс получения лакового коллоксилина.
13. Целлюлоза. Строение, свойства. Технологический процесс получения ацетата целлюлозы.
14. Оксикислоты. Физические и химические свойства. Применение.
15. Синтез оксикислот.
16. Диизоцианаты. Синтез диизоцианатов фосгенированием.
17. Безфосгенные методы синтеза диизоцианатов.
18. Химические свойства диизоцианатов. Применение диизоцианатов в синтезе полимеров. Условия хранения и работы с ними.
19. Ароматические дикарбоновые кислоты. Производство фталевого ангидрида и фталевой кислоты.
20. Ароматические дикарбоновые кислоты. Производство и очистка терефталевой кислоты.
21. Применение дикарбоновых кислот в синтезе полимеров.
22. Сложные эфиры и хлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот.
23. Тетрафункциональные мономеры. Получение и применение в синтезе полимеров.
24. Алифатические дикарбоновые кислоты. Физические и химические свойства. Общие методы синтеза.

25. Адипиновая кислота. Свойства, синтез двустадийным окислением циклогексана.
26. Адипиновая кислота. Свойства, альтернативные методы синтеза.
27. α, ω -нормальные алифатические диамины. Синтез.
28. Алициклические диамины, пиперазины, ксилилендиамины.
29. Ароматические диамины.
30. Применение диаминов для получения полимеров.
31. Фенол. Свойства и получение.
32. Применение фенола для получения полимеров.
33. Бисфенол-А и тетрахлорбисфенол-А.
34. Бисфенол-С и бисхлорформаты.
35. Бисфенол-Е и бисфенол S.
36. Применение бисфенолов для получения полимеров.
37. Формальдегид. Свойства и получение.
38. Ацетальдегид. Галогенсодержащие альдегиды.
39. Применение карбонильных соединений для получения полимеров.
40. Тиокарбонильные соединения и их применение для получения полимеров.
41. Диолы. Общие физические и химические свойства. Этиленоксид и этиленгликоль.
42. Диолы. Общие физические и химические свойства. Пропиленоксид и пропиленгликоль.
43. Диолы. Общие физические и химические свойства. Синтез β - и γ -диолов.
44. Диолы. Общие физические и химические свойства. Синтез циклоалифатических и арилалифатических диолов.
45. Применение диолов для получения полимеров.
46. Глицерин. Свойства, получение, применение в синтезе полимеров.
47. Пентаэритрит. Свойства, получение, применение в синтезе полимеров.
48. Газообразное и жидкое ископаемое углеводородное сырье для получения полимеров. Краткая характеристика.
49. Твердое ископаемое углеводородное сырье для получения полимеров. Краткая характеристика.
50. Термические процессы переработки нефтяного сырья. Химизм и механизм.
51. Термический крекинг.
52. Коксование.
53. Пиролиз.
54. Термокаталитические процессы переработки нефтяного сырья. Химизм и механизм.

55. Каталитический крекинг.
56. Каталитический риформинг.
57. Гидроочистка и гидрокрекинг.
58. Выделение алканов и алкенов из их смесей с углеводородами других классов.
59. Бутадиен-1,3. Свойства, получения и применение.
60. Изопрен. Свойства, получения и применение.
61. Акролеин. Свойства, синтез и применение.
62. Акриловая и метакриловая кислоты. Свойства синтез и применение.

2.2. Методические указания к выполнению лабораторных работ

2.2.1. Синтез карбоновых кислот и их производных

Карбоновые кислоты и их производные широко применяются в лакокрасочной промышленности для получения разнообразных пленкообразующих и многих вспомогательных материалов, в частности пластификаторов. Ангидриды двухосновных кислот широко используются в производстве алкидных и полиэфирных смол. Эфиры ненасыщенных карбоновых кислот являются основным сырьем для получения акриловых смол и различных сополимеров с другими ненасыщенными мономерами.

Окисление – наиболее распространенный метод получения кислородсодержащих соединений из углеводородного сырья и некоторых функциональных производных углеводородов разных классов.

Процесс окисления проводят в жидкой или газовой фазах с использованием инициаторов (ультрафиолетовый свет, органические гидропероксиды и др.) или катализаторов (металлы (Ag, Cu); оксиды металлов (CuO, V₂O₅), соли металлов переменной валентности (Co, Mn, Cu, Pd)).

Наиболее распространенными окислителями являются азотная кислота, кислород, пероксидные соединения, кислородные кислоты галогенов, соединения железа (III), перманганат калия и др.

Способ выделения продуктов окисления определяется агрегатным состоянием: жидкие вещества экстрагируют из реакционной массы подходящими растворителями, твердые выделяют фильтрованием. Кислоты, получаемые окислением в щелочной среде, выделяют подкислением реакционного раствора.

Работа № 1. Синтез адипиновой кислоты

Формула: $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$.

Адипиновая кислота – белый кристаллический порошок, хорошо растворимый в спирте, горячей воде; температура плавления – 151°C ; температура кипения – 265°C при давлении 100 мм рт.ст.

Применяется адипиновая кислота главным образом для получения синтетических волокон и пластификаторов.

Цель работы – освоить методику лабораторного синтеза алифатических дикарбоновых кислот.

Исходные вещества и реактивы: циклогексанол, перманганат калия, карбонат натрия, серная кислота.

Выполнение работы. В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и термометром, растворяют 10 г карбоната натрия в 50 мл воды. В полученный раствор вливают 5,3 мл циклогексанола и затем при перемешивании небольшими порциями вносят 22,5 г перманганата калия. Температуру реакционной массы поддерживают около 30°C , для чего колбу время от времени охлаждают на водяной бане. После завершения реакции диоксид марганца отфильтровывают и адипиновую кислоту осаждают прибавлением 10 мл концентрированной серной кислоты. Осадок отделяют, сушат и перекристаллизовывают из воды. Выход равен приблизительно 5 г.

Задания. Определить теоретический и практический выходы адипиновой кислоты, температуру ее плавления.

Работа № 2. Синтез фталевой, изофталевой и терефталевой кислот

Цель работы – освоить методику лабораторного синтеза ароматических дикарбоновых кислот.

Исходные вещества и реактивы: ксилольная фракция, перманганат калия, соляная кислота, этанол.

Выполнение работы. В колбу наливают 10 г исследуемой фракции аренов (например, фракции, соответствующей ксилолам), 300 мл воды, включают мешалку и нагревают содержимое колбы до 95°C . При этой температуре в колбу постепенно вносят 60 г марганцовокислого калия в виде порошка, сначала быстро, а под конец более медленно. Смесь 17–20 г нагревают до полного обесцвечивания. Если через 20 ч реакционная смесь все еще окрашена, остаток марганцовокислого калия раскисляют прибавлением некоторого количества этилового спирта. После этого холодную реакционную смесь фильтруют, осадок перекиси марганца переносят в реакционную колбу и экстрагируют два раза водой

при кипячении и перемешивании. Воду первой экстракции отделяют декантацией, а второй раз отделяют от осадка перекиси марганца фильтрованием на воронке с отсасыванием. Водные экстракты присоединяют к основному фильтрату и все вместе упаривают в фарфоровой чашке до объема 100 мл. После охлаждения упаренный раствор калиевой соли, образовавшийся при окислении фракции углеводов, подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго.

Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, отсасывая жидкость с помощью водоструйного насоса. Когда отделение капель прекратится, осадок на воронке промывают три раза водой, отжимают между листочками фильтровальной бумаги и сушат на воздухе или в эксикаторе, определяют температуру плавления.

Задания. Определить теоретический и практический выходы продукта и его температуру плавления. Сделать вывод о химической природе продукта.

Работа № 3. Синтез дибутилфталата

Одним из основных методов производства широко применяемых растворителей, пластификаторов является процесс этерификации – реакция взаимодействия спиртов с органическими кислотами, их ангидридами или хлорангидридами с образованием сложных эфиров.

Все реакции этерификации обратимы. Для того чтобы сдвинуть равновесие реакции вправо, необходимо применять либо 5 - 10 кратный избыток одного из реагентов (обычно это спирт) или же постоянно удалять один из продуктов реакции – воду или сложный эфир. В простейшем случае вода связывается добавленным катализатором, но лучше удалять воду азеотропной отгонкой, так как это позволяет использовать гораздо меньшее количество (и менее активного) катализатора.

В качестве катализаторов при этерификации в жидкой фазе в основном применяют минеральные кислоты. Это объясняется тем, что в растворах минеральных кислот создается высокая концентрация водородных ионов, которые и катализируют реакцию этерификации. При этерификации в паровой фазе (250–400°C) в качестве катализаторов используют оксиды различных металлов.

В промышленности дибутилфталат – пластификатор полимерных материалов, и в частности поливинилхлорида, – получают преимущественно этерификацией фталевого ангидрида *n*-бутиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты или тетрабутоксититана $Ti(OC_4H_9)_4$. Присоединение первой молекулы спирта к фталево-

му ангидриду протекает относительно быстро и необратимо с образованием неполного эфира фталевой кислоты, а вторая молекула спирта реагирует с неполным эфиром фталевой кислоты более медленно и обратимо.

Для смещения равновесия в сторону образования полного эфира добавляют избыток спирта, а образующуюся воду отгоняют в виде азеотропной смеси с *n*-бутиловым спиртом.

Цель работы – освоить методику лабораторного синтеза сложных эфиров ароматических дикарбоновых кислот.

Исходные вещества и реактивы: фталевый ангидрид, *n*-бутиловый спирт, серная кислота концентрированная, карбонат натрия (5%-ный водный раствор), хлорид кальция безводный.

Выполнение работы. В реактор загружают 37 г фталевого ангидрида, 111 г *n*-бутилового спирта, 0,5 мл концентрированной серной кислоты и опускают несколько небольших кусочков керамики. Реактор присоединяют к колонке, закрепляют шлифовое соединение металлическими пружинными скрепками, подают воду в обратный холодильник и включают обогрев реакционной массы. Температуру нагрева регулируют автотрансформатором таким образом, чтобы реакционная масса кипела умеренно и количество конденсата, стекающего из обратного холодильника в сепаратор (ловушка Дина-Старка), составляло 1–2 капли в секунду. Вода, образующаяся в процессе этерификации, отгоняется в виде азеотропной смеси с *n*-бутиловым спиртом и накапливается в нижней части сепаратора.

Конец реакции определяют по прекращению выделения воды из конденсата, стекающего из обратного холодильника в сепаратор, и по объему воды, скопившейся в сепараторе. В процессе этерификации должно выделиться не менее 4,5 мл воды.

По окончании опыта выключают обогрев реактора, реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, переливают в делительную воронку объемом 400 мл, добавляют 100 мл бензола и последовательно промывают 100 мл 5%-ного раствора карбоната калия и 100 мл воды. После каждой промывки реакционной массе дают хорошо отстояться. Органический слой отделяют от воды, сливают в сухую коническую колбу и сушат над безводным хлоридом кальция. Фильтруют содержимое колбы в предварительно взвешенную на технических весах колбу Кляйзена, определяют массу фильтрата, опускают в колбу несколько небольших кусочков керамики и отгоняют из реакционной массы вещества, выкипающие до 150°C.

Осадок представляет собой достаточно чистый дибутилфталат.

Его охлаждают до 40–50°C, переливают в предварительно взвешенную на технических весах колбу, определяют массу, показатель преломления, а также функциональные числа – кислотное и эфирное.

Задания. Вычислить теоретический и практический выход дибутилфталата, определить показатель преломления продукта.

2.2.2. Получение препарированных растительных масел

Для получения пленкообразующих веществ довольно широко применяют растительные масла. Они входят в состав олиф и используются как модификаторы различных синтетических смол. Масла применяют как в сыром виде, так и в переработанном: полимеризованные, окисленные, малеинизированные и др. По химическому составу масла представляют собой триглицериды жирных кислот, в зависимости от химического строения жирнокислотных остатков они обладают различной способностью к высыханию и делятся по этому признаку на пять групп: I – быстровысыхающие, II – высыхающие, III – полувсыхающие, IV – невысыхающие, V – касторовое.

Полимеризованные масла применяют для изготовления олиф, масляных лаков, при производстве полиэфиров. Эти масла образуют блестящие водо- и атмосферостойкие покрытия. Практически процесс полимеризации осуществляют при нагревании масла до 250–300 °С.

Окисленные (оксидированные) масла применяют в производстве олиф, линолеума и др. Окисление осуществляется продувкой воздуха через нагретое до определенной температуры масло.

Дегидратированное касторовое масло применяется как заменитель высыхающих масел. Дегидротация касторового масла осуществляется нагреванием его до 220°C в присутствии катализаторов.

Малеинизированное растительное масло используют при синтезе водоразбавляемых полиэфиров, а эпоксидированные масла служат стабилизаторами хлорсодержащих полимеров.

Работа № 4. Получение свободных жирных кислот

Для получения свободных жирных кислот растительные масла подвергают гидролизу по сложноэфирным группам. Без катализатора процесс требует жестких условий: температура 220–250°C, давление 2–4 МПа. Применяют катализаторы кислотного и щелочного типа. В первом случае процесс гидролиза называют расщеплением, а во втором – омылением, так как при этом жирные кислоты выделяются не в свободном виде, а в виде мыл. Предпочтительнее для выделения свободных жирных кислот расти-

тельных масел использовать метод омыления, поскольку в этом случае общий процесс менее осложнен побочными реакциями.

Цель работы – освоить методику получения свободных жирных кислот омылением растительных масел.

Исходные вещества и реактивы: растительное масло, гидроксид натрия (20%-ный водный раствор), серная кислота.

Выполнение работы. Масло (67 г) загружают в колбу, затем вводят щелочь (13,4 г) в виде 20%-ного водного раствора. После загрузки всей щелочи содержимое колбы нагревают до 95–100°C и выдерживают до полного прохождения реакции омыления масла. Полученное мыло должно растворяться в воде (1 часть мыла на 9 частей воды). Если в процессе омыления масло загустеет, то в него надо добавить воду до получения однородного раствора.

Затем раствор мыла охлаждают до 60–70°C и вводят в него серную кислоту (19,6 г) в виде 20%-ного раствора при работающей мешалке. Массу доводят до кипения и кипятят до полного разложения мыла и выделения свободных жирных кислот. Конец реакции определяют по резкому расслоению реакционной массы в пробирке. При этом верхний слой – жирные кислоты – должен быть прозрачным. По окончании реакции мешалку останавливают. После отстаивания нижний водный слой сливают. Жирные кислоты промывают водой (температура 70–80°C). Воды для промывки берут в два раза больше, чем количество промываемых жирных кислот. Промывку повторяют до тех пор, пока в промывных водах не будет отсутствовать сульфат-ион (проба с 10%-ным водным раствором хлорида бария).

По окончании промывки жирных кислот воду отгоняют под вакуумом при температуре 50–70°C. Затем жирные кислоты фильтруют.

Задания. Вычислить теоретический и практический выход свободных жирных кислот, определить показатель преломления полученного продукта.

Работа № 5. Получение окисленных масел

Цель работы: изучить методику получения окисленных растительных масел и определить их основные свойства до и после окисления.

Исходные вещества и реактивы: масло льняное, кислород воздуха.

Выполнение работы. Условия проведения работы смотрите в табл. 3.

Таблица 3

Условия проведения процесса окисления льняного масла

Температура, °С	Продолжительность, ч
105	15

130	10
150	8

В оксидатор, представляющий собой колбу с барботером и отводной трубкой, наливают масло на $\frac{1}{3}$ объема, помещают его на песочную баню и нагревают масло до температуры окисления. Затем включают воздуходувку и через масло со скоростью 0,5 л/мин продувают воздух в течение определенного времени. После этого воздуходувку отключают, обогрев прекращают и охлаждают масло до комнатной температуры.

Задания. Объяснить химические процессы, происходящие при окислении масел. Определить вязкость, коэффициент рефракции, цвет, кислотное число, число омыления и йодное число окисленного и исходного масел; объяснить, в результате каких процессов изменяются эти характеристики.

Работа № 6. Получение дегидратированного касторового масла

Цель работы: изучить методику получения дегидратированного касторового масла и определить его основные свойства до и после дегидратации.

Исходные вещества и реагенты: масло касторовое, сульфат калия безводный, оксид алюминия, серная кислота концентрированная.

Выполнение работы. Условия проведения работы приведены в табл. 4.

Таблица 4

Исходные вещества и условия проведения процесса дегидратации касторового масла

Исходные вещества		Условия полимеризации	
Название	Количество, %	Температура, °С	Продолжительность, ч
Масло касторовое	98	270	3
Оксид алюминия	2		
Масло касторовое	98	240	3
Сульфат калия	2		
Масло касторовое	99,5	270	2
Серная кислота	0,5		

В колбу вносят обезвоженное касторовое масло и катализатор процесса дегидратации, включают механическую мешалку, нагревают масло до заданной температуры и при этой температуре в течение определенного времени проводят процесс дегидратации. Затем нагрев прекращают, выключают мешалку и масло охлаждают до 20°C.

Задания. Написать химические реакции, происходящие при дегидратации масла. Определить вязкость, цвет, коэффициент преломления, растворимость в спирте, кислотное число, йодное число исходного и дегидратированного масел.

2.2.3. Получение сиккативов

Сиккативы вводят в некоторые лакокрасочные материалы для ускорения высыхания пленки. Они представляют собой мыла тяжелых металлов и органических кислот. Обычно в состав сиккативов входят свинец, марганец, кобальт, цинк, кальций или смеси этих металлов, а также жирные кислоты льняного масла (линолеаты), смоляные кислоты канифоли (резинаты), нафтеновые (нафтенаты).

В качестве свинецсодержащего сырья используют глет, основной карбонат свинца и ацетат свинца. Кобальт применяется преимущественно в виде ацетата, марганец – в виде пиролюзита MnO_2 .

Сиккативы получают двух видов: плавленные и осажденные. Плавленные сиккативы получают либо непосредственным нагреванием (при температуре 175–260°C) масла с оксидами металлов, либо путем нейтрализации карбоновых кислот.

Осажденные сиккативы получают:

1) взаимодействием карбоновых кислот или льняного масла со щелочью или содой;

2) взаимодействием мыла с солью металла (в виде водного раствора), который хотят ввести в сиккатив.

Осажденные сиккативы, как правило, обладают лучшими свойствами.

Ускорение высыхания масляных пленок при введении сиккативов объясняется тем, что они увеличивают скорость распада гидроперекисей, образующихся при окислении масел.

Работа № 7. Получение плавленного резината свинца

Цель работы: синтезировать плавленный резинат свинца и определить его растворимость в льняном масле и органических растворителях.

Исходные вещества, %

	I	II	III
Канифоль	87	79	60
Глет	13	21	40

Выполнение работы. В фарфоровый стакан помещают раздробленную канифоль, нагревают ее до 220–250 °С, включают механическую мешалку и постепенно, отдельными порциями, вводят глет, растертый с небольшим количеством льняного масла. После добавления каждой порции глета проверяют прозрачность смеси (проба на стекле). По окончании введения глета и достижения прозрачности пробы сиккатив выливают на противень, охлаждают и измельчают.

Задания. Определить выход сиккатива и его растворимость в скипидаре, уайт-спирите и льняном масле при 130–150 °С. Сравнить растворимость сиккативов, полученных по разным рецептурам.

Работа № 8. Получение плавленного резината кобальта

Цель работы: синтезировать плавленный резинат кобальта и определить его растворимость в льняном масле и органических растворителях.

	<u>Исходные вещества, %</u>	
	I	II
Канифоль	92	94
Ацетат кобальта ..	8	–
Оксид кобальта ...	–	6

Выполнение работы. В фарфоровый стакан помещают канифоль, нагревают ее до 190–230 °С и постепенно добавляют к ней уксуснокислый кобальт, окись или закись кобальта. После введения соединений кобальта и получения прозрачного плава сиккатив выливают на противень, охлаждают и измельчают.

Задания. Определить выход сиккатива и его растворимость в льняном масле при 120–150 °С. Определить скорость высыхания льняного масла при введении в него 1,5–2 % резината кобальта.

Работа № 9. Получение осажденного линолеата марганца

Цель работы: синтезировать осажденный линолеат марганца и определить его растворимость в льняном масле и органических растворителях.

<u>Исходные вещества, %</u>	
Льняное масло	66,3
Каустическая сода (10%-ный раствор)	6,7
Хлорид марганца (7,5%-ный раствор)	27,0
Уайт-спирит	

Выполнение работы. В фарфоровый стакан помещают льняное масло, включают механическую мешалку, нагревают до 100°C, добавляют 10%-ный раствор каустической соды и проводят реакцию омыления до достижения растворимости пробы в воде. Затем массу охлаждают, вводят 7,5%-ный раствор хлорида марганца и перемешивают до образования сиккатива, который выпадает в виде осадка. В стакан вносят уайт-спирит (1:1), сиккатив растворяют и переносят в делительную воронку, где происходит расслоение на два слоя. Водный слой сливают, а раствор сиккатива промывают теплой водой (50°C), переносят его в прибор для перегонки под вакуумом и отгоняют толуол при остаточном давлении 100 мм рт. ст. и 80°C.

Задание. Написать схему реакции получения сиккатива. Исследовать растворимость сиккатива в скипидаре, уайт-спирите и льняном масле (при 130°C).

Работа № 10. Получение плавленного линолеата марганца

Цель работы: синтезировать плавленный линолеат марганца и определить его растворимость в льняном масле и органических растворителях.

<u>Исходные вещества, %</u>	I	II
Льняное масло	91	83
Пиролюзит	9	17

Выполнение работы. В фарфоровый стакан помещают льняное масло, нагревают его до 250°C, включают механическую мешалку и небольшими порциями добавляют пиролюзит. Затем температуру повышают до 300°C и нагрев сразу же прекращают. Полученный сиккатив выливают на противень.

Задание. Определить выход сиккатива. Исследовать растворимость линолеата марганца в скипидаре, уайт-спирите и льняном масле при 130–150°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н. Н. Лебедев. – М.: Химия, 1975. – 473 с.
2. Алиев, В. С. Синтетические смолы из нефтяного сырья / В. С. Алиев, Н. Б. Альтман. – М.; Л.: Химия, 1965. – 156 с.
3. Гун, Р. Б. Нефтяные битумы / Р. Б. Гун. – М.: Химия, 1989. – 153 с.
4. Грудников, И. Б. Производство нефтяных битумов / И. Б. Грудников. – М.: Химия, 1983. – 188 с.
5. Белов, П. С. Основы технологии нефтехимического синтеза / П. С. Белов. – М.: Химия, 1982. – 279 с.
6. Гольдберг, М. М. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов: справ. пособие / М. М. Гольдберг. – М.: Химия, 1978. – 510 с.
7. Целлюлоза и ее производные /Л. Байклз [и др.]. Т. 1–2. – М.: Мир, 1974.
8. Мартинкевич, А. А. Химическая технология мономеров для производства пленкообразующих веществ: тексты лекций по одноименному курсу / А. А. Мартинкевич, Н. Р. Прокопчук. – Минск: БГТУ, 2003. – 124 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.	3
Введение.	5
1. Программа курса.	7
2. Методические указания	9
2.1. Методические указания к выполнению контрольных работ	9
2.2. Методические указания к выполнению лабораторных работ	13
Литература.	23

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЛЕНКООБРАЗЮЩИХ ВЕЩЕСТВ**

Составители: **Мартинкевич** Александр Александрович
Прокопчук Николай Романович

Редактор Л. Г. Кишко

Подписано в печать 01.10.2007. Формат 60 × 84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ.л. 1,4. Уч.-изд.л. 1,5.
Тираж 75 экз. Заказ .

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.

РЕЦЕНЗИЯ

на методическую разработку «Химическая технология мономеров для производства пленкообразующих веществ». Программа, методические указания и контрольные задания для студентов специальности 1-48 01 02 «Технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 03 «Технология лакокрасочных материалов» заочной формы обучения».

(авторы: Мартинкевич А.А., Прокопчук Н.Р.)

Рецензируемая методическая разработка подготовлена в соответствии с тематическим планом издания учебно-методической литературы БГТУ на 2007 год и программой курса «Химическая технология мономеров для производства пленкообразующих веществ» для студентов заочной формы обучения по специальности 1-48 01 02, специализации 1-48 01 02 03.

В методической разработке приведены: подробная программа курса; контрольные задания (20 вариантов) для оценки самостоятельной работы студентов-заочников; достаточный для выполнения контрольной работы перечень литературы. Все это позволит студентам – заочникам организовать свою самостоятельную работу и выполнить контрольные задания. Кроме того, разработка содержит в качестве самостоятельного раздела методические указания по выполнению лабораторных работ, что позволит использовать ее во время сессии.

Представленная разработка отвечает требованиям, предъявляемым к издаваемой методической литературе и может быть рекомендована к изданию на ротапринте университета.

Рецензент

к.т.н., доцент кафедры ХТВМ,
декан заочного факультета

А.А Сакович

Белорусский государственный технологический университет

ВЫПИСКА

из протокола заседания
кафедры ТНС и ППМ

14.11.02.

№3

СЛУШАЛИ: Зав. кафедрой ТНС и ППМ, профессора Прокопчука Н.Р. о рекомендации к изданию методической разработки «Химическая технология мономеров для производства пленкообразующих веществ». Программа, методические указания и контрольные задания для студентов специальности 1-48 01 02 «Технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 03 «Технология лакокрасочных материалов» заочной формы обучения авторов Мартинкевича А.А., Прокопчука Н.Р.

ПОСТАНОВИЛИ: Рекомендовать к изданию на ротапринтере университета методическую разработку «Химическая технология мономеров для производства пленкообразующих веществ». Программа, методические указания и контрольные задания для студентов специальности 1-48 01 02 «Технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 03 «Технология лакокрасочных материалов» заочной формы обучения авторов Мартинкевича А.А., Прокопчука Н.Р.

Зав. кафедрой ТНС и ППМ,
профессор, д.х.н.

Прокопчук Н.Р.

Секретарь, ст.преп., к.т.н.

Касперович О.М.