

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Э. Т. Крутько**  
**А. И. Глоба**  
**Н. Р. Прокопчук**

---

# **ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И КОМПОЗИЦИЙ**

---

**В 2-х частях**

## **Часть 2**

*Утверждено*

*Министерством образования Республики Беларусь  
в качестве учебника для студентов  
учреждений высшего образования по специальности  
«Химическая технология органических веществ,  
материалов и изделий»*

Минск 2021

УДК 667.621.6(075.8)

ББК 35.742я73

К84

**Р е ц е н з е н т ы :**

кафедра высокомолекулярных соединений Белорусского государственного университета (доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой *С. В. Костюк*);

доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией коллоидной химии лиофобных систем ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси» *В. Д. Кошевар*

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

**Крутько, Э. Т.**

К84 Химия и технология пленкообразующих веществ и композиций : учеб. для студентов специальности «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» : в 2 ч. / Э. Т. Крутько, А. И. Глоба, Н. Р. Прокопчук. – Минск : БГТУ, 2021. – Ч. 2. – 262 с.

ISBN 978-985-530-916-2.

Первая часть учебника вышла в 2021 году. Во второй части затронут широкий спектр вопросов, касающихся пленкообразующих веществ. Для каждого типа полимера рассмотрены сырье, производство, применение и свойства как самого полимера, так и лакокрасочных материалов и покрытий на его основе. Особое внимание уделено органорастворимым алкидным, фенолоформальдегидным, эпоксидным, пленкообразующим поликонденсационного типа, а также водно-дисперсионным акриловым пленкообразующим полимеризационного типа. Издание сочетает основательную теоретическую информацию с многочисленными практическими примерами.

Учебник предназначен для студентов специальности «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», а также может использоваться преподавателями учреждений высшего и среднего специального образования, инженерно-техническими и научными работниками, занятыми в области получения, исследования и применения лакокрасочных материалов и покрытий на их основе.

УДК 667.621.6(075.8)

ББК 35.742я73

ISBN 978-985-530-916-2 (Ч. 2) © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2021

ISBN 978-985-530-914-8

© Крутько Э. Т., Глоба А. И.,  
Прокопчук Н. Р., 2021

---

## ОГЛАВЛЕНИЕ

---

Глава 6. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И КОМПОЗИЦИЙ. ПОЛУЧЕНИЕ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ .....	7
6.1. Пленкообразующие на основе полиуглеводородов.....	7
6.2. Пленкообразующие на основе поливинилацетата и его производных .....	13
6.3. Пленкообразующие на основе акриловых полимеров	19
6.4. Пленкообразующие на основе диеновых полимеров и сополимеров.....	35
6.5. Мономеры и олигомеры для получения покрытий на подложке .....	39
Глава 7. ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ И ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ОЛИГОМЕРОВ .....	44
7.1. Пленкообразующие на основе эфиров целлюлозы .....	44
7.2. Природные пленкообразующие смолы .....	48
7.2.1. Канифоль, шеллак, янтарь, копал .....	48
7.2.2. Битумы, асфальты, пеки.....	52
Глава 8. ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ И ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ МОНОМЕРОВ И ОЛИГОМЕРОВ .....	54
8.1. Пленкообразующие на основе растительных масел ....	54
8.2. Модифицированные масла .....	63
8.3. Сиккативы .....	76
8.4. Механизм химического отверждения масляных пленкообразователей.....	80
Глава 9. СИНТЕЗ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И КОМПОЗИЦИЙ. ПОЛУЧЕНИЕ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ .....	83
9.1. Поли- и олигоэфирные пленкообразователи .....	83
9.1.1. Общие понятия и способы получения.....	83

9.1.2. Немодифицированные насыщенные полиэфиры .....	93
9.1.3. Модифицированные олигоэфиры .....	99
9.1.3.1. Олигоэфиры, модифицированные растительными маслами и их жирными кислотами .....	100
9.1.3.2. Олигоэфиры, модифицированные синтетическими жирными кислотами с линейной и $\alpha$ -разветвленной цепью .....	110
9.1.3.3. Олигоэфиры, модифицированные бензойными кислотами .....	116
9.1.3.4. Олигоэфиры, модифицированные канифолью .....	117
9.1.3.5. Алкидно-стирольные олигоэфиры .....	118
9.1.3.6. Уралкиды .....	120
9.1.3.7. Водоразбавляемые олигоэфиры .....	127
9.1.4. Ненасыщенные олигоэфиры .....	129
9.1.4.1. Олигоэфирмалеинаты .....	129
9.1.4.2. Олигоэфиракрилаты .....	134
9.1.4.3. Отверждение ненасыщенных олигоэфиров .....	135
9.1.4.4. Ненасыщенные олигоэфиры, отверждаемые УФ- и радиационным облучением .....	139
9.1.5. Расчет рецептур органорастворимых алкидов ..	140
9.1.6. Охрана окружающей среды при производстве олигоэфиров .....	144
9.2. Фенолоальдегидные пленкообразователи .....	146
9.2.1. Фенолоформальдегидные пленкообразователи .....	146
9.2.1.1. Поликонденсация фенола с формальдегидом при кислотном катализе (новолаки) .....	149
9.2.1.2. Поликонденсация фенола с формальдегидом при основном катализе (резолы) .....	153
9.2.2. Модифицированные фенолоформальдегидные олигомеры .....	158
9.2.3. Полимеры на основе гомологов фенола и формальдегида .....	161
9.2.4. Полимеры на основе фенолов и других альдегидов .....	164

9.2.5. Совмещенные фенолоформальдегидные полимеры.....	166
9.2.6. Технология производства новолачных и резольных олигомеров.....	168
9.3. Аминоальдегидные пленкообразователи .....	176
9.3.1. Основные закономерности синтеза карбаминоформальдегидных олигомеров.....	177
9.3.2. Структура и свойства карбаминоформальдегидных олигомеров.....	182
9.3.3. Модифицированные карбаминоформальдегиды.....	183
9.3.4. Основные закономерности синтеза меламиноформальдегидных олигомеров .....	184
9.3.5. Свойства и применение аминоформальдегидов .....	189
9.3.6. Технология получения аминоформальдегидных олигомеров.....	191
9.4. Циклогексаноновые и циклогексанонформальдегидные пленкообразователи .....	193
9.5. Пленкообразователи эпоксидного типа .....	194
9.5.1. Общие понятия и способы получения эпоксидных олигомеров .....	194
9.5.2. Отверждение эпоксидных олигомеров .....	199
9.5.2.1. Отверждение аминами.....	200
9.5.2.2. Отверждение дикарбоновыми кислотами и их ангидридами.....	201
9.5.2.3. Каталитическое отверждение .....	202
9.5.3. Свойства и применение эпоксидных олигомеров.....	204
9.5.4. Циклоалифатические эпоксидные олигомеры .....	206
9.5.5. Алифатические эпоксидные олигомеры .....	207
9.5.6. Эпоксидированные новолачные олигомеры.....	208
9.5.7. Технология производства эпоксидных олигомеров.....	209
9.5.8. Лакокрасочные материалы на основе эпоксидных олигомеров .....	213
9.6. Пленкообразователи полиуретанового типа.....	218
9.6.1. Общие понятия и способы получения полиуретанов .....	218
9.6.2. Блокированные изоцианаты .....	228

9.6.3. Полиэфируретаны .....	229
9.6.4. Лакокрасочные материалы на основе полиуретановых пленкообразователей .....	231
9.6.5. Технология получения полиизоцианата-биурета .....	232
9.7. Элементоорганические пленкообразующие полимеры .....	234
9.7.1. Общие понятия и способы получения элементоорганических полимеров .....	236
9.7.2. Технология производства олигоорганосилоксанов .....	238
9.7.3. Модифицированные кремнийорганические пленкообразователи. Реакции отверждения. Лакокрасочные материалы на основе модифицированных кремнийорганических пленкообразователей .....	240
9.8. Полиамиды .....	243
9.9. Поликарбонаты .....	250
9.10. Пентапласт .....	252
9.11. Полиимиды .....	253
Глава 10. ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ .....	255
ЛИТЕРАТУРА .....	258

## Глава 6

---

# СИНТЕЗ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И КОМПОЗИЦИЙ. ПОЛУЧЕНИЕ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

---

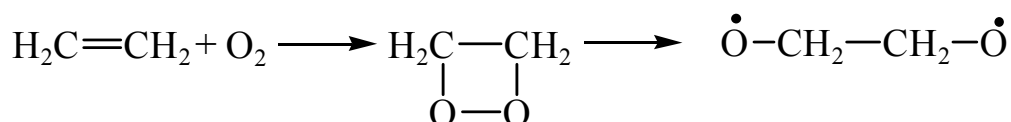
### 6.1. Пленкообразующие на основе полиуглеводородов

К группе пленкообразующих на основе полиуглеводородов относятся карбоцепные полимеры: полиэтилен, полипропилен, галогенсодержащие полиолефины (поливинилхлорид, политетрафторэтилен, перхлорвинил и т. п.), полиакрилаты, каучуки, полимеры винилацетата, продукты их полимераналогичных превращений, инденкумароновые олигомеры и некоторые др.

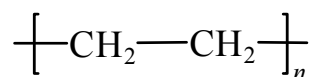
До недавнего времени удельная доля пленкообразующих на основе карбоцепных полимеров в лакокрасочной промышленности была невысокой. Сейчас разработаны новые типы лакокрасочных материалов на основе полиолефинов (водо-, органо- и аэродисперсий), а также принципиально новые методы нанесения покрытий – это расширило возможности использования данных полимеров в качестве пленкообразующих.

Карбоцепные полимеры получают в основном полимеризацией непредельных мономеров. Механизм полимеризации (радикальный, ионный и ионно-координационный) оказывает существенное влияние на структуру и свойства получаемого полимера. Выбор способа проведения полимеризации определяется необходимостью получения полимера с заданными свойствами, а также химической структурой исходного мономера. Направленное изменение свойств карбоцепных полимеров достигается в результате реакций полимераналогичных превращений, представляющих собой один из способов химической модификации полимера.

*Полиэтилен (ПЭ)*. Получают радикальной или ионно-координационной полимеризацией. Радикальную полимеризацию этилена осуществляют при 180–200°C и давлении 200–300 МПа. Инициатор – молекулярный кислород. Образование активных свободных радикалов происходит по схеме



При этом должен образоваться линейный насыщенный полимер следующей формулы:



Однако жесткие условия процесса обуславливают высокую долю реакции передачи цепи, приводящую к образованию разветвленных макромолекул, содержащих некоторое число двойных связей.

Полиэтилен радикальной полимеризации «высокого давления» или «низкой плотности» имеет разветвленное строение, молекулярную массу 19 000–50 000, плотность 910–930 кг/м<sup>3</sup>, степень кристалличности не более 65%, температуру плавления 105–125°C.

Полимеризация этилена по ионно-координационному механизму на катализаторах Циглера – Натта идет при невысоком давлении (0,2–0,5 МПа) и температурах до 80°C. Процесс осуществляют в среде углеводородов в присутствии каталитической системы, состоящей из TiCl<sub>4</sub> и AlCl<sub>3</sub>. Полиэтилен образуется в виде очень мелкодисперсного порошка, набухающего в реакционной среде. Молекулярная масса до 3 · 10<sup>6</sup>, так как отсутствуют реакции обрыва цепи диспропорционированием, плотность 950–960 кг/м<sup>3</sup>.

Разработан также способ полимеризации этилена при среднем давлении (4–8 МПа), температуре 130–170°C в присутствии оксидов металлов переменной валентности, например оксидов хрома, нанесенных на алюмосиликат. По свойствам этот ПЭ сходен с ПЭ низкого давления.

В лакокрасочной промышленности ПЭ применяют для получения термопластичных покрытий. При комнатной температуре ПЭ не растворяется в органических растворителях, лишь при 70°C он начинает набухать, а затем и растворяться в ароматических и хлорированных углеводородах. Однако при охлаждении ПЭ выпадает

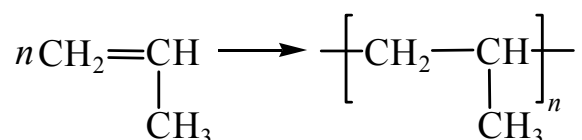


из них в виде порошка, поэтому в качестве пленкообразователя его используют только для получения порошковых ЛКМ и органодисперсий.

Для получения порошковых материалов применяют ПЭ высокого давления. Из-за невысокой молекулярной массы и относительно низкой температуры плавления порошки ПЭ за счет сплавления частиц легко образуют сплошные покрытия в результате термообработки при 170–180°C. В состав композиций обязательно вводят термо- и светостабилизаторы (фенил- $\alpha$ -нафтиламин). Покрытия обладают хорошими физико-механическими, антикоррозионными и электроизоляционными свойствами.

Недостаток – невысокая адгезия и повышенная склонность к растрескиванию при эксплуатации.

*Полипропилен*

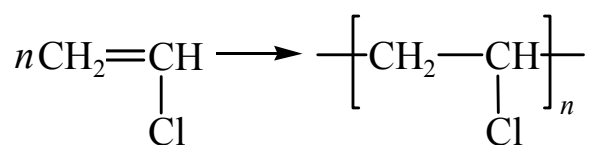


Полимеризуется пропилен ( $T_{\text{кип}} = -47,7^\circ\text{C}$ ) по ионно-координационному механизму в растворе углеводородов (бензин или др.) при температуре 70–100°C и давлении 1,0–1,2 МПа. Катализатор – комплекс  $\text{TiCl}_3$  с триэтилалюминием  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  или диэтилалюминийхлоридом  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ . В зависимости от условий проведения полимеризации (состав каталитической системы и мольное соотношение компонентов, температура, растворитель) можно получить полипропилен с молекулярной массой от 20 000 до 500 000 различной молекулярной структуры: атактический, изотактический, синдиотактический и стереоблочный. Изомеры различаются даже по внешнему виду: изотактический – порошок белого цвета; атактический – каучукоподобный продукт или высоковязкая жидкость, не кристаллизующаяся при охлаждении.

В лакокрасочной промышленности полипропилен применяют в качестве термопластичного пленкообразующего в порошковых материалах. Наилучшее качество покрытий достигается при использовании полипропилена с содержанием атактической фракции 8–14%. Атактическая фракция оказывает пластифицирующее влияние на полипропилен и значительно улучшает физико-механические свойства покрытий.

Полипропилен наносят на подложку, нагретую до 210–250°C. Окончательное формирование покрытия происходит при 170–180°C. Для получения покрытия с хорошими декоративными свойствами необходимо быстрое его охлаждение, например, в холодной воде (закалка). Свойства и области применения полипропиленовых покрытий аналогичны свойствам и областям применения полиэтиленовых покрытий. Среди полиолефинов полипропилен наиболее теплостойкий и наименее морозостойкий полимер.

#### *Поливинилхлорид*



Получают полимеризацией мономера в массе, эмульсии и суспензии. Наиболее часто применяются эмульсионный и суспензионный способы синтеза. Молекулярная масса суспензионного поливинилхлорида – 50 000–100 000. Поскольку поливинилхлорид – хрупкий и неморозостойкий материал, без пластификаторов он не используется. Пластификаторы к поливинилхлориду добавляют в больших количествах – до 50% (иногда до 150% от массы полимера).

*Пластификаторы* – алкилфталаты, жидкие хлорированные углеводороды, эфиры фосфорной кислоты и др. Часто применяют эпоксицированные масла, являющиеся одновременно и стабилизаторами.

Из-за нерастворимости в обычных растворителях ПВХ используется в лакокрасочной промышленности только в виде ПВХ-пластизолов и органозолов, а также в порошковых красках, наносимых во взвешенном слое. ПВХ-пластизолы представляют собой пастообразную смесь порошкообразного ПВХ с пластификатором, которая при температуре приблизительно 200°C способна образовывать прочную и эластичную гомогенную пленку. В органозолах дополнительно содержится органический растворитель.

Сополимеры винилхлорида со сложными и простыми виниловыми эфирами и / или другими соединениями обладают намного большей растворимостью, чем ПВХ. Они используются как гибкие, термопластичные пленкообразователи в виде растворов в органических растворителях или дисперсий, которые способны к образованию покрытия за счет физического высыхания. Покрытия обладают

высокой механической прочностью и атмосферостойкостью. Они применяются для защиты металлов.

Для улучшения свойств полихлорвиниловых покрытий часто осуществляют сополимеризацию с другими мономерами (винилацетат, винилиденхлорид, малеиновый ангидрид).

Введение гидроксильных групп в состав сополимеров (омыление сополимеров винилхлорида с винилацетатом) приводит к улучшению их адгезии. Кроме того, дает возможность получать на их основе в сочетании с полиизоцианатами, карбамидо-, меламино- и фенолоформальдегидными олигомерами термореактивные покрытия с повышенными показателями прочностных и защитных свойств.

Органозоли на основе поливинилиденфторида (ПВДФ, формула мономера  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ) образуют чрезвычайно атмосферостойкие покрытия на металлах. В отличие от ПВХ, ПВДФ не подвержен разрушению при воздействии естественного УФ-излучения.

При производстве лакокрасочных материалов на основе ПВХ особенно важное значение имеет правильный выбор пигментов. Соединения координационно-ненасыщенных металлов, относящихся к переходной группе (например, цинк и кадмий), нельзя использовать в качестве пигментов, так как они ускоряют дегидрохлорирование полимера. Весьма эффективны соединения металлов, являющиеся стабилизаторами поливинилхлорида, – основные соли и оксиды свинца, соединения бария, кальция и стронция.

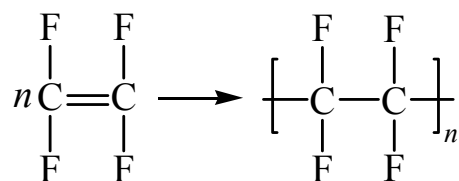
**Другие хлорированные полимеры.** Если раньше хлорированию подвергали природный каучук для получения «хлорированного каучука», то в настоящее время хлорируют в основном только синтетические полимеры с целью улучшения их химической стойкости и растворимости, такие, как полиизопрен (синтетический каучук), полиэтилен, полипропилен и сополимеры этилена с винилацетатом. При хлорировании происходят реакции замещения атомов водорода на атомы хлора, присоединение хлора по двойным связям при их присутствии и циклизация в большей или меньшей степени (образование циклов в молекулярной цепи). Хлорированный полиизопрен содержит 65–67% мас. хлора; хлорированные полиолефины содержат примерно то же количество хлора; сополимеры этилена с винилацетатом присоединяют значительно меньшее количество хлора.

Хлорированные полимеры отличаются очень высокими водостойкостью, химической и атмосферостойкостью, они совмещаются со многими другими пленкообразователями и растворяются в обычных растворителях, таких как ароматические углеводороды и сложные эфиры.

Их используют преимущественно в ЛКМ физической сушки для улучшения атмосферостойкости и противокоррозионной защиты как альтернативу сополимерам винилхлорида.

В присутствии основных пигментов, таких как оксид цинка или литопон (смесь сульфата бария с сульфидом цинка), и / или при повышенных температурах хлорированный каучук проявляет склонность к разложению с выделением хлористого водорода. Поэтому температура при длительной эксплуатации покрытий на основе хлорированного каучука не должна превышать 60°C.

#### *Политетрафторэтилен*



Обладает уникальными свойствами – исключительно высокой термо- и химической стойкостью. Химическая стойкость обусловлена высокой прочностью связи C–F (486 кДж/моль – наибольшее из всех известных в органической химии значений энергии связи углерода с различными элементами). В то же время размеры атомов фтора (сумма радиусов двух атомов фтора равна длине связи C–C) и их спиральное расположение делают недоступными для атаки химическими реагентами связи C–C.

Политетрафторэтилен обладает очень высокой термостабильностью – начинает разлагаться выше 425°C, при комнатной температуре не горит даже в среде кислорода. В широком диапазоне температур не изменяются диэлектрические характеристики этого полимера (диэлектрическая постоянная и тангенс угла диэлектрических потерь).

Для достижения оптимальных эксплуатационных характеристик необходимо использовать политетрафторэтилен с максимально большой молекулярной массой и низкой степенью кристалличности. Степень кристалличности можно регулировать в процессе формирования лакокрасочных покрытий.

В лакокрасочной промышленности применяют в основном политетрафторэтилен, полученный эмульсионной полимеризацией

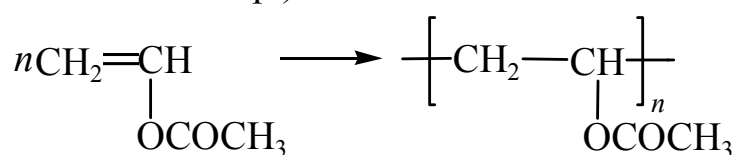
в присутствии водорастворимых инициаторов, эмульгаторов и стабилизаторов. При создании покрытий политетрафторэтилен используют чаще всего в виде водных дисперсий с размером частиц 0,06–0,40 мкм, в которые для стабилизации и улучшения смачивания вводят 9–12% (от массы полимера) поверхностно-активных веществ. Содержание полимера в дисперсиях составляет не менее 50%. После нанесения дисперсии полимера на поверхность и испарения жидкой фазы проводят термообработку покрытия (при 360°C), в процессе чего происходит спекание частиц и образование сплошной пленки. В результате термообработки повышаются и механические свойства покрытия, так как обычно она сопровождается снижением степени кристалличности политетрафторэтилена.

На основе политетрафторэтилена получают и порошковые материалы. Для этого используют политетрафторэтилен с пониженной степенью кристалличности. Порошки наносят методами газоплазменного напыления, распыления в электрическом поле высокого напряжения и в кипящем слое. Покрытия на основе политетрафторэтилена успешно применяются в тех случаях, где требуется высокая термо- и химическая стойкость наряду с хорошими диэлектрическими свойствами.

Недостатки: низкая адгезия, обусловленная высокой химической инертностью, а также хладотекучесть, т. е. способность легко деформироваться даже при комнатной температуре под действием небольших механических нагрузок. Перечисленные недостатки в ряде случаев ограничивают применение этого ценного полимера.

## 6.2. Пленкообразующие на основе поливинилацетата и его производных

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



На основе поливинилацетата выпускаются лаки, грунтовки и краски по дереву. Покрытия светостойки и обладают удовлетворительной адгезией.

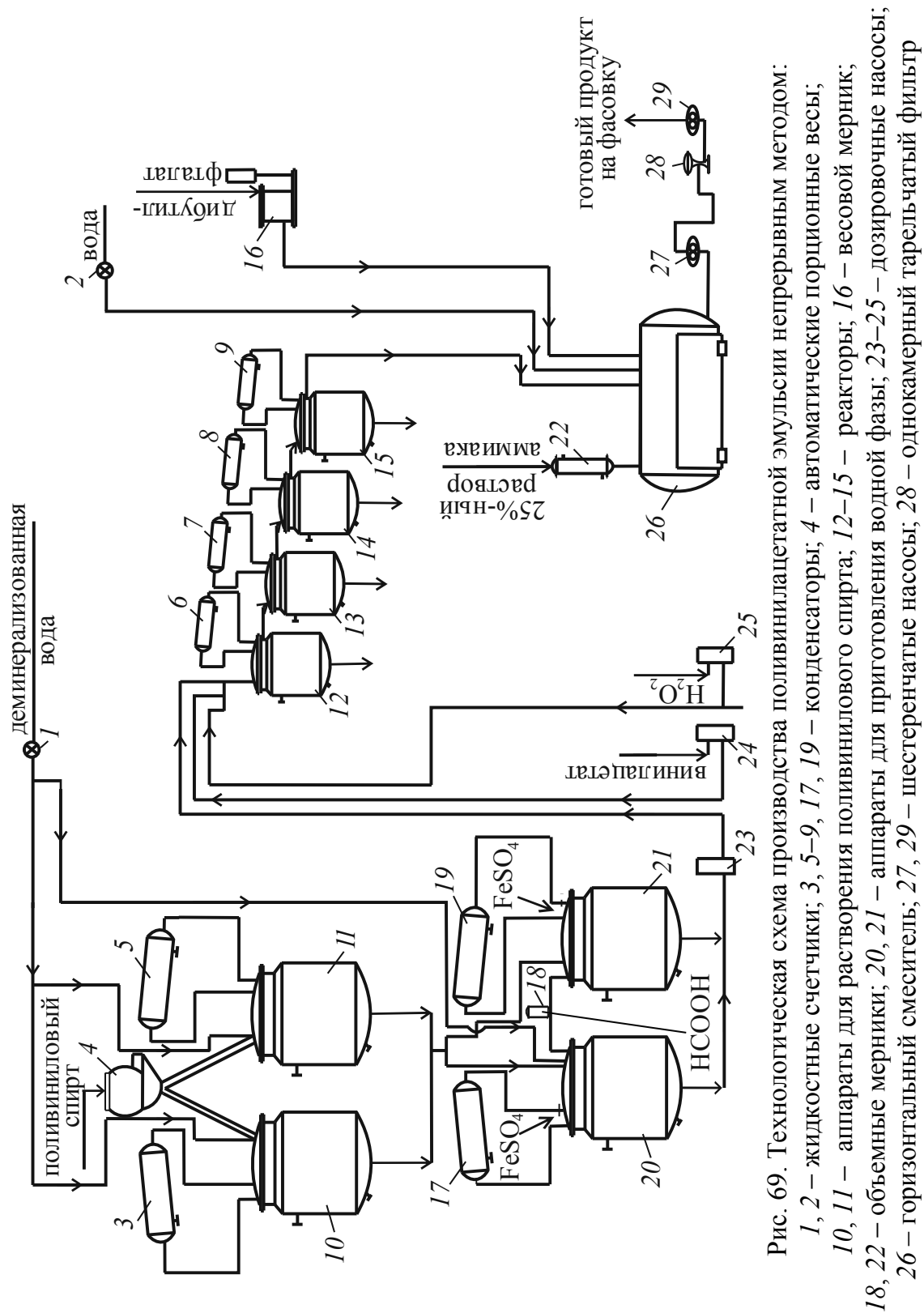
Более широкое промышленное распространение имеет процесс эмульсионной полимеризации винилацетата в водном растворе поливинилового спирта с пероксидными или гидропероксидными инициаторами (пероксид водорода, персульфат калия или аммония). Этим способом получают поливинилацетатные дисперсии (ПВАД), концентрация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

Полимеризацию винилацетата (рис. 69) проводят в каскаде реакторов 12–15, в которые непрерывно через дозировочные насосы 23–25 подают мономер, пероксид водорода и водную фазу в строго заданном соотношении. Водная фаза представляет собой водный раствор поливинилового спирта с добавками сульфата железа и муравьиной кислоты. Готовят водную фазу в двух парах аппаратов (10, 20 и 11, 21), работающих попеременно: в аппаратах 10 и 11 – водный раствор поливинилового спирта, а в аппаратах 20 и 21 добавляют к нему муравьиную кислоту и сульфат железа. Полимеризацию винилацетата начинают при 80–85°C при интенсивном кипении мономера (первый реактор в каскаде) и оканчивают при 65–70°C (последний реактор в каскаде). Степень завершения процесса составляет не менее 99%.

Поливинилацетатная дисперсия (ПВАД) из последнего реактора в каскаде поступает самотеком в горизонтальные смесители 26, работающие попеременно (на схеме условно показан один смеситель), в которых проводится ее нейтрализация водным раствором аммиака и доведение до необходимой вязкости водой. Пластификацию дисперсии также осуществляют в этих смесителях. Готовую дисперсию очищают фильтрацией на фильтре 28.

В ПВАД, используемые в качестве пленкообразующих систем воднодисперсионных красок, добавляют 7–15% пластификатора дибутилфталата.

Температура стеклования гомополимера винилацетата излишне высока, что ограничивает его применение во многих случаях. Кроме того, ПВА сравнительно легко омыляется. Эти недостатки могут быть устранены сополимеризацией с соответствующими мономерами, что значительно повышает совместимость сополимеров.



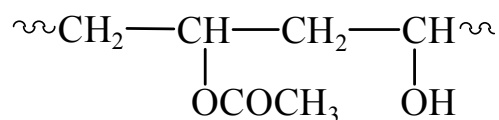
Введение кислых групп, обычно сополимеризацией с кротоновой кислотой, повышает адгезию к металлам.

ПВА и сополимеры винилацетата используются в физически высыхающих ЛКМ и покрытиях в качестве основного пленкообразователя или в качестве добавок, повышающих адгезию, светостойкость, блеск и сухой остаток.

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). Модификацией водоразбавляемыми олигомерами получают термостойкие 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.

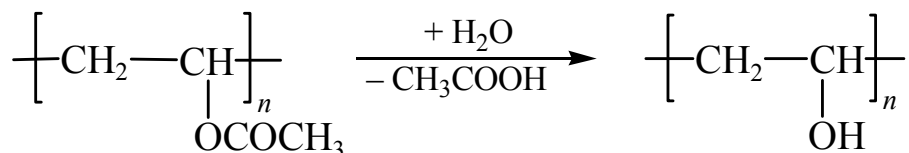
Недостатки покрытий: невысокая температура размягчения, заметная гидрофильность, слабая стойкость к щелочам.

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 ПВА до содержания ацетатных групп менее 0,5%. Гидролиз проводят в спиртовой, щелочной или кислой среде:

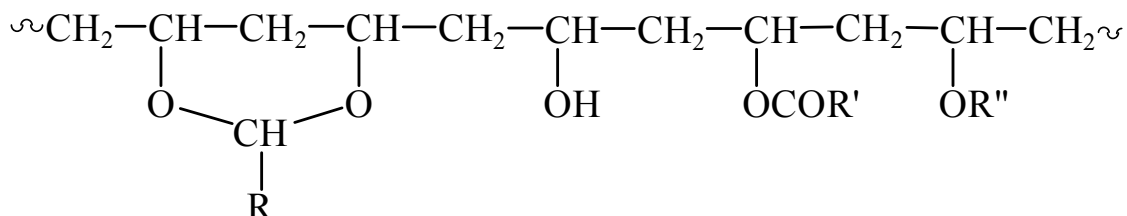


Поливиниловый спирт – кристаллизующийся полимер. Он растворяется в воде (выше 70°C), но не растворяется в одноатомных низкомолекулярных спиртах. При 140°C он размягчается, но не плавится; при 160°C и выше темнеет и дегидратирует.





при этом могут быть получены полимеры, содержащие различные боковые группы:



Здесь R, R' и R'' – алкильные радикалы C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>.

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

*Поливинилформаль.* 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 поливинилформали с резольным олигомером, растворитель – трикрезол. «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 – поливинилформальэтилаль.

*Поливинилбутираль.* Степень ацеталирования 55–75%. Обладает высокой адгезией к металлам. Хорошо совмещается с феноло-, мочевино- и меламиноформальдегидами, нитратом целлюлозы и другими, 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.

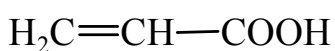
### 6.3. Пленкообразующие на основе акриловых полимеров

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

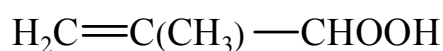
Они могут быть получены в виде растворов или твердых веществ радикальной полимеризацией в растворе, массе, эмульсии или суспензии акриловых мономеров.

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

Мономеры:



акриловая кислота

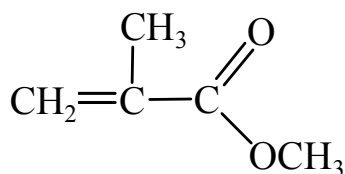


метакриловая кислота

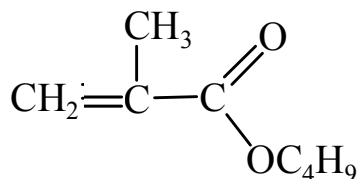
и их производные общей формулы



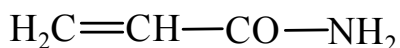
в том числе эфиры, амиды, нитрилы, например:



метилметакрилат



бутилметакрилат

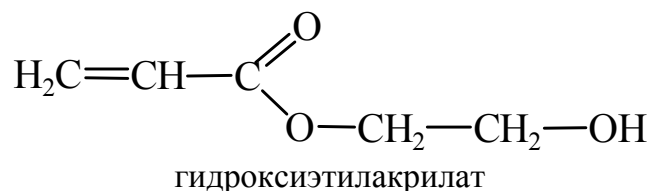


акриламид

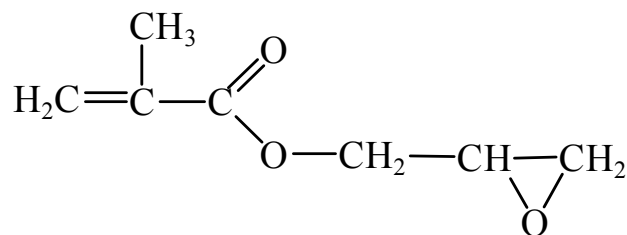


акрилонитрил

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

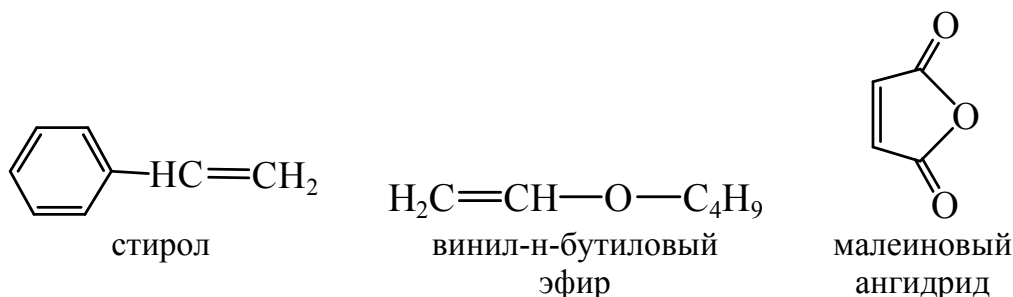


гидроксиэтилакрилат

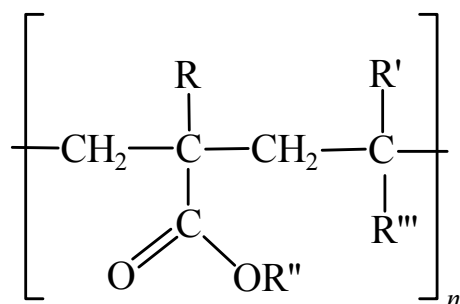


глицидилметакрилат

Из мономеров других типов при синтезе полиакрилатов чаще используют

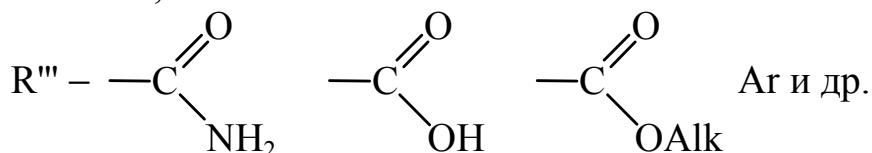


Схематически полиакриловый сополимер можно представить следующей формулой:



Здесь R, R' – H или Alk;

R'' – Alk;



«Чистые акрилаты», состоящие только из акриловых мономеров, характеризуются хорошими химической и фотохимической стойкостью, что объясняет их исключительно высокую атмосферостойкость. Их важные для применения физические свойства определяются величиной средней молекулярной массы, молекулярно-массовым распределением и температурой стеклования ( $T_{\text{ст}}$ ).

Средняя молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение зависят от условий полимеризации. Среднечисловая молекулярная масса может варьироваться от 1000 до 3000 г/моль в случае смол для материалов с высоким сухим остатком и до нескольких десятков тысяч г/моль в случае обычных высокомолекулярных твердых смол. Для того чтобы получать наиболее низкую вязкость растворов полимеров, а следовательно, и более высокое содержание сухого остатка, необходимо, чтобы полимер имел узкое молекулярно-массовое распределение.

Для сополимеров с не слишком малой молекулярной массой температуры стеклования можно приблизительно рассчитать по уравнению Фокса, исходя из температур стеклования гомополимеров соответствующих мономеров; в случае физически высыхающих (термопластичных) акриловых смол температура стеклования приблизительно равна или несколько выше комнатной.

Справедливы следующие зависимости:

- чем выше  $T_{ст}$ , тем более твердыми (но и менее гибкими) будут пленки;
- $T_{ст}$  увеличивается при химической сшивке;
- $T_{ст}$  полиметакрилатов выше, чем полиакрилатов.

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 C<sub>1</sub> до C<sub>14</sub> и его разветвленности алкилакрилат превращается в пластифицирующий сомономер.

Неакриловые компоненты также изменяют в широких пределах свойства пленкообразователя.

Акрилаты, сополимеризованные со стиролом, называют «стиролакрилатами». Стирол значительно дешевле акриловых мономеров. С одной стороны, он придает сополимерам повышенную твердость, гидрофобность (водостойкость) и щелочестойкость; с другой – приводит к повышению склонности к пожелтению и мелению наряду с увеличением хрупкости. Винилбутиловый эфир придает сополимеру эластичность.

Таким образом, подбором компонентов и регулированием их соотношения можно получать сополимеры, удовлетворяющие различным требованиям.

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

*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.

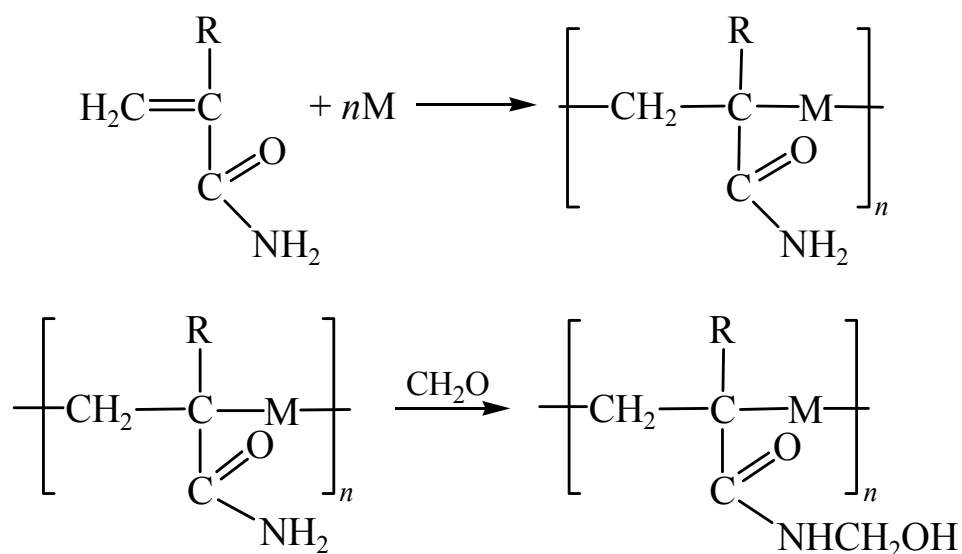
*Термореактивные полиакрилаты* получают сополимеризацией двух или более сомономеров, по крайней мере один из которых, помимо двойной связи, имеет какую-либо функциональную группу. Отверждение таких материалов происходит в результате химических превращений, в которых участвует данная функциональная группа,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

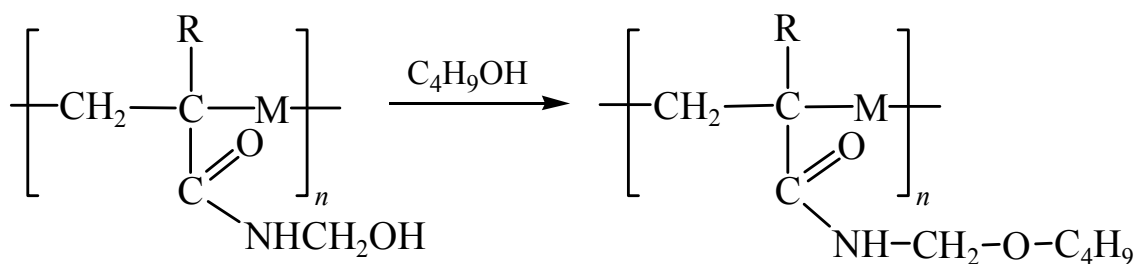
По типу таких функциональных групп термореактивные полиакрилаты подразделяются:

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

Полиакрилаты с N-метилольными группами получают при использовании акрил- или метакриламида в качестве сомономера. Так получают, например, сополимеры этих амидов с бутилметакрилатом, акрилонитрилом, стиролом и др.

При последующей обработке сополимеров формальдегидом образуются N-метилольные производные амидов. Для увеличения стабильности этих сополимеров часть их этерифицируют н-бутиловым спиртом. Схематически образование полиакрилатов с N-метилольными группами и их этерифицированных производных можно представить следующим образом:





где М – сомономер.

Метилотермозимированные сополимеры акрил- и метакриламида при 160–170°C могут отверждаться по обычным реакциям конденсации N-метилотермозимных производных или их эфиров. Для отверждения этих полимеров могут быть использованы и отвердители – феноло-, карбамидо-, меламинаформальдегидные и эпоксидные олигомеры, полиизоцианаты и гексаметоксиметилмеламин.

Массовая доля амидных звеньев в сополимере не должна превышать 30%, в противном случае резко повышается хрупкость покрытий.

Полиакрилаты с эпоксидными группами получают полимеризацией смеси мономеров, один из которых содержит эпоксидную группу (глицидилакрилат, глицидилметакрилат). Эти сополимеры отверждаются всеми обычными отвердителями эпоксидных олигомеров. Но их применение ограничено дефицитностью глицидиловых эфиров.

В состав гидроксилсодержащих полиакрилатов входят гидроксипропил- или гидроксипропилметакрилаты. Они отверждаются полиизоцианатами, а также меламина- и карбамидоформальдегидными олигомерами.

Карбоксилсодержащие сополимеры получают введением в состав акрилового сополимера от 3 до 25% одноосновных ненасыщенных карбоновых кислот, например акриловой или метакриловой. Применяют и двухосновные непредельные кислоты или их ангидриды (например, малеиновый). Сополимеры, содержащие до 5% непредельных кислот, иногда используют как термопластичные. Небольшое количество полярных карбоксильных групп придает покрытиям на их основе повышенную адгезию.

Карбоксилсодержащие сополимеры отверждаются при взаимодействии карбоксильных групп с эпоксидными, а также с меламина- и карбамидоформальдегидными олигомерами.

Покрытия на основе сополимеров акрилового ряда оптически прозрачны, с высоким блеском, химической стойкостью, стойкостью

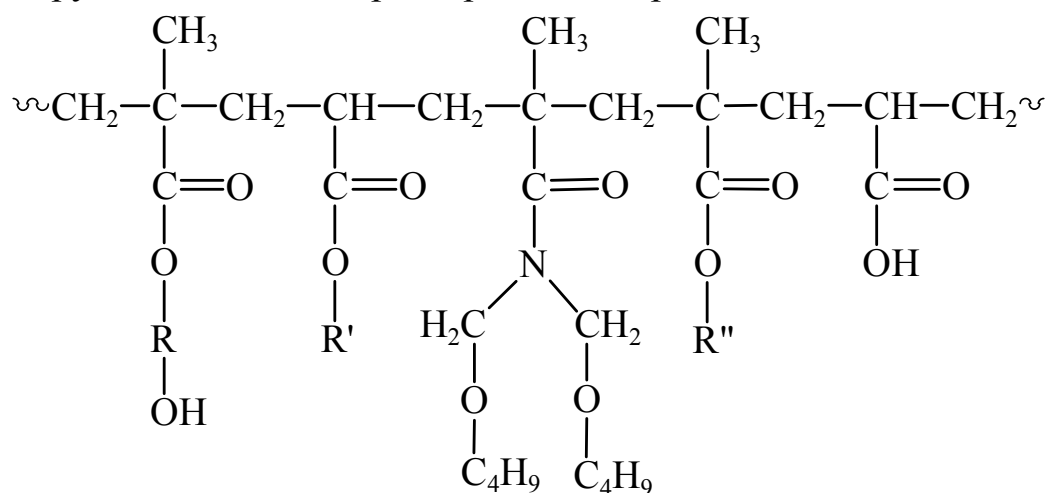
к старению. Покрyтия на основе термопластичных полиакрилатов обладают высокой атмосфeро- и светостойкостью. Они бесцветны, хорошо шлифуются и полируются, сохраняют блеск в течение длительного времени.

Термореактивные полиакрилаты образуют пленки с высокой механической прочностью, сохраняющейся в условиях повышенных температур, высокой водо- и атмосфeро-, бензо- и химической стойкостью, высокой адгезией к металлам, а также хорошими декоративными свойствами.

Покрyтия на основе полиакрилатов с метилольными группами характеризуются особенно высокой адгезией к различным металлам и грунтовкам, очень высокой механической прочностью и высокой водостойкостью. Полиакрилаты с эпоксидными группами обладают исключительными антикоррозионными свойствами.

Сшиваемые внешними отвердителями акриловые смолы обычно содержат различное количество гидроксильных групп («полиакриловые полиолы»). Кроме того, в них вводят путем сополимеризации определенное количество кислотных групп, чтобы обеспечить катализ реакций сшивания, улучшить адгезию и, при необходимости, добиться водорастворимости.

Самосшивающиеся акриловые смолы, кроме гидроксильных и карбоксильных групп, содержат еще N,N-бис-бутоксиметиламидные группы, способные реагировать с первыми:



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. В качестве растворителей используют сложные эфиры, кетоны, ароматические углеводороды. Полиакрилаты для лаков получают полимеризацией мономеров в суспензии или в растворителе. Растворы непосредственно используют в виде лаков.

Лаки на основе полиакрилатов применяют в автомобилестроении, для окраски рулонного металла, алюминиевых строительных конструкций, а также бытовых приборов (стиральных машин, холодильников).

*Неводные дисперсии* полиакрилатов с размером частиц 0,1–30,0 мкм могут быть, например, получены путем сополимеризации акриловых мономеров со стабилизатором в летучих органических растворителях, не растворяющих сополимеры (алифатические углеводороды). В качестве стабилизаторов используют акриловые мономеры с заместителями, имеющими высокое сродство с жидкостью, выполняющей роль реакционной среды, например лаурилметакрилат.

Одна из областей применения водных дисперсий акрилатов – автомобильная промышленность. Их используют также для получения высококачественных покрытий с хорошей адгезией к различным подложкам – ткани, бумаге, дереву, бетону, кирпичу и т. д. Кроме того, применяют в строительных красках (из-за малой проницаемости в подложку и высокой тиксотропности).

*Водные дисперсии (латексы)* получают эмульсионной полимеризацией в присутствии водорастворимых инициаторов и ПАВ (эмульгаторов). На их основе выпускают эмульсионные краски для защиты изделий из черных и цветных металлов и для наружной и внутренней отделки помещений.

*Водорастворимые полиакрилаты* синтезируют сополимеризацией нескольких мономеров, из которых по крайней мере два имеют разные полярные реакционноспособные группы, обеспечивающие растворимость полимера в воде и его отверждение на подложке.

Их получают:

- 1) сополимеризацией акриловых мономеров в смешивающихся с водой органических растворителях;

2) эмульсионной сополимеризацией с последующим переводом латекса в водный раствор нейтрализацией карбоксильных групп сополимера аминами.

Водорастворимые полиакрилаты используются для получения ЛКМ, наносимых методом электрофореза. Образующиеся пленки отличаются лучшей адгезией к подложке, чем покрытия из полиакрилатов, нанесенные другими методами.

Для получения *порошковых материалов* используют только термореактивные полиакрилаты с карбоксильными, гидроксильными и эпокси-группами. В порошковых материалах сополимеры применяют в сочетании с отвердителями. Полиакрилатные порошковые материалы наносят методом электростатического распыления и используют для окраски кузовов автомобилей, бытовых электроприборов и т. д.

На рис. 70 представлена схема производства акрилового сополимера эмульсионным способом.

В реакторе 6, снабженном пароводяной рубашкой, готовят водную фазу, состоящую из воды, нагретой до 50°C, и эмульгатора, и при интенсивном перемешивании загружают смесь мономеров, очищенных от ингибитора, и предварительно приготовленный раствор водорастворимого инициатора (например, персульфата аммония). Сополимеризацию проводят в токе азота при 75–80°C. По окончании синтеза эмульсию сополимера при непрерывном перемешивании передают в аппарат 9, в котором находится 10%-ный раствор хлорида натрия, нагретый до 60–70°C; при этом происходит разрушение эмульсии сополимера. Затем реакционную смесь, предварительно охлажденную до 30°C, подают на горизонтальную промывочную центрифугу 10 со шнековой выгрузкой осадка, в которой полимер отжимается от водной фазы и промывается водой. Сушку отжатого и промытого полимера проводят в сушилке «кипящего слоя» 12, после чего готовый сополимер через приемный бункер 13 направляется на фасовку.

Схема производства акрилового сополимера в растворителе приведена на рис. 71.

Синтез сополимера по этой схеме проводится в реакторе 10, снабженном рубашкой для обогрева водяным паром. В него загружают растворитель (через жидкостный счетчик 6) и из весового мерника 5 предварительно приготовленную смесь мономеров, содержащую необходимое количество органорастворимого инициатора.

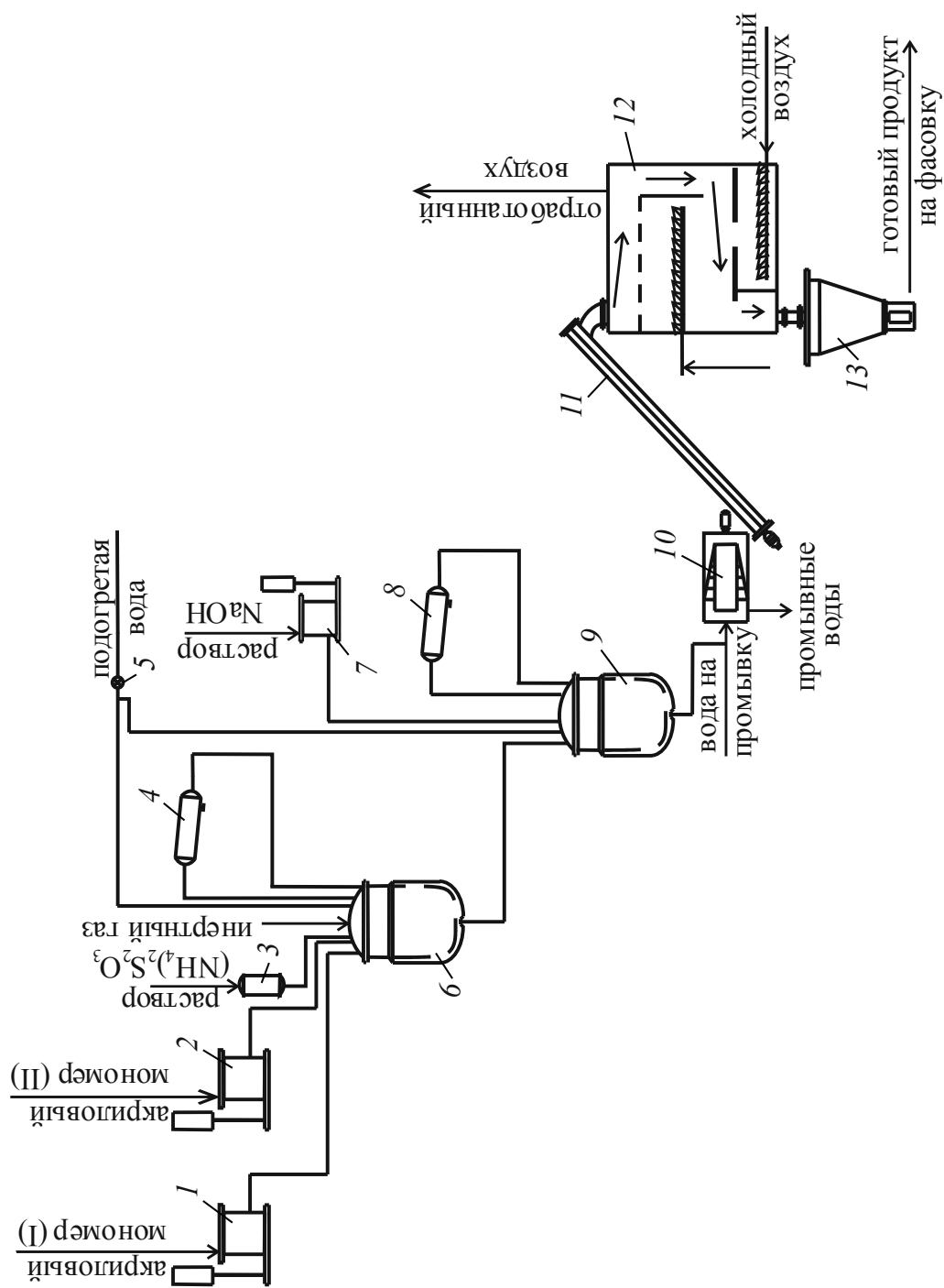


Рис. 70. Технологическая схема процесса производства полиакрилата эмульсионным способом:

1, 2, 7 – весовые мерники; 3 – объемный мерник; 4, 8 – конденсаторы; 5 – жидкостный счетчик; 6, 9 – реакторы; 10 – промывочная центрифуга; 11 – шнек; 12 – сушилка «кипящего слоя»; 13 – приемный бункер

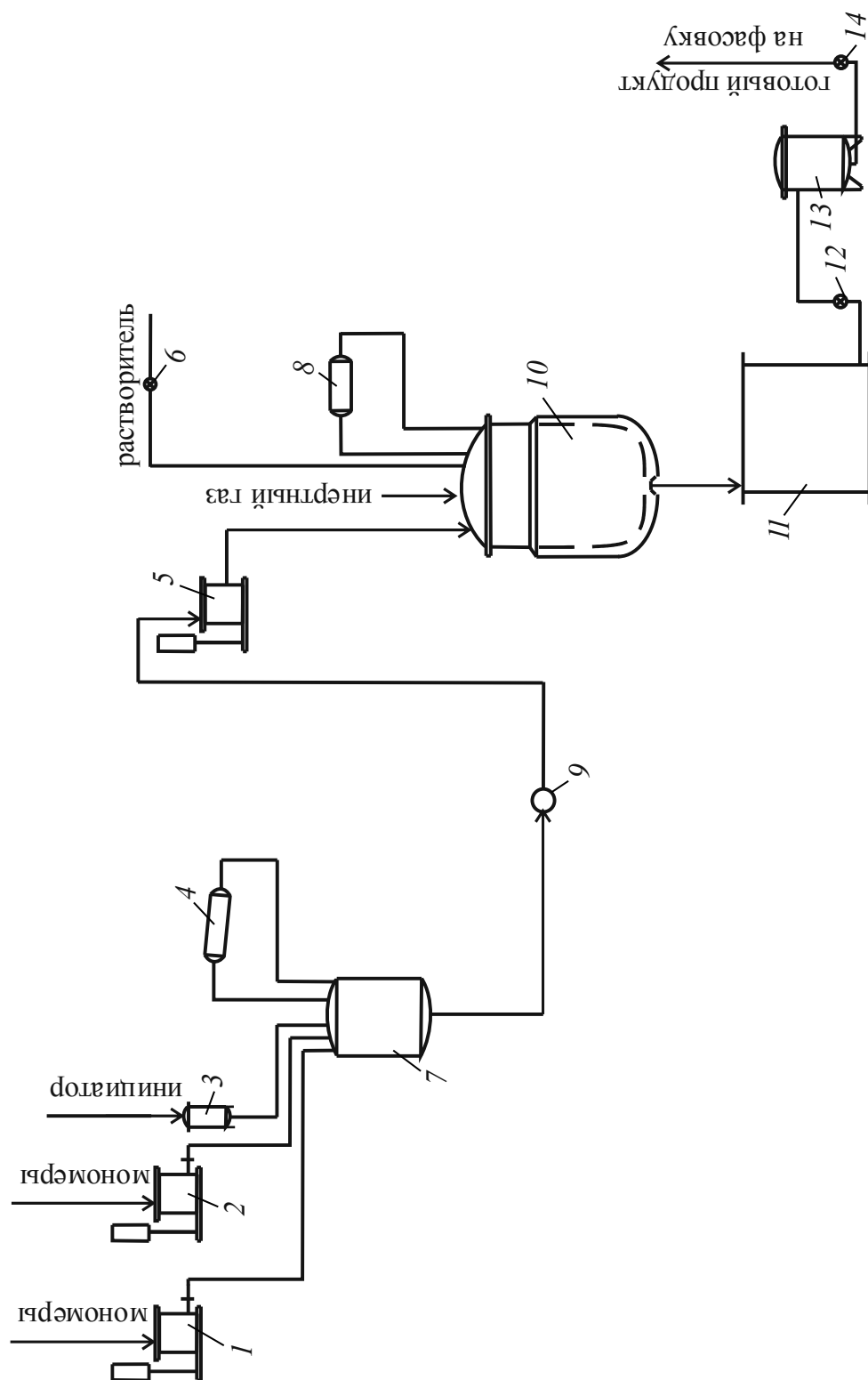


Рис. 71. Технологическая схема процесса производства полиакрилата в растворителе:

1, 2, 5 – весовые мерники; 3 – объемный мерник; 4, 8 – конденсаторы; 6 – жидкостный счетчик; 7 – смеситель; 9 – центробежный насос; 10 – реактор; 11 – промежуточная емкость; 12, 14 – шестеренчатые насосы; 13 – тарельчатый фильтр

Смесь мономеров с добавкой инициатора готовят в аппарате 7, в который все необходимые компоненты подаются из весовых мерников 1 и 2 и объемного мерника 3. Сополимеризацию проводят при 60–90°C (в зависимости от вида исходных мономеров и инициатора) в токе инертного газа. Полученный раствор сополимера (лак) сливают в промежуточную емкость 11, откуда направляют его вначале на очистку фильтрацией, а затем на фасовку.

Современные способы полимеризации в массе акриловых мономеров осуществляют как непрерывный процесс при повышенных температурах в отсутствие инициаторов.

***Применение акриловых сополимеров в ЛКМ и покрытиях.***  
*Несшиваемые акриловые смолы* выпускают в виде 40–60%-ных вязких растворов или твердых блочных либо суспензионных полимеров. Они могут быть как самостоятельными пленкообразователями, так и вспомогательными в смесевых физически высыхающих ЛКМ широкого спектра применения почти по любым подложкам. Их характерные свойства: водо-, щелочестойкость, гибкость, хорошая адгезия, превосходная стойкость к пожелтению (в отсутствие стирола) и сохранение блеска при эксплуатации вне помещений. Из других областей применения несшиваемых акриловых смол можно упомянуть анилиновые печатные краски и краски для глубокой печати, а также клеи, эффективные при кратковременном прижатии.

*Сшиваемые введением отвердителя акриловые смолы* используют в виде однокомпонентных ЛКМ горячей сушки или в виде двухкомпонентных систем воздушной либо принудительной сушки. Из-за экологических требований наблюдается тенденция к более широкому применению систем со средним или высоким содержанием сухого остатка. ЛКМ горячей сушки обычно основаны на комбинации полиакрилатполиола / меламиноформальдегидной смолы или блокированного полиизоцианата. Используют также и другие системы, которые сшиваются за счет реакций между эпоксидными и карбоксильными группами. Покрытия на основе таких систем очень прочные и долговечные, поэтому на их основе изготавливают ЛКМ промышленного назначения (включая автомобильные грунтовки) и материалы для окраски рулонного металла и консервных банок.

Двухкомпонентные системы отверждают полиизоцианатами. Для достижения наилучшей стойкости к пожелтению и атмосферостойкости необходимо использовать алифатические полиизоцианаты.

Двухкомпонентные системы применяют в тех случаях, когда к покрытиям предъявляются повышенные требования и горячая сушка невозможна (ремонтная окраска транспортных средств, самолетов, высококачественной кухонной мебели и т. д.).

Самосшивающиеся акриловые смолы по-прежнему используют в промышленности, в частности в области ЛКМ для предметов домашнего обихода. На их основе нельзя разработать материалы с высоким сухим остатком.

*Водоразбавляемые акриловые смолы.* Если акриловые сополимеры содержат достаточное количество свободных карбоксильных групп, введенных путем сополимеризации с (мет)акриловой кислотой, они становятся водорастворимыми после нейтрализации аммиаком или аминами. Растворитель, который использовался при полимеризации в растворе, либо остается в качестве соразтворителя в водоразбавляемых ЛКМ, либо его отгоняют после завершения полимеризации. Стойкость к гидролизу акриловых смол обуславливает отсутствие проблем, связанных со стабильностью при хранении таких водных материалов.

Водные однокомпонентные акриловые ЛКМ обычно подвергают горячей сушке совместно с водоразбавляемыми смолами как отвердителями (типа гексаметоксиметилмеламин, блокированных полиизоцианатов и др.). Карбоксильные группы способствуют ускорению реакции отверждения. Однако в настоящее время известны и двухкомпонентные водоразбавляемые ЛКМ со свободными полиизоцианатами, вводимыми эмульгированием.

Вследствие анионного полиэлектролитного строения водорастворимых акриловых смол они могут быть использованы как пленкообразователи в ЛКМ анодного электроосаждения, хотя такие материалы в настоящее время имеют ограниченное применение.

*Акриловые дисперсии.* Полимерные дисперсии, часто называемые просто «дисперсиями», представляют собой полимеры, полученные эмульсионной полимеризацией.

Полимерные дисперсии являются низковязкими голубоватыми, мутными или молочно-белыми жидкостями. Эти микрогетерогенные системы состоят в основном из почти сферических полимерных частиц («латексных частиц»), равномерно распределенных обычно в водной фазе. С точки зрения коллоидной химии данные частицы называют дисперсной внутренней фазой, а жидкость — внешней фазой или дисперсионной средой.

В полимерных дисперсиях вместо таких химических характеристик полимера, как средняя молекулярная масса (обычно свыше 100 000 г/моль) и молекулярно-массовое распределение, используют средний размер частиц (обычно от 0,05 до 0,80 мкм) и распределение частиц по размерам. Между молекулярной массой и размером частиц нет прямой зависимости. Поскольку макромолекулы полностью находятся внутри латексных частиц, молекулярная масса не влияет на вязкость системы.

Как минимум водная фаза содержит стабилизаторы, такие как поверхностно-активные вещества (эмульгаторы) и / или защитные коллоиды наряду с продуктами разложения инициатора. Она может также содержать буферные вещества (для регулирования pH), противовспенивающие добавки и консерванты для защиты от микроорганизмов.

При использовании дисперсий в лакокрасочной промышленности частицы латекса всегда являются сополимерами следующих основных типов:

- чистые акрилатные («чистые акрилаты»);
- стиролакрилатные («стиролакрилаты»);
- стиролбутадиеновые;
- винилацетатные.

Характерные показатели этих основных дисперсий сополимеров: содержание нелетучих соединений (сухого остатка), минимальная температура пленкообразования (МТП), вязкость, pH, средний размер частиц и остаточное содержание мономера. Имеется также ряд показателей, относящихся к свойствам высохших пленок.

Основной целью современных разработок является регулирование внутренней структуры, морфологии и распределения частиц латекса по размеру и таким образом получение дисперсий с улучшенными или даже новыми свойствами («оболочковых дисперсий», микрогелей, бимодальных дисперсий и т. д.).

По структуре (морфологии) полимерных глобул все дисперсии можно разделить на простые (гомоглобулярные) и композиционные (гетероглобулярные).

Глобулы простых дисперсий приблизительно гомогенны по составу и молекулярной массе (состоят из макромолекул одного полимера). Простые латексы являются основным по объему производства

и широте ассортимента видом полимерных дисперсий и широко используются в различных отраслях. Обычно для придания латексным изделиям комплекса свойств, который не может быть обеспечен при использовании простых латексов, применяют либо их смеси, либо послойную технологию нанесения разных латексных полимеров.

В отличие от смесей простых латексов гетероглобулярные латексы обладают композиционной неоднородностью на внутриглобулярном уровне. Обычно для получения частиц со сложной и разнообразной морфологией используются различные варианты затравочной или прививочной полимеризации. Применение латексов со сложной морфологией частиц дает возможность направленного изменения физико-механических свойств полимерных материалов и регулирования концентрации функциональных групп на поверхности частиц.

Наиболее перспективными являются разработки полимеров, получаемых путем введения в макромолекулярную цепь мономеров, содержащих активные функциональные группы, такие как метакриламид, метакриловая кислота, бутилакрилат и др. Активные функциональные группы обеспечивают высокую адгезию к различным материалам, атмосферостойкость и другие ценные качества. Водные дисперсии таких полимеров могут использоваться в качестве основы для покрывных композиций, проклеивающих материалов, высококачественных красок, адгезивов.

К основным типам композиционных частиц относятся частицы с морфологией «ядро-оболочка», частично локализованные полусферы («ванька-встанька») и частицы с включением доменов одного полимера в матрицу другого («масло в масле») (рис. 72).

Кроме этих наиболее распространенных типов композиционных полимерных глобул, имеющих сферическую форму, существуют и аномальные композиционные полимерные частицы несферической формы: «малинообразные», «звездообразные», частицы с внутренними пустотами и др. К композиционным дисперсиям можно отнести и системы, в которых латексный полимер модифицирован добавками реакционно-активных смол с взаимопроникновением полимерных сеток, вулканизирующих и пластифицирующих агентов, минеральных наполнителей.

Полимерные дисперсии получают эмульсионной полимеризацией, которую упрощенно можно представить следующим образом.



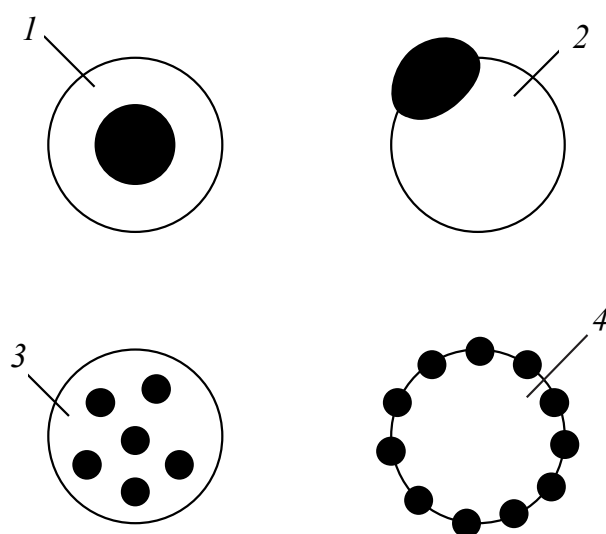


Рис. 72. Схема строения композиционно-гетерофазных частиц:  
1 – ядро-оболочка; 2 – ванька-встанька; 3 – масло в масле;  
4 – малинообразная

Смесь незначительно водорастворимых мономеров вводят в водный раствор эмульгатора (ПАВ) и / или защитного коллоида (поливиниловый спирт, водорастворимые производные целлюлозы), водорастворимого инициатора (обычно персульфаты) и, возможно, других добавок. Смесь мономеров диспергируется в воде главным образом до «мономерных капель», но небольшая часть полностью растворяется. При нагревании до температуры реакции (обычно 70–90°C) инициатор образует радикалы, которые инициируют полимеризацию растворенных молекул мономера. Дальнейший рост цепи происходит в мицеллах эмульгатора, а молекулы мономера непрерывно диффундируют из мономерных капель через водную фазу в мицеллы. Новые радикалы тоже перемещаются из водной фазы в мицеллы. Исходные мицеллы (первичные частицы) вырастают до размеров латексных частиц дисперсии, пока не израсходуются мономерные капли.

Эмульсионную полимеризацию проводят по-разному, получая различные свойства конечного продукта из смесей мономеров одного и того же состава. Можно сказать, что эмульсионная полимеризация – это сложный процесс, достаточно дорогой и предусматривающий сложные методы измерения, контроля и управления.

Полимерные дисперсии для производства водоразбавляемых ЛКМ могут часто химически отверждаться при повышенных

температурах. Но пленкообразование большинства дисперсий осуществляется только в результате физического процесса или в лучшем случае сопровождается последующим отверждением за счет окисления либо других химических реакций.

Механизм пленкообразования за счет физических процессов в случае дисперсий более сложен, чем из растворов полимеров. Основной стадией процесса является слияние, или «коалесценция», латексных частиц.

Для образования пленки из дисперсии необходимо, чтобы температура сушки была выше минимальной температуры пленкообразования (МТП); ниже МТП образуются только растрескавшиеся (чешуйчатые) или порошкообразные слои. МТП обычно близка к температуре стеклования сополимера. При необходимости ее можно снизить, используя внешние пластификаторы или органические растворители, которые также называют пленкообразующими добавками или коалесцирующими агентами. Преимущество последних в том, что после завершения пленкообразования они улетучиваются из пленки, образуя нелипкое покрытие. Современные исследования направлены на создание ЛКМ, совсем не содержащих растворителей, однако для этого необходимы неслипающиеся дисперсии с МТП значительно ниже комнатной температуры.

Пленки из стиролбутадиеновых дисперсий, обычно содержащих 35–40% бутадиена и химически модифицированных путем введения небольшого количества свободных карбоксильных групп, обладают превосходной щелочестойкостью и водоотталкивающими свойствами. Присутствие изолированных двойных связей звеньев бутадиена в сополимере обуславливает возможность последующего окислительного отверждения, которое может быть ускорено при использовании сиккативов. Наиболее широко стиролбутадиеновые дисперсии применяют в ЛКМ в качестве грунтовок, противокоррозионных материалов и в покрытиях для защиты от отслаивания при ударе камнями. Сильная склонность пленок к мелению и пожелтению при действии света (из-за присутствия активных двойных связей и стирола) препятствует их использованию в качестве внешних слоев покрытий.

Дисперсии на основе гомополимера винилацетата в настоящее время не применяются больше в ЛКМ из-за относительно высокой хрупкости пленок и низкой стойкости к гидролизу. Сополимеры же

со сложными виниловыми эфирами высших карбоновых кислот, акрилатами, малеинатами или этиленом позволяют получать пленки с высокой эластичностью, атмосферо- и водостойкостью, которые широко используются в вододисперсионных красках и адгезивах.

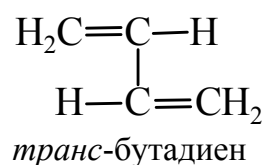
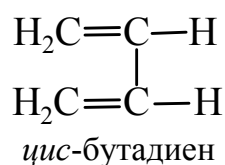
Чистые акрилатные дисперсии – наиболее дорогие из всех, но обладают наилучшими свойствами. Пленки на их основе сохраняют блеск, стойкость к пожелтению, гибкость, стойкость к омылению, что определяет широкий спектр их применения в водоразбавляемых ЛКМ – от блестящих автомобильных красок до высококачественных материалов для окраски зданий. Возможна их химическая сшивка за счет введения реакционноспособных групп (карбоксильных, гидроксильных, амидных, глицидиловых и др.).

Стиролакрилатные дисперсии характеризуются еще более высокой стойкостью пленок к гидролизу и щелочам, хотя их светостойкость и гибкость хуже. За исключением применения в верхних слоях покрытия, стиролакрилатные сополимеры по соотношению цена – эффективность составляют конкуренцию чисто акрилатным сополимерам.

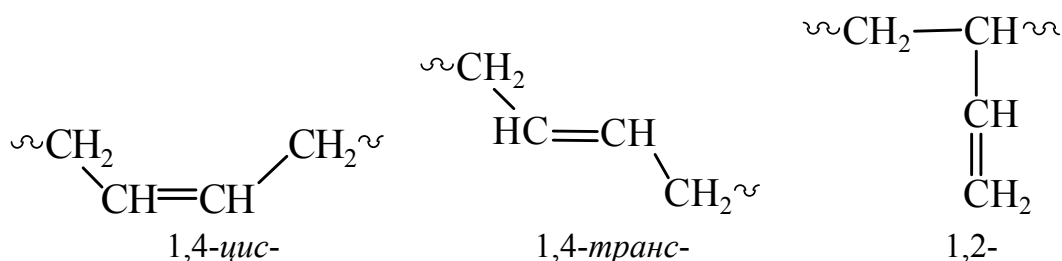
Следует упомянуть и о смесях из гидрозолей, например водорастворимых полиэфиров и полимерных дисперсий, которые часто используют для приготовления водоразбавляемых ЛКМ (гибридные системы). Такие системы создают с целью сочетания типичных свойств обоих пленкообразователей, таких как хороший блеск пленок и смачивание пигментов, с одной стороны, и быстрое поверхностное физическое высыхание, а в некоторых случаях и псевдопластичность – с другой.

#### 6.4. Пленкообразующие на основе диеновых полимеров и сополимеров

*Бутадиеновый каучук.* Полимер бутадиена обладает высокоэластическими свойствами в широком интервале температур. Бутадиен существует в *цис*- и *транс*-форме:



Он может полимеризоваться с образованием 1,4-*цис*-, 1,4-*транс*- и 1,2-структур:



Следовательно, эти каучуки можно использовать для замены растительных масел. В табл. 8 приведены данные о способности к пленкообразованию олигобутадиеновых каучуков и растительных масел.

Таблица 8

**Способность к пленкообразованию олигобутадиеновых каучуков  
и растительных масел**

Пленко- образующее	Содержание звеньев, %			Вязкость при 20°C, МПа·с	Время, ч	
	1,4- <i>цис</i> -	1,4- <i>транс</i> -	1,2-		до исчез- новения липкости	до полного высыхания
Олигобутадиен	76	23	1	720	1–2	5–8
	5	75	20	3390	24	300
	16	15	69	4210	22	300
Тунговое масло	–	–	–	295	12	24
Льняное масло	–	–	–	830	18	36

Как видно из табл. 8, увеличение содержания звеньев 1,4-*цис*- в олигобутадиене значительно повышает его способность к «высыханию». Олигобутадиен с высоким содержанием этих звеньев «высыхает» намного быстрее тунгового и льняного масел.

Недостаток покрытий на основе жирных каучуков – их низкая атмосферостойкость и склонность к быстрому старению с потерей защитных свойств. Это обусловлено наличием в структуре олигобутадиенов большого числа двойных связей.

Каучуки можно модифицировать теми же способами, что и растительные масла: оксидированием, эпоксидированием, малеинизацией. В результате химической модификации жидких каучуков можно получать новые ЛКМ с самыми различными свойствами, в том числе водоразбавляемые с повышенной адгезией и др.

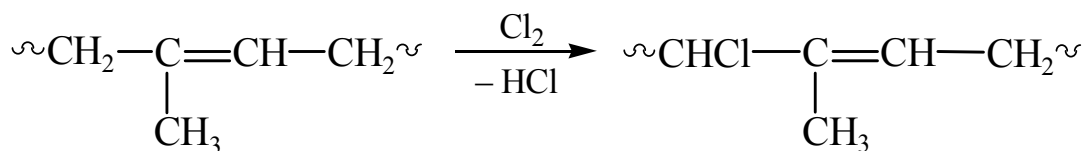
Применяют в качестве пленкообразующих и жидкие каучуки на основе сополимеров бутадиена со стиролом и пипериленом.

Жидкие олигомеры бутадиена и их сополимеры получают ионной полимеризацией в присутствии металлического натрия или литийорганических соединений в инертных растворителях либо радикальной полимеризацией в растворах и эмульсиях. На основе жидких каучуков готовят лаки и эмали холодного и горячего отверждения с высокими адгезией к металлам, эластичностью, глянцем, твердостью, водо- и химической стойкостью. Эти материалы применяют при получении покрытий, не подвергающихся воздействию атмосферных факторов: для окраски стен внутри помещений, защиты подземных сооружений и трубопроводов и т. д. На основе жидких каучуков и масел выпускают также олифы, по свойствам аналогичные натуральной олифе, а по защитному действию превосходящие ее.

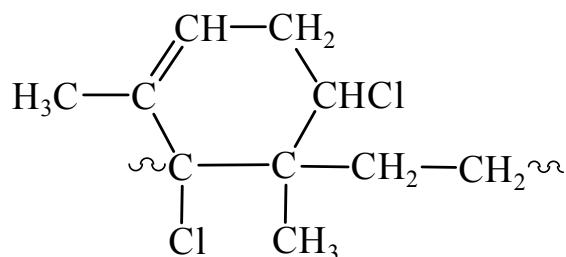
*Хлорированный каучук.* В лакокрасочной промышленности часто используют хлорированный полиизопреновый каучук. На его основе получают термопластичные покрытия с высокой химической и атмосферостойкостью, хорошей адгезией к субстратам. Внешний вид данных покрытий лучше, чем у покрытий на основе сополимеров винилхлорида и перхлорвинила.

Хлорированию подвергают каучук, растворенный в органическом растворителе (четырёххлористый углерод, бензол). При проведении процесса в четырёххлористом углероде протекают различные реакции.

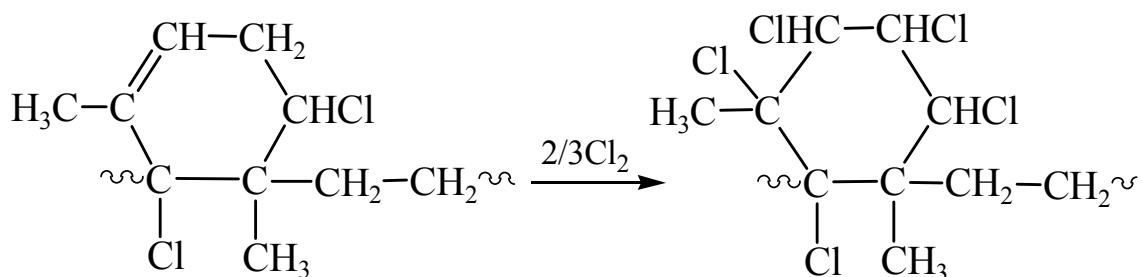
1. Замещение на хлор водородных атомов  $\alpha$ -метиленовых групп:



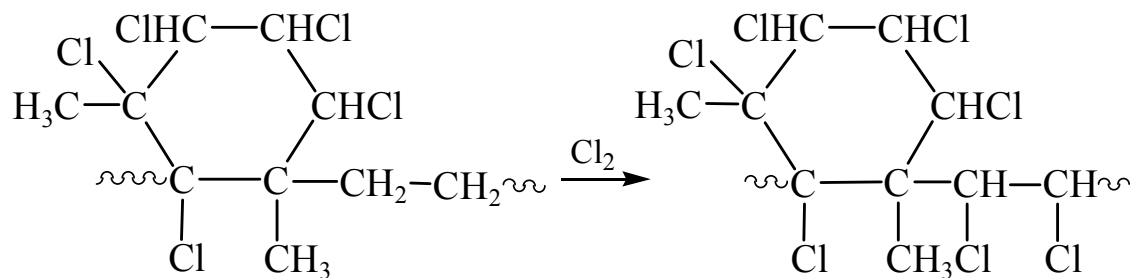
2. Внутримолекулярная циклизация (после связывания 34–35% хлора) с образованием звеньев следующей структуры:



3. Присоединение хлора по двойной связи циклизованной макромолекулы и замещение атома водорода в оставшейся после циклизации  $\alpha$ -метиленовой группе:



4. Замещение атомов водорода в соединяющих циклы боковых метиленовых группах:



Конечный продукт  $[\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_7]_n$  содержит 65% хлора. Хлорирование в бензольном растворе не сопровождается циклизацией.

В качестве пленкообразующего используют хлоркаучук с молекулярной массой от 5000 до 15 000. Растворители: ксилол, кетоны (кроме ацетона – в нем он не растворяется). Для получения покрытий с высокими механическими и физико-химическими показателями в хлоркаучук добавляют пластификаторы – хлорированные парафины или эфиры фталевой кислоты – до 60% от массы каучука. Кроме того, в состав лакокрасочных материалов на основе хлоркаучука вводят стабилизаторы (эпоксидированные масла), предотвращающие отщепление  $\text{HCl}$ .

На основе хлорированного каучука получают лакокрасочные материалы с более высоким сухим остатком ( $> 50\%$ ), чем на основе других хлорированных олефинов.

Хлорированный каучук хорошо совмещается с алкидными (особенно высокой жирности), феноло- и карбаминоформальдегидными эпоксидными олигомерами и полиуретанами. Введение этих олигомеров повышает твердость и износостойкость покрытий на основе хлорированного каучука.

Покрытия на основе хлорированного каучука широко используются для защиты стальных изделий и конструкций, а также бетона, асбоцемента и других строительных материалов.

*Циклокаучук.* Образуется при действии определенных реагентов на натуральный каучук при высокой температуре. При этом происходят реакции циклизации, которые наряду со значительным уменьшением числа двойных связей и средней молекулярной массы (до 3000–10 000 г/моль) приводят к образованию лестничной структуры, состоящей из насыщенных шестичленных циклов, примыкающих друг к другу. После завершения реакции образуется твердый смолистый продукт, который плавится при 120–140°C и легко растворяется в неполярных растворителях.

Неомыляемость и хорошая химическая стойкость циклокаучука обуславливают его применение как пленкообразователя в ЛКМ промышленного назначения для атмосферостойких и химически стойких покрытий, противокоррозионных грунтовок и других аналогичных материалов. Для повышения гибкости могут быть использованы пластификаторы или добавки более мягких пленкообразователей. Естественно, что любые добавки должны иметь аналогичную химическую стойкость.

## **6.5. Мономеры и олигомеры для получения покрытий на подложке**

Получение полимерных покрытий полимеризацией мономеров в тонком слое на подложке стало возможным с появлением генераторов жесткого излучения достаточной мощности (быстрых электронов, рентгеновских лучей, УФ-излучения и др.). В присутствии инициаторов под действием жесткого излучения она протекает в течение долей или нескольких секунд. Кроме мономеров, при этом способе получения покрытий пленкообразующей системой могут служить смеси мономеров с олигомерами.

Однако данный метод не всегда пригоден для получения пигментированных покрытий и окрашивания изделий сложной конфигурации. Процесс окраски дорогостоящий. Пока этот метод применяется преимущественно для получения прозрачных покрытий на металлических лентах и деревянных щитах, а также на других изделиях с плоскими поверхностями.

**Сырьевая база и основные требования к мономерам и олигомерам.** Для реализации данного метода необходимы мономеры с минимальной летучестью и способные полимеризоваться в присутствии кислорода воздуха. Сейчас созданы установки, в которых мономер наносится на подложку и полимеризуется в среде инертного газа.

**Способы инициирования полимеризации на подложке.** В зависимости от природы иницирующего воздействия различают три основных способа получения покрытий полимеризацией на подложке: химический, радиационно-химический и электрохимический.

1. Химический способ отличается тем, что инициирование полимеризации мономеров, распределенных в тонком слое на подложке, вызывается в основном перекисями или гидроперекисями при повышенной температуре.

2. При радиационно-химическом способе полимеризация мономеров иницируется жестким излучением.

3. Электрохимический способ заключается в том, что мономер под действием коронного разряда ионизируется в паровой фазе, переносится к соответствующему электроду – поверхности изделия, на которой и полимеризуется.

**Влияние различных факторов на процесс полимеризации на подложке.** Независимо от способа инициирования, на получение полимерных покрытий полимеризацией ненасыщенных мономеров на подложке оказывают влияние атмосферный кислород и материал подложки.

Кислород ингибирует полимеризацию – скорость реакции понижается, а индукционный период увеличивается. Ингибирующее действие кислорода можно уменьшить добавлением восстановителей (особенно третичных аминов), т. е. созданием окислительно-восстановительных систем.

При химическом инициировании полимеризации мономеров в тонком слое такие подложки, как стекло и алюминий, пассивны и не изменяют скорости полимеризации, однако наиболее распространенная подложка – железо – повышает скорость распада инициаторов типа гидропероксидов, ускоряя процесс полимеризации.



***Полимеризация на подложке при химическом иницировании.***

В простейшем случае пленкообразующая система представляет собой мономер высокой чистоты, к которому добавлен инициатор, иногда и активатор (окислительно-восстановительная система). Процесс отверждения начинается при повышении температуры после нанесения материала на подложку слоем толщиной до 50–70 мкм и заканчивается обычно за 20–60 мин. Поскольку толщина покрытия пропорциональна вязкости пленкообразующей системы, ее можно регулировать добавлением аэросила (высокодисперсного диоксида кремния) или других структурирующих добавок.

Процесс полимеризации характеризуется некоторым индукционным периодом, который уменьшается с ростом температуры, при этом возрастает средняя скорость полимеризации (рис. 73).

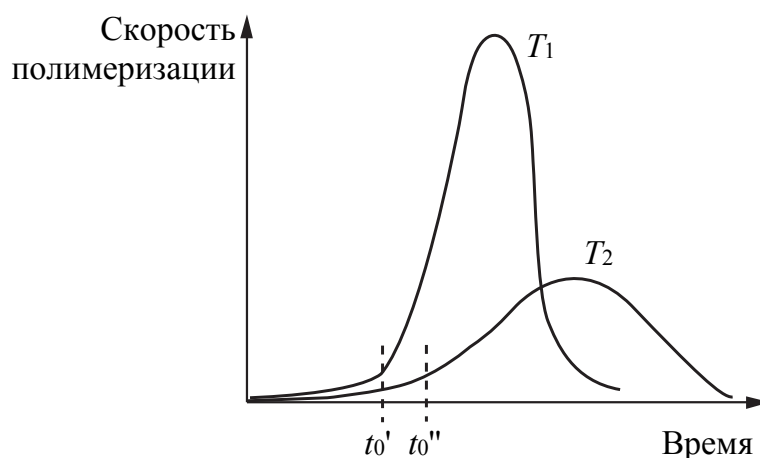
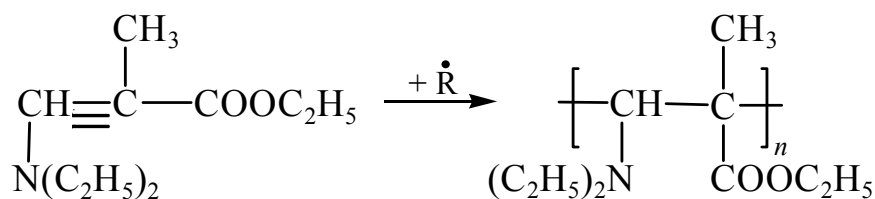


Рис. 73. Изменение скорости полимеризации на подложке при химическом иницировании во времени при двух значениях температуры ( $T_1 > T_2$ );  $t_0'$  и  $t_0''$  — индукционные периоды процесса

Однако с повышением температуры увеличивается и «потеря» мономера в результате испарения его из слоя. В качестве мономеров рекомендуются замещенные акрилаты и метакрилаты, имеющие невысокую летучесть и образующие прочные, но достаточно эластичные покрытия с хорошей адгезией. Например,  $\beta$ -диэтиламиноэтилметакрилат в присутствии инициатора (динитрила азобисизомасляной кислоты) при температуре выше 50°C полимеризуется по схеме



Более приемлемы для практики мономерно-олигомерные пленкообразующие системы, в частности стирольно-полиэфирные лаки. Они являются комбинированными материалами, в которых реакционноспособный олигомер – ненасыщенный полиэфир – растворен в мономере – стироле. Для ускорения отверждения таких лаков сочетают повышение температуры с воздействием жесткого излучения.

***Полимеризация при радиационно-химическом иницировании.***

Протекает под воздействием ускоренных электронов и ультрафиолетового излучения. Под воздействием ускоренных электронов в облучаемом материале образуются радикалы, ионы и просто возбужденные молекулы. Образовавшийся по тому или иному механизму свободный радикал является основой для развития реакции роста полимерной цепи. Обрыв цепи вероятней всего происходит в результате рекомбинации и передачи цепи.

Эффективность облучения зависит от мощности дозы излучения. Оптимальная мощность дозы 2,5 кВт/кг. Для отверждения лаковых слоев требуется доза излучения от 20 до 60 кДж/кг, что по времени соответствует 8–24 с.

Наиболее легко иницируются ускоренными электронами мономеры, активированные электроноакцепторными группами CN, COOR, Ar и др. Из мономеров лучше других превращаются в этих условиях стирол и акрилаты, а из полимеров и олигомеров – непредельные полиэфиры, полиакрилаты, полиэпоксиды, полиуретанакрилаты.

***Полимеризация под действием ультрафиолетового излучения.***

Ультрафиолетовое излучение менее интенсивно, чем пучок ускоренных электронов. Для получения свободных радикалов, иницирующих фотохимическую полимеризацию, необходимо добавлять фотосенсибилизаторы, которые под действием УФ-излучения ( $\lambda = 360\text{--}370\text{ нм}$ ) легко распадаются на свободные радикалы:

- фотосенсибилизация  $\text{C} + h\nu \rightarrow \text{C}^\bullet$ ;

- образование свободных радикалов  $C^{\bullet} \rightarrow C^{\bullet}$ ;
- передача энергии на мономер  $C^{\bullet} + M \rightarrow C-M^{\bullet}$ ;
- полимеризация  $C-M^{\bullet} + nM \rightarrow$  целевой продукт.

Для получения УФ-излучения используют различные ртутные лампы высокого давления и флуоресцентные (кварцевые) лампы низкого давления. Метод отверждения пленок с помощью УФ-излучения освоен в промышленности и успешно развивается.

**Полимеризация под действием лазерного излучения.** Лазерное излучение получается с помощью квантового генератора. Молекула пленкообразователя распадается на радикалы и ионы. Образующиеся радикалы инициируют реакцию полимеризации. ( $\lambda = 6-12$  мкм). Под воздействием лазерного излучения продолжительность отверждения мономерных и мономерно-олигомерных пленкообразователей уменьшается в 10 и более раз.

**Полимеризация на подложке при электрохимическом иницировании.** Иницирование протекает в поле коронного разряда, а электродами являются окрашиваемые изделия.

Стирол, фурфурол и тетрагидрофуран способны полимеризоваться в зоне коронного разряда постоянного тока плотностью менее  $4 \text{ А/м}^2$  при давлении манометра менее 400 Па и напряжении 1000 В. Полимер осаждается на поверхности металла в виде тонкой пленки. В зависимости от режима можно получить пленки растворимого или пространственного полимера. Как правило, толщина покрытия пропорциональна длительности процесса.

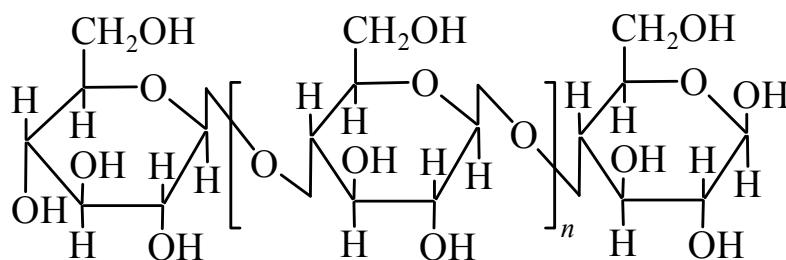
Этим способом можно полимеризовать как ненасыщенные (стирол, акрилаты и др.), так и ароматические соединения, которые в обычных условиях не полимеризуются (бензол, ксилол и др.). Несмотря на преимущества, метод получения покрытий под воздействием коронного разряда еще не получил промышленного применения.

## Глава 7

# ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ И ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ОЛИГОМЕРОВ

### 7.1. Пленкообразующие на основе эфиров целлюлозы

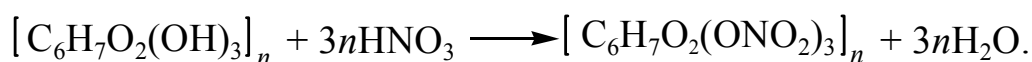
*Целлюлоза* – природный высокомолекулярный полисахарид с молекулярной массой до 200 000 и более. Содержание ее в древесине 40–60%, а в хлопковом волокне 90–95%. Звено целлюлозы  $C_6H_{10}O_5$ :



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

**Сложные эфиры целлюлозы.** Нитратцеллюлозные ЛКМ применяются для окраски изделий из металла и древесины. Кроме того, нитраты целлюлозы являются основой для производства бездымного пороха.

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 достоинства – 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), с другой стороны, пленки более высокого качества (по прочности, гибкости, сопротивлению старению и пр.) получаются из высоковязкого коллоксилина.

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 субстратам. Чаще они содержат до 20–50 мас. % алкидов, феноло- и мочевиноальдегидов и прочих пленкообразующих веществ, которые играют роль модификаторов и одновременно пластификаторов. Лаки для кожи, древесины и некоторых других субстратов содержат в качестве пластификатора дибутилфталат или касторовое масло.

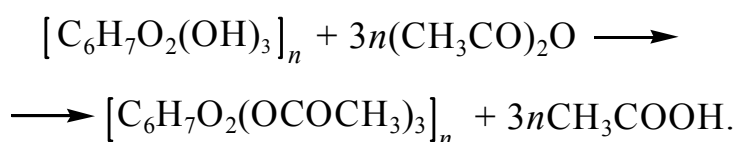
Нитратцеллюлозные лаки без модификатора называют *целлолаками*. В их состав входят только нитрат целлюлозы и растворитель, иногда – краситель или низкомолекулярный пластификатор. Нитратцеллюлозные лаки образуют покрытия с высоким блеском.

Для получения матовых покрытий в состав лаков вводят скипидар или другие плохо совмещающиеся с нитратом целлюлозы добавки. Нитратцеллюлозные лаки 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, мочевино- и меламиноальдегидные олигомеры). Лаки для дерева 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 целлюлозы уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты:



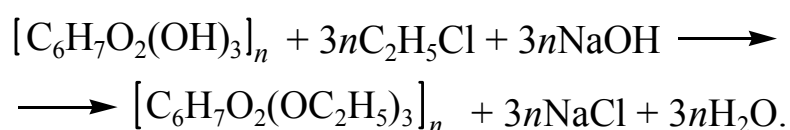
В лакокрасочной промышленности триацетат целлюлозы не применяется. Используется для специальных целей диацетат целлюлозы (содержащий до 53% ацетильных групп). Растворители – ацетон, метилэтилкетон, этилацетат и другие эфиры уксусной кислоты.

Ацетатцеллюлозные пленки уступают нитратцеллюлозным по механической прочности, но менее воспламеняемы, малогорючи, более свето- и термостойки ( $T_{\text{разм}} = 210\text{--}220^\circ\text{C}$ ). 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:

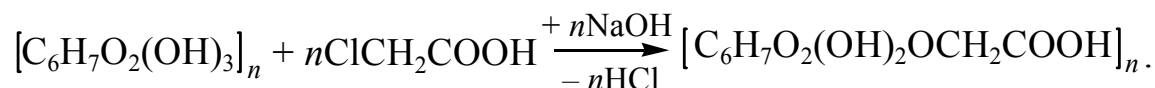


Пленки этилцеллюлозы обладают хорошей механической прочностью, химической стойкостью (в частности, к щелочам), морозо- и теплостойкостью. До появления эпоксидов это был почти единственный щелочестойкий пленкообразователь. Применяется для изготовления кабельных лаков и эмалей. Ее получают действием бензилхлорида на натриевые производные целлюлозы.

Покрытия на основе *бензилцеллюлозы* обладают лучшей (по сравнению с другими эфирами целлюлозы) адгезией, а также исключительно высокой водо- и щелочестойкостью. Недостатки – повышенная пластичность и низкая температура размягчения.

*Метилцеллюлозу* получают действием метилхлорида на натриевые производные целлюлозы. Она водорастворима и может быть использована в водорастворимых лакокрасочных составах.

*Карбоксиметилцеллюлоза* также обладает хорошей растворимостью в воде. Ее получают действием монохлоруксусной кислоты на натриевые производные целлюлозы:



С увеличением степени этерификации возрастает растворимость карбоксиметилцеллюлозы и в горячей воде. На основе натриевых солей монокарбоксиметилцеллюлозы можно готовить строительные краски водорастворимого типа, которые на подложке способны переходить в нерастворимое состояние под действием, в частности, солей поливалентных металлов. Она также используется в качестве загустителя и стабилизатора водно-дисперсионных систем, клеев и пр.

**Другие природные углеводы** (крахмал, декстрин, камедь, гумми-арабик и пр.) находят ограниченное применение в художественных водных красках (гуашь, акварель), а также в качестве загустителей и стабилизаторов водоразбавляемых лакокрасочных композиций.

## 7.2. Природные пленкообразующие смолы

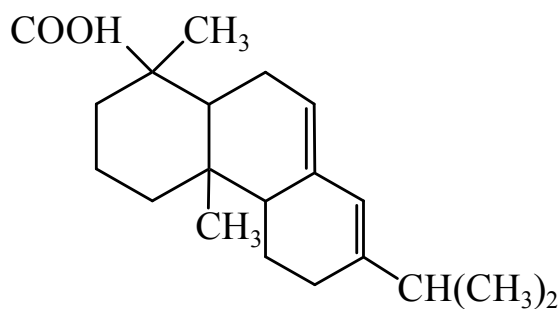
### 7.2.1. Канифоль, шеллак, янтарь, копал

*Природные смолы* – продукты жизнедеятельности растений. В их состав входят эфиры, спирты, кислоты и различные инертные вещества. В лакокрасочной промышленности применяются: канифоль, шеллак, дамара, сандарак, копалы и янтарь (последние две смолы – ископаемые).

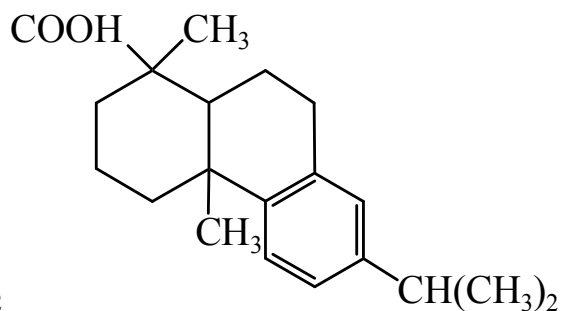
В настоящее время большинство природных смол не играют значительной роли для производства ЛКМ, хотя прежде они широко использовались как самостоятельные пленкообразующие вещества или в комбинации с маслами и олифами.

Канифоль среди используемых в технике природных смол занимает одно из первых мест. Ее получают из хвойных деревьев экстракцией или подсочкой. В первичной смоле («живице») содержится до 30% канифоли и скипидара, который выделяется отгонкой.

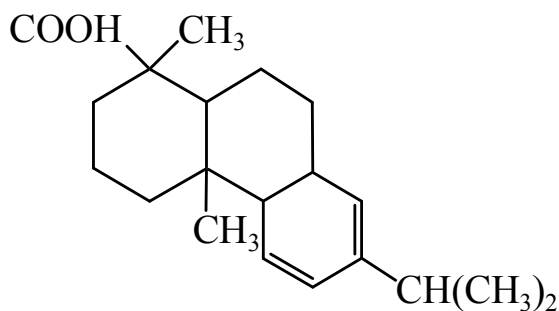
*Канифоль* – это смесь кислот, из которых наиболее важные три:



абиетиновая кислота



дегидроабиетиновая кислота



левопимаровая кислота



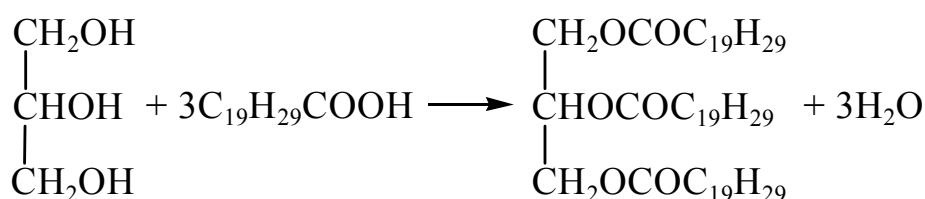
Кислоты канифоли – полифункциональные непредельные соединения. Они содержат карбоксильные группы и ненасыщенные связи. Кислотные и йодные числа канифоли составляют 140–180 мг КОН/г и 170–200 г I<sub>2</sub>/100г соответственно. Температура размягчения 68–75°C. При 200°C и выше канифоль разлагается (декарбоксилируется). Канифоль растворяется в спиртах, эфирах, маслах, в ароматических и нефтяных углеводородах, в воде нерастворима.

Из-за низкой температуры размягчения, повышенной кислотности, легкой окисляемости чистая канифоль мало применяется в лаках. Более распространены ее производные: соли, эфиры, аддукты.

**Соли кислот канифоли.** Для их получения применяют оксиды или гидроксиды двухвалентных металлов (ZnO, CaO и др.). Соли кислот канифоли (резинаты) обладают более высокой температурой размягчения, чем сама канифоль. Например, температура размягчения резината кальция 120–130°C. Часто получают смешанные кальциево-цинковые резинаты. Они также хорошо совмещаются с маслами и растворяются в обычных растворителях для лаков.

Резинаты используются для изготовления низкосортных лаков и красок, а также в качестве сиккативов и стабилизаторов нежировых примесей в маслах. Следует учитывать, что резинаты обладают пониженной водостойкостью, они неустойчивы к старению, поэтому ЛКМ с добавкой резинатов применяются для внутренних и неотчетственных покрытий.

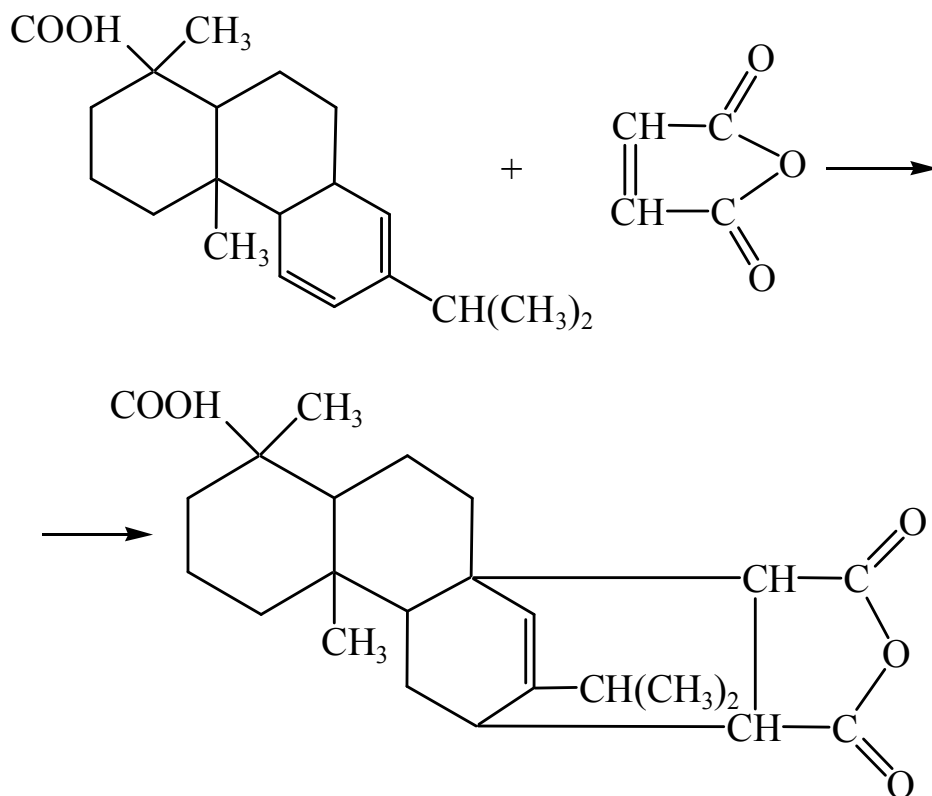
**Эфиры канифоли.** Получают взаимодействием канифоли с многоатомными спиртами. Полный глицериновый эфир канифоли образуется при 280°C (сплавление) по схеме



Катализатор процесса – небольшие количества металлического цинка или негашеной извести CaO.

Аналогично получают пентаэритритовый эфир, но при температуре 260–270°C. Эфиры канифоли хорошо растворяются в маслах, ароматических углеводородах, бензине и скипидаре. Они применяются как модификаторы масляных и нитроцеллюлозных лаков и эмалей.

**Аdditуы канифоли.** Получают взаимодействием канифоли с малеиновым ангидридом (канифольно-малеиновый аддукт):



Такой аддукт (смола КМ) служит модификатором нитрата целлюлозы при изготовлении нитратцеллюлозных лаков. Для повышения твердости и блеска пленок из масляных и глифталевых лаков применяются также канифольно-малеиновые аддукты, этерифицированные глицерином или пентаэритритом.

Аддукты канифоли обладают повышенной температурой размягчения (более  $100^{\circ}\text{C}$ ) и несколько лучшей атмосферостойкостью, так как содержат меньше двойных связей, чем канифоль.

Таким образом, канифоль и ее производные используются в основном как добавки к различным природным и синтетическим пленкообразователям, способствуя усилению блеска, адгезии и других показателей покрытий. Но эти добавки часто ухудшают атмосферостойкость покрытий.

**Шеллак** – смола, которая образуется из сока лакового дерева (тропическое растение) при повреждении его коры насекомыми. Состоит в основном из полиэфиров жирных оксикислот. В состав смолы входит воск, играющий роль пластификатора.  $T_{\text{пл}} = 110\text{--}115^{\circ}\text{C}$ .

Шеллак – хорошее пленкообразующее вещество для спиртовых лаков и высококачественных политуры. Политуры содержат 15–25% шеллака, лаки – 30–45%. Политуры и лаки получают, растворяя шеллак в этаноле, затем фильтруют. Политуру наносят на поверхность тампоном и благодаря большой скорости испарения этилового спирта и малой скорости растворения шеллака можно наносить много слоев покрытия друг на друга без разрушения предшествующего слоя. Покрытия на основе шеллака отличаются высоким блеском, хорошей механической прочностью и адгезией к различным подложкам, в том числе и к металлическим. Они хорошо полируются до высокого глянца, но недостаточно водостойки.

*Даммара* – смола, вытекающая из коры (при повреждении) некоторых растений, произрастающих на островах Суматра, Борнео и др.

Состав: относительно высокомолекулярные эфиры, спирты и воски. Растворители для даммары – бензол, скипидар.

Растворы даммары применяют для лакирования произведений живописи, фотографий, типографской печати, бумаги. Изготавливают такие лаки аналогично шеллачным.

*Сандарак* – продукт подсочки деревьев, растущих в Южной Австралии, Алжире, Марокко. Он также состоит из эфиров, кислот и спиртов. Растворители: спирты, эфиры, скипидар. На основе сандарака готовят спиртовые лаки для лакирования струнных музыкальных инструментов (резонансные лаки), литографий, бумаги и др.

*Копалы* – ископаемые растительные смолы. Обладают высокой твердостью,  $T_{пл} > 300^{\circ}\text{C}$ , пониженной растворимостью. Копалы добывают в Азии, Южной Америки, Австралии, на Кавказе, Дальнем Востоке.

Ранее копалы широко применялись для изготовления высококачественных масляных лаков. В настоящее время они утратили свое значение, так как заменены синтетическими пленкообразователями.

*Янтарь* – ископаемая смола растительного происхождения (Прибалтика, Сахалин). Преимущественное строение янтаря – полиэфиры янтарной кислоты (70% и более). Они обуславливают его твердость и неплавкость до  $175\text{--}180^{\circ}\text{C}$ .

В лакокрасочной промышленности используют отходы янтаря, оставшиеся после изготовления украшений. Их подвергают термической деструкции. Получают плавленый янтарь (янтарная канифоль) и янтарное масло.

Янтарные лаки ограниченно применяются для электроизоляционных покрытий и в качестве консервных лаков. Раньше янтарь использовался и для изготовления масляных лаков.

### 7.2.2. Битумы, асфальты, пеки

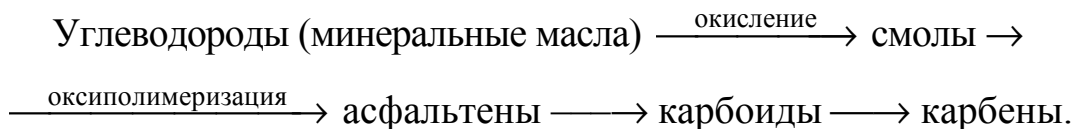
Из трех представленных веществ только асфальт является природным продуктом; битумы и пеки получают при тепловой обработке природных продуктов (нефти, угля).

*Битумы* являются остатком от перегонки нефти. Это темные полутвердые или твердые хрупкие термопластичные материалы. По химическому составу они представляют собой коллоидные дисперсии твердых асфальтенов в вязких мальтенах, которые, в свою очередь, состоят из большого числа более высокомолекулярных углеводородов, а также кислород-, азот- и серосодержащих веществ.



В лакокрасочном производстве используются природные, нефтяные, окисленные и остаточные битумы. Состав их чрезвычайно сложен и недостаточно изучен.

Схема превращений одних компонентов в другие выглядит так:



В зависимости от условий производства получают «дистилляционный битум», «высоковакуумный битум» или «окисленный битум». У окисленного битума наиболее широкий интервал пластичности (от  $< 0$  до  $90^\circ\text{C}$  или выше), но по всем другим показателям, важным для покрытий, он уступает первым двум.

Битумные лаки используются для получения водостойких и электроизоляционных покрытий: в судо- и машиностроении, строительстве.

*Асфальтами* обычно называют битумы, содержащие минеральные вещества. Из них только гильсонит – природный асфальт с очень низким содержанием минеральных веществ (асфальтит) – применяется в производстве ЛКМ и типографских красок. Он представляет собой черный очень твердый до хрупкого смолообразный продукт.

*Пеки.* При коксовании угля получают каменноугольную смолу, которую перегонкой разделяют на дегтярное масло и пек. По химическому составу пеки являются смесями полициклических ароматических соединений. Один из представителей этого класса соединений – канцерогенный бензопирен, содержание которого в каменноугольном пеке уменьшают до 0,005% путем вторичной обработки. Несмотря на это, нельзя допускать контакта питьевой воды, пищевых продуктов, животных кормов с покрытиями на основе пеков, а применение ЛКМ, содержащих каменноугольные пеки, в последние годы быстро сокращается.

ЛКМ на основе битумов, асфальтов и пеков обычно называют «черными материалами». Они, как правило, наполненные и содержат другие пленкообразователи (масла, алкиды, хлорированные каучуки и т. д.) для улучшения свойств покрытий. На основе асфальтов могут быть приготовлены и некоторые окрашенные материалы при введении цветных пигментов. Пеки или каменноугольный пек (содержащий дегтярное масло) можно совмещать с полиамидами или полиолами и использовать в двухкомпонентных системах с эпоксидными смолами либо с полиизоцианатами. Это позволяет избавиться от термопластичности и таким образом повысить теплостойкость покрытий. Типичные области применения ЛКМ на основе битумов, асфальтов и пеков – это защита от коррозии при эксплуатации в тяжелых условиях (физическая защита), защита зданий (окраска бетона), крыш, транспортных средств и др. Гильсонит применяют также в типографских красках.

## Глава 8

---

# ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ И ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ МОНОМЕРОВ И ОЛИГОМЕРОВ

---

### 8.1. Пленкообразующие на основе растительных масел

Растительные масла, способные «высыхать» (химически отверждаться) на воздухе, относятся к старейшим пленкообразующим. Масла добывают из семян и плодов растений. Среди пищевых выделяют подсолнечное, соевое, хлопковое и др. Большинство масел – касторовое, рыжиковое, тунговое, льняное и другие – имеют техническое назначение.

Льняное масло получают из семян льна, его содержание в семенах составляет 30–45%.

Подсолнечное масло – из семян подсолнуха. Содержание масла 20–35%.

Тунговое масло – из плодов тунгового дерева (субтропическое растение). Содержание масла до 50%. Плоды и само масло ядовиты.

Касторовое масло добывают из семян клещевины (тропическое и субтропическое растение). Содержание масла до 45%.

Талловое масло представляет собой маслообразный кислый неочищенный продукт, полученный из хвойных деревьев в процессе производства целлюлозы «сульфатным методом». Из него путем перегонки получают дистиллированное талловое масло или еще более чистый продукт – жирные кислоты таллового масла, которые представляют собой смесь в основном линолевой и олеиновой кислот. При перегонке также получают другой продукт, который называют «сульфатным живичным скипидаром».

Масло из семян извлекают прессованием или экстракцией гексаном, трихлорэтиленом с последующей их отгонкой. Иногда эти методы применяют последовательно.

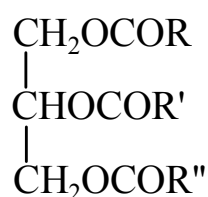
Растительные масла используются для изготовления олиф и густотертых красок, которые разводят олифами перед нанесением.

Много масел идет на получение алкидов (жирные кислоты, содержащиеся в них, являются модификаторами). Удельный расход масел, особенно пищевых, непрерывно снижается.

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

*Жиры* – это триглицериды в основном насыщенных жирных кислот, но они в современном лакокрасочном производстве почти не используются.

Строение растительных масел:



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

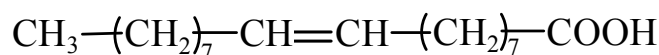
Содержание тех или иных кислот определяется природой масла. Кислоты, входящие в состав масел, могут быть одноосновными, нормального строения, с четным числом углеродных атомов (преимущественно C<sub>18</sub>).

Из насыщенных кислот в растительных маслах наиболее часто встречаются:

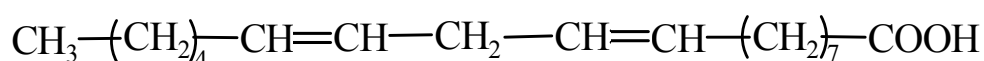
- миристиновая C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>;
- пальмитиновая C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>;
- стеариновая C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>.

Из ненасыщенных:

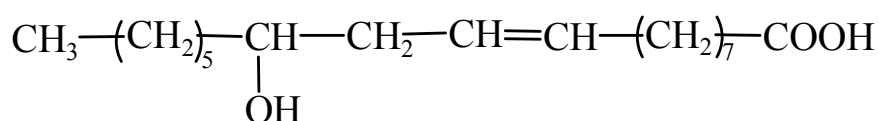
- олеиновая C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>



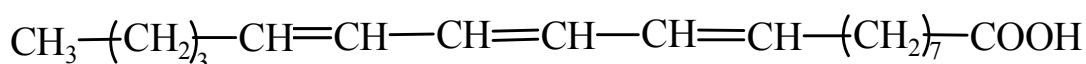
- линолевая C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>



- рицинолевая C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>



- элеостеариновая C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>



У большинства этих кислот ненасыщенные связи в ацильном остатке обычно начинаются с девятого углеродного атома (карбоксильная группа соответствует первому углеродному атому). Поэтому двойная связь, находящаяся в цепи ацила, расположена не ближе 1,1 нм от центра глицеринового остатка.

Свойства кислот зависят от молекулярной массы, неопределенности, положения двойных связей, стереоизомерии, а также наличия и расположения других функциональных групп.

В льняном масле кислоты в основном характеризуются *цис*-, а в тунговом – *транс*-конфигурацией. *Цис*-форма более химически активна. Температура плавления олеиновой кислоты (*цис*-изомера) равна 14°C, а ее *транс*-формы (элаидиновая кислота) – 44,5°C.

Линоленовая и элестеариновая кислоты имеют одинаковый состав и неопределенность, но они различны по химическим и физическим свойствам: элестеариновая кислота содержит сопряженные двойные связи, а линолевая – несопряженные.

Таким образом, жирные кислоты масел являются относительно длинноцепными алифатическими неразветвленными монокарбоновыми кислотами. Они могут быть насыщенными или ненасыщенными, содержащими различное количество двойных связей. Для ЛКМ количество двойных связей имеет первостепенное значение. Также важно, являются ли они сопряженными или изолированными. Изолированными называются двойные связи в полиненасыщенных жирных кислотах, разделенные по крайней мере двумя простыми связями. Если между двумя двойными связями имеется только одна простая связь, они называются сопряженными, а сами кислоты сопряженными кислотами. Выше приведены упрощенные формулы наиболее важных жирных кислот (*цис-транс*-изомерия этих кислот имеет ограниченное значение в химии ЛКМ).

Способность к «высыханию» масел, содержащих полиненасыщенные жирные кислоты, имеет существенное значение в технологии покрытий. «Высыхание» означает процесс окислительной полимеризации, приводящий к сшиванию, которое в зависимости от числа двойных связей в молекуле превращает масло в мягкие и липкие или роговидные и твердые пленки. Первые образуют полувывсыхающие масла, вторые – высыхающие. Так как высыхание протекает очень медленно, его ускоряют, добавляя небольшое количество «сиккативов» (органические соли кобальта, марганца, кальция,



циркония, церия и других, способствующие сокращению времени высыхания пленки).

Разделение масел на сопряженные и несопряженные по типу содержащихся в них жирных кислот важно в связи со скоростью окислительного высыхания. Сопряженные масла высыхают намного быстрее, чем несопряженные.

Степень химической ненасыщенности вещества характеризуют йодным числом (Й. Ч.). 1 моль изолированных двойных связей присоединяет 253,8 г (1 моль) йода.

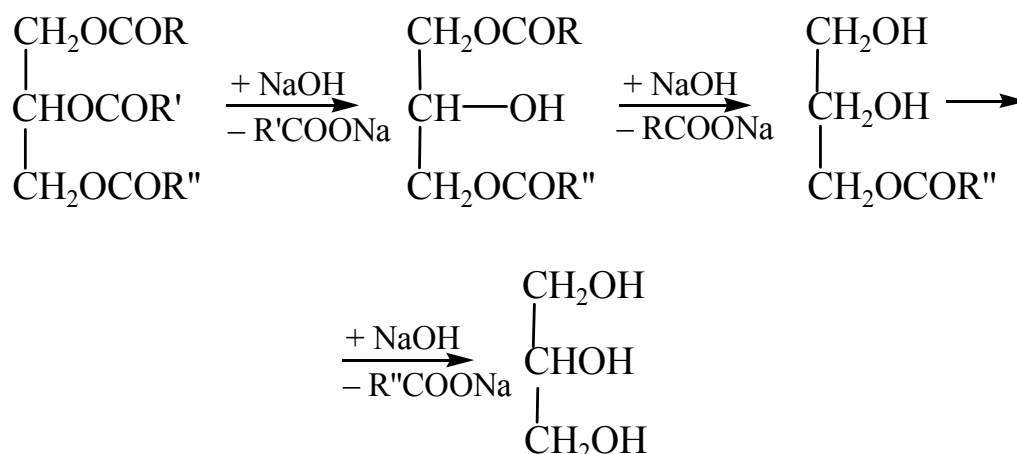
*Йодное число* – это количество йода в граммах, присоединяющееся к 100 г вещества (масла) (размерность – г/100 г).

Одной из характеристик способности масел к высыханию является их Й. Ч.:

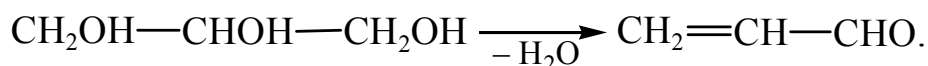
- невысыхающие масла: Й. Ч. < 100 г/100 г;
- полувывсыхающие масла: Й. Ч. = 100–150 г/100 г;
- высыхающие масла: Й. Ч. > 150 г/100 г.

Наиболее важным химическим свойством непредельных жирных кислот является способность к реакциям присоединения, окисления и полимеризации. Жирные кислоты растительных масел при взаимодействии с оксидами и гидроксидами металлов образуют соответствующие соли. Соли ненасыщенных кислот поливалентных металлов имеют более низкие температуры плавления, чем соли щелочных металлов: температура плавления олеата свинца, например, равна 80°C, а олеата натрия – 222°C.

*Глицерин и глицериды.* Глицерин – простейший трехатомный спирт. Его можно выделить из масел омылением их щелочью. В качестве промежуточных продуктов образуются неполные эфиры – моно- и диглицериды:



Глицерин растворим в воде, спиртах, но нерастворим в маслах, углеводородах, эфирах. Первичная гидроксильная группа глицерина более реакционноспособна, чем вторичная. При длительном нагревании в присутствии водоотнимающих веществ глицерин дегидратируется с образованием акролеина:

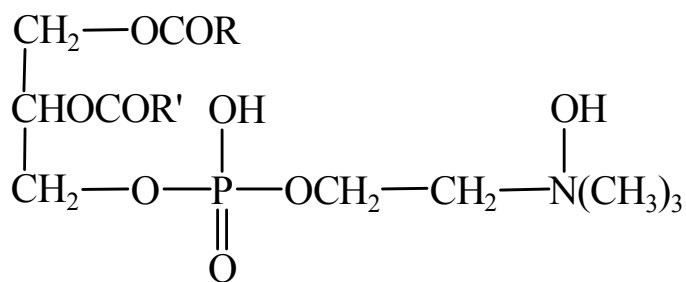


Он легко окисляется, обладая слабыми кислотными свойствами, в присутствии гидроксидов поливалентных металлов, образует соли (глицераты).

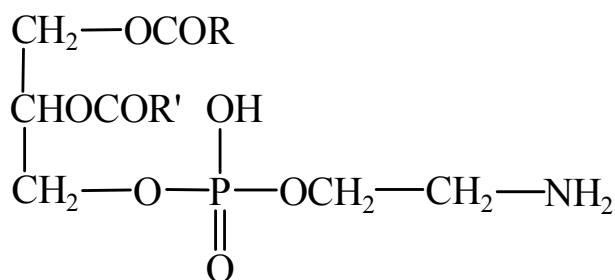
*Нежировые компоненты масел.* Их в маслах до 1%, но они определяют цвет, вкус и некоторые другие свойства масел.

*Глицерофосфатиды* – это сложные эфиры глицерина, имеющие остаток фосфорной кислоты, у которой один атом водорода замещен азотистым основанием. Содержание 0,1–0,9%.

По типу азотистого основания различают:



лецитин



кефалин

В лецитинах азотистое основание – холин, а в кефалинах – коламин.

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.

**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 обладают высокой способностью к высыханию, но меньшей, чем 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 др. Такие масла также образуют прочные, неплавкие пленки пространственного полимера.

Третья группа – масла типа макового. К ним, кроме макового, относятся подсолнечное, рыжиковое, соевое, кукурузное, в основном – пищевые масла. Эти масла 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. Сюда, помимо оливкового, входят хлопковое и рапсовое. 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 данной группы – глицериды рицинолевой кислоты (до 85%).

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

**Очистка растительных масел.** Для получения высококачественных ЛКМ масла необходимо подвергать очистке. Под очисткой (или рафинированием) понимают обработку масел с целью удаления взвешенных и растворимых нежировых компонентов и свободных жирных кислот.

Нежировые компоненты масел могут присутствовать в виде взвесей или в растворенном состоянии. Взвешенные примеси засоряют олифы и лаки, в которые перерабатываются масла. Растворенные примеси (фосфатиды, стерин, углеводы) при нагревании масел в процессе изготовления олиф и масломодифицированных олигомеров разрушаются или выпадают в виде смеси (при отстое). Эти примеси делают олифы и лаки мутными, замедляют высыхание, уменьшают блеск и водостойкость пленок.

Свободные жирные кислоты замедляют высыхание масел, способствуют желатинированию лакокрасочных составов, содержащих основные пигменты, снижают физико-механические свойства защитной пленки.

От компонентов во взвешенном состоянии можно избавиться механической обработкой – отстаиванием, фильтрованием или центрифугированием. Растворимые же в маслах компоненты удаляются лишь при физико-химической или химической рафинации. Она связана с применением адсорбционных методов удаления нежировых компонентов и свободных кислот. Адсорбционная очистка масел проводится при их нагревании до 100–120°C. В этом случае к маслу добавляют различные адсорбенты – обычно «отбельные» земли (1,5–3,5%).

Недостатки адсорбционной очистки – существенные потери масла (от 50 до 100%), считая на массу адсорбента, необходимость дополнительной очистки масла от адсорбента (для чего используют фильтры-прессы).

*Химическая рафинация* – обработка сырого масла концентрированной серной кислотой (примеси обугливаются, масло промывают или отстаивают) либо небольшим количеством 5–7%-ного раствора NaOH (после этого – промывка и отстаивание).

Иногда применяют комбинированный щелочеадсорбционный метод очистки масел. Особенно это важно для масел, используемых в производстве художественных красок и специальных лаков, а также в пищевой промышленности.

Преимущества данного метода – более полно удаляются свободные кислоты и нежировые компоненты, масло отбеливается.

Возможная схема очистки, обеспечивающая получение высококачественного (лакового) масла, приведена на рис. 74.

Согласно этой схеме, очистка масел состоит из следующих основных операций.

1. Обработка масла раствором кислоты (серной – в случае льняного или фосфорной – в случае хлопкового и подсолнечного масел) с целью удаления слизистых веществ и фосфатидов.

2. Нейтрализация масла раствором щелочи (в основном для удаления свободных жирных кислот).

3. Промывание масла водой (для удаления остатков непрореагировавшей щелочи, мыл, минеральных фосфатов и некоторых других примесей).

4. Обезвоживание масла.

5. Отбеливание масла.

Обработку масла кислотой проводят в аппарате 13, снабженном паровым обогревом. После загрузки масла включают мешалку и обогрев. По достижении температуры 90°C к маслу из мерника 9 добавляют кислоту (40%-ную  $H_2SO_4$  или 80%-ную  $H_3PO_4$ ) и некоторое количество воды, предварительно подогретой в подогревателе 1 до 85°C. Обработку продолжают около 30 мин, после чего фосфатиды и слизистые вещества выпадают в осадок. Их отделяют от масла в сепараторе 21. Очищенное от слизистых веществ и фосфатидов масло передается насосом 22 в аппарат 14, в котором происходит обработка масла при 90°C раствором щелочи. С целью коагуляции образовавшихся солей жирных кислот («соапсток») к обработанной смеси добавляют некоторое количество 12%-ного раствора NaCl, после чего производят отделение соапстока на сепараторе 23.

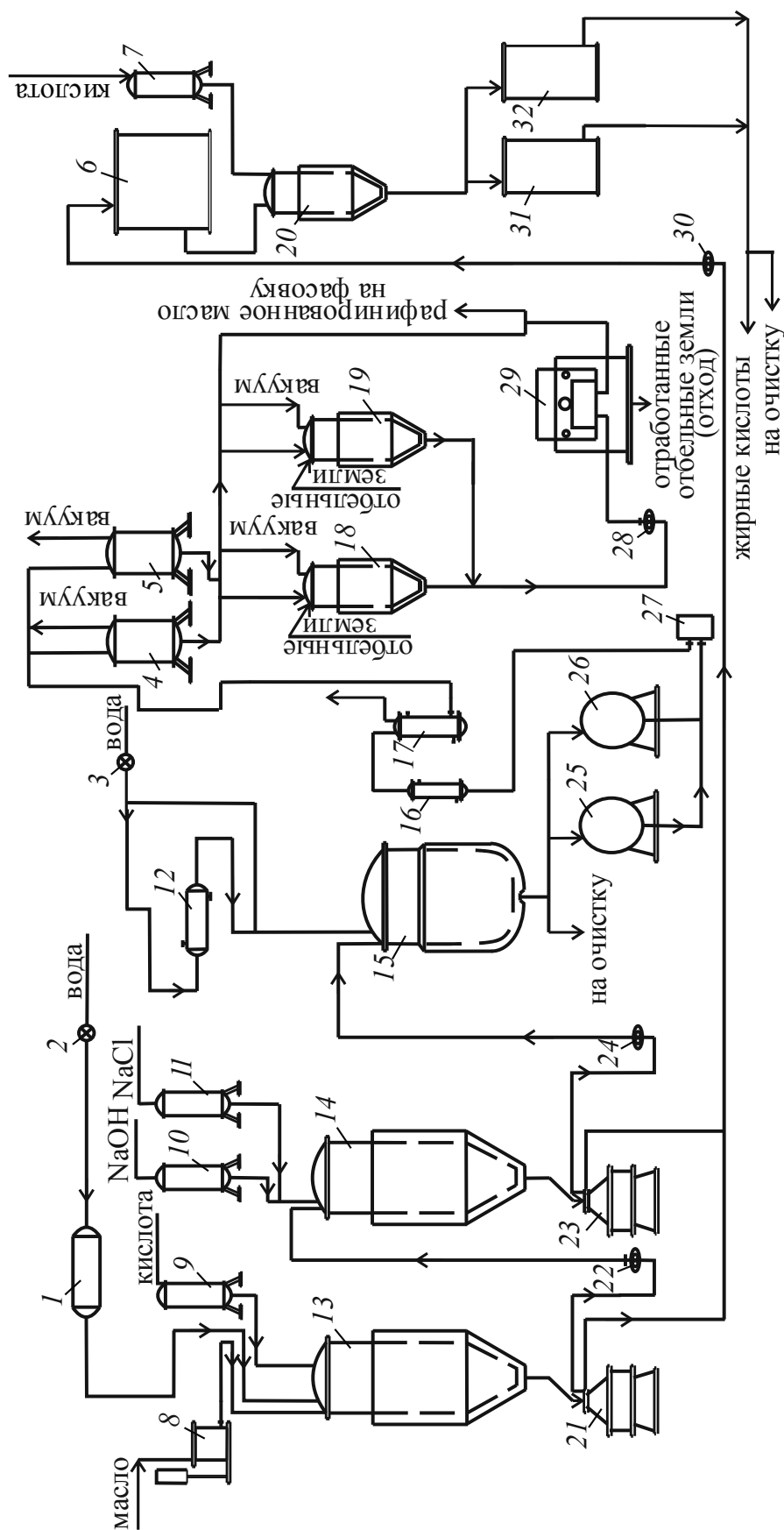


Рис. 74. Технологическая схема процесса рафинирования масел.

1, 12, 16 – подогреватели; 2, 3 – жидкостные счетчики; 4, 5 – емкости для сбора масла после осушки; 6 – емкость для сбора слизистых веществ и соапстока; 7, 9–11 – объемные мерники; 8 – весовой мерник; 13 – аппарат для обработки масла кислотой; 14 – аппарат для обработки масла щелочью и хлоридом натрия; 15 – аппарат для промывки масла отбельными землями; 17 – аппарат непрерывного действия; 18, 19 – аппараты для отбеливания; 20 – аппарат для слизистых веществ и соапстока; 21, 23 – сепараторы; 22, 24, 28, 30 – шестеренчатые насосы; 25, 26 – емкости для сбора промывного масла; 27 – насос-дозатор; 29 – фильтр-пресс; 31, 32 – аппараты для отделения жирных кислот

Далее масло передают в аппарат 15, в котором осуществляют его многократное промывание водой (вначале горячей 85°C, а затем холодной). Промытое масло обезвоживают при 90°C в аппарате непрерывного действия 17 (типа «сушильной пленочной свечи»), обогреваемом водяным паром, под вакуумом (0,40–0,54 кПа). Однако выходящее из сушильного аппарата масло содержит некоторое количество влаги, необходимой для лучшего протекания процесса отбеливания (остаточная влага обеспечивает смачивание отбельной земли). Окончательная осушка масла проводится одновременно с процессом отбеливания, который осуществляют в аппаратах 18 и 19 при 100°C под вакуумом в течение 20 мин. Количество отбельной земли составляет 1,2–1,5% от массы масла. После окончания операции отбеливания масло охлаждается водой до 80°C и поступает на фильтрацию. Отделение отбельных земель проводят на фильтре-прессе 29 с намывным слоем, который образуется из отбельной земли при циркуляции масла из аппаратов для отбеливания 18 и 19 через фильтр-пресс. Циркуляцию осуществляют с помощью насоса 28. Очищенное на фильтре-прессе масло направляют на фасовку.

Схема предусматривает выделение свободных жирных кислот из слизистых веществ и соапстока. С этой целью слизистые вещества и соапсток из сепараторов 21 и 23 перекачивают насосом 30 в емкость 6.

Собранные в емкости 6 соапсток и слизистые вещества подвергают расщеплению в аппарате 20 с использованием раствора 30%-ной серной кислоты при 80°C в течение 1 ч. По окончании расщепления на поверхности реакционной массы появляется слой жирных кислот, после чего содержимое аппарата передается в емкости 31 и 32, в которых производится отделение их от водной фазы.

## 8.2. Модифицированные масла

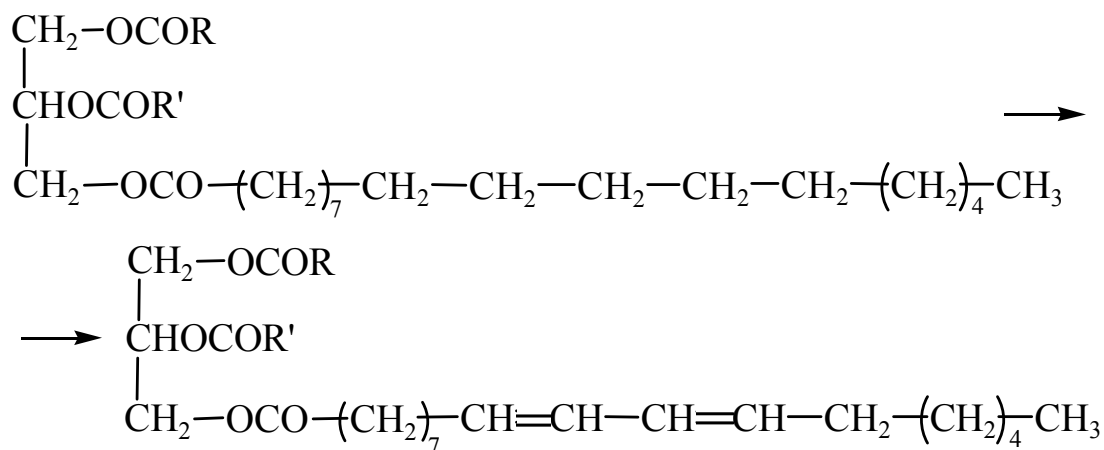
Масла для получения лакокрасочных покрытий после очистки либо подвергаются предварительной обработке – изомеризации, полимеризации, окислению, либо применяются как модификаторы других пленкообразующих веществ, например алкидов.

Превращение масел в связующее вещество лакокрасочных покрытий происходит обычно в два этапа. Первоначально на заводах,

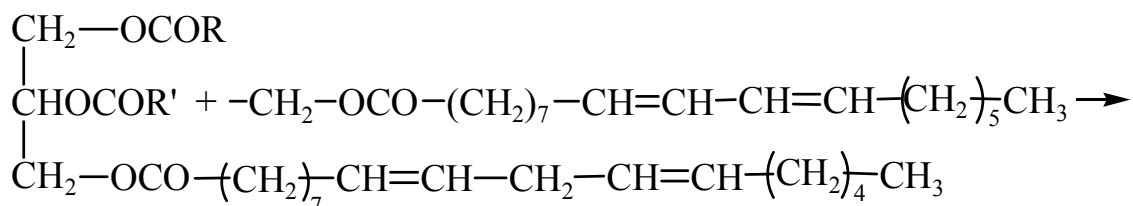
производящих лакокрасочную продукцию, масла (мономеры) в результате указанных реакций превращают в олигомеры (преимущественно в ди- и тримеры), которые уже могут служить пленкообразующими веществами. На этом этапе масло находится в жидкотекучем состоянии (или в состоянии раствора). На втором этапе (на заводах, потребляющих лакокрасочную продукцию) при формировании покрытия происходит «отверждение» димеров и тримеров масла, т. е. образование пленки пространственного строения.

В зависимости от условий на обеих стадиях могут развиваться полимеризация или окислирование либо оба процесса одновременно.

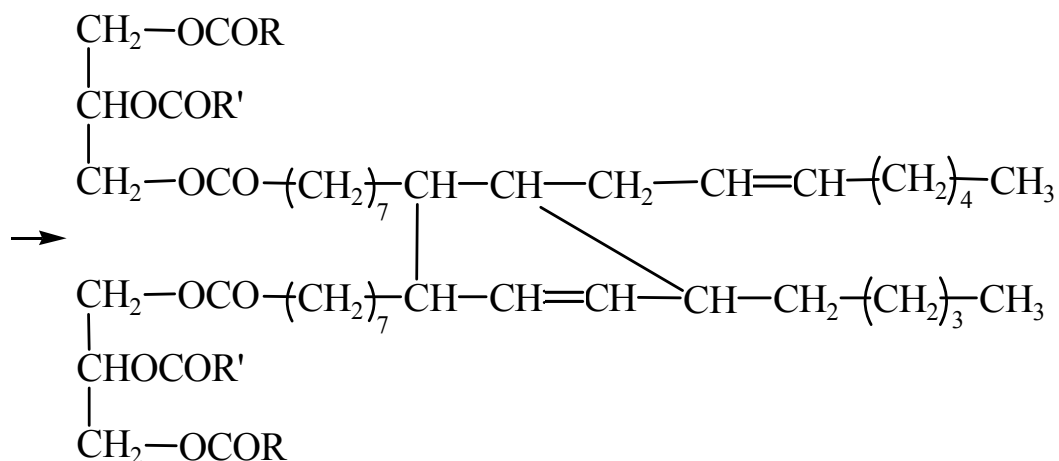
**Изомеризация масел.** При нагревании масла до 250–280°C происходит его изомеризация, а после разрушения ингибиторов начинаются процессы полимеризации. При этом изолированные двойные связи в ацильных остатках частично переходят в более активное сопряженное состояние:



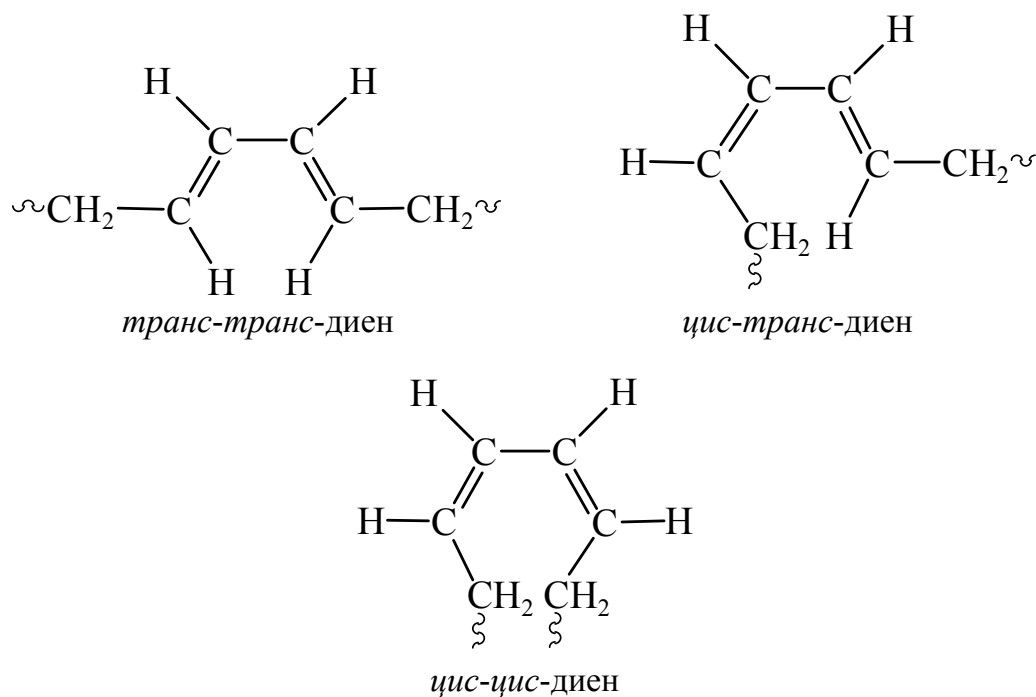
**Полимеризация масел.** При обработке масла в тех же условиях, что и при изомеризации, после термического разрушения природных ингибиторов происходит первый этап уплотнения масла, т. е. образование димеров и тримеров. Это возможно в результате реакции Дильса – Альдера при взаимодействии изомеризованных ацильных остатков масел с неизомеризованными остатками другой молекулы:





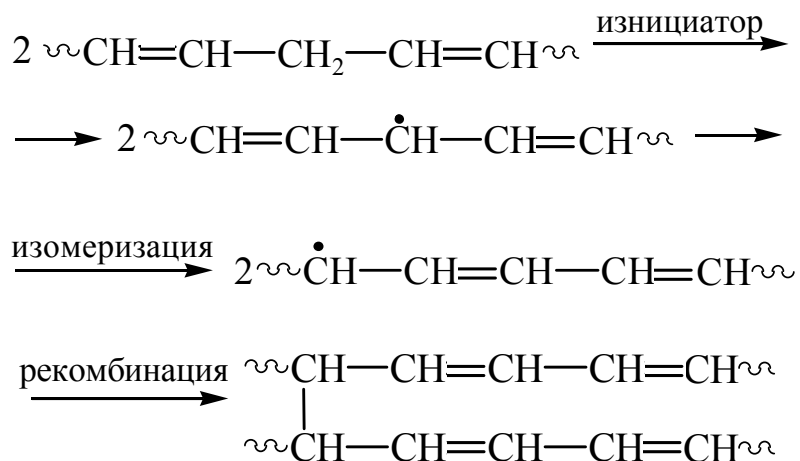


В результате реакции Дильса – Альдера образуются стабильные с пониженной непредельностью олигомерные масла, содержащие шестичленные циклы. При этом преимущественно получаются при изомеризации ацилов *транс-транс*-диеновые формы. Они более активны, чем *транс-цис*- и особенно *цис-цис*-диеновые формы. Это объясняется тем, что *транс-транс*-формы имеют меньше пространственных препятствий при химических взаимодействиях (в том числе и при реакции Дильса – Альдера), чем другие формы:



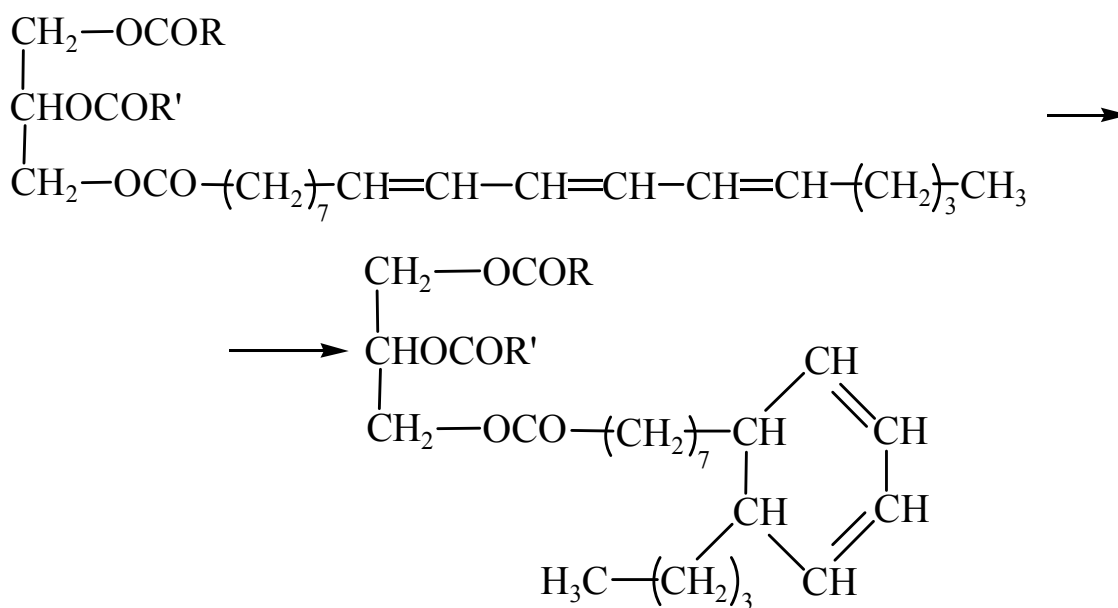
Возможна также димеризация масел при их термообработке по свободнорадикальному механизму. При этом за счет водорода  $\alpha$ -метиленовой группы ацильного остатка масла, отщепляемого

с помощью радикалов типа  $R^\bullet$  или  $ROO^\bullet$ , образуются дегидродимеры масел:



Такие дегидродимеры, в отличие от димеров, образующихся по реакции Дильса – Альдера, нецикличесны и обладают большей активностью вследствие конъюгации двойных связей в ацильных остатках.

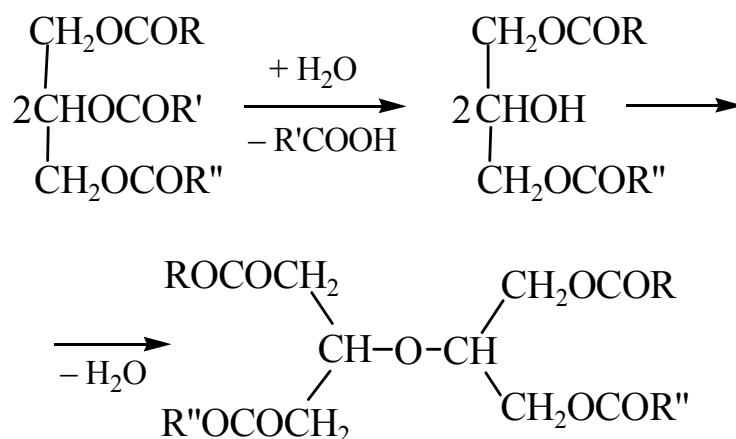
Параллельно с реакциями уплотнения масел возможно развитие и реакций внутримолекулярного взаимодействия ацильных остатков, что экспериментально подтверждено на примере тунгового масла:



Молекулярная масса масла при этом не увеличивается, а непереносимость снижается. Это сказывается на его реакционной способности. Благодаря 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.

**Поликонденсация масел.** Наряду с реакциями полимеризации (олигомеризации) могут развиваться и реакции поликонденсации, также дающие продукты уплотнения масел, которые обладают более высокой молекулярной массой. Это происходит, например, в результате взаимодействия между собой образующихся при термообработке диглицеридов



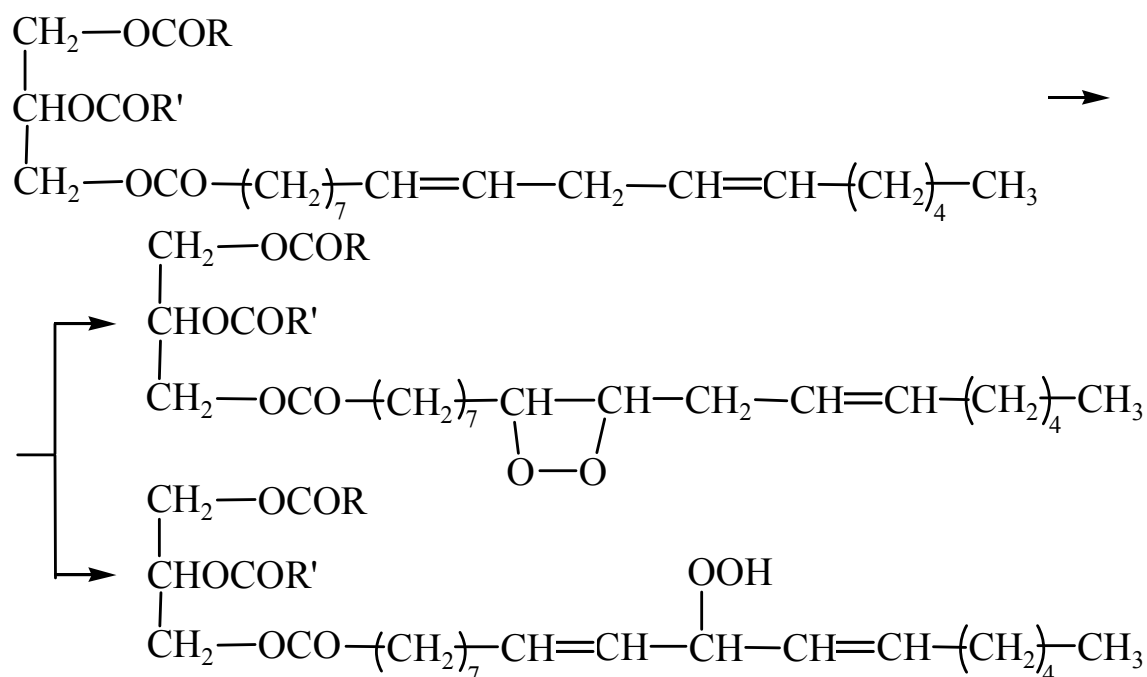
а также за счет межмолекулярной реакции гидроксильных групп рицинолевой кислоты в случае касторового масла.

Происходят и побочные реакции, связанные с деструкцией триглицеридов. При этом повышаются кислотные числа масел (увеличивается содержание свободных кислот) и образуется акролеин, что нежелательно. Изменение вязкости и плотности масел, йодных и кислотных чисел используется для контроля и регулирования процессов обработки масел.

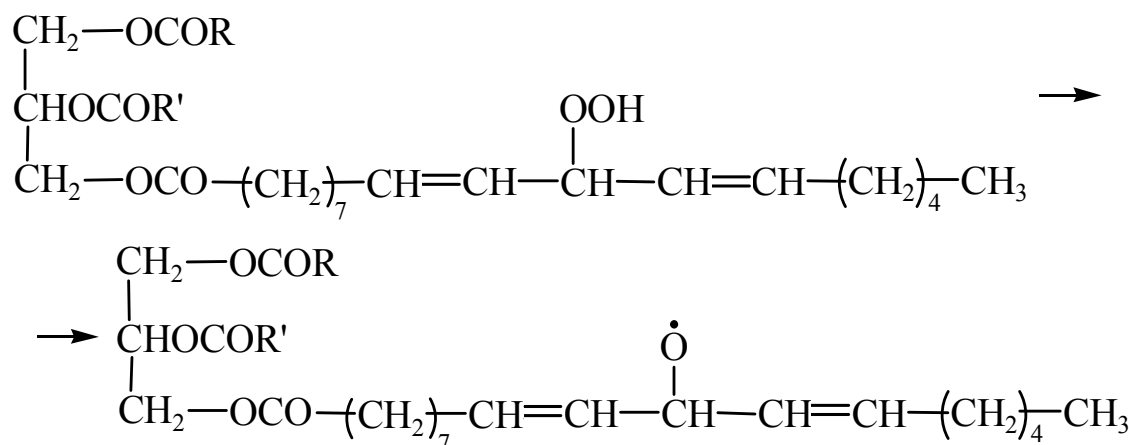
**Оксидирование масел.** При получении оксидированных масел процесс присоединения кислорода ведут сравнительно неглубоко, с тем чтобы получить не пространственные продукты, а лишь разветвленные олигомеры (в среднем ди- или тримеры глицеридов). Для ускорения оксидирования масла нагревают с принудительной 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 де-струкции.

Процесс взаимодействия масел с кислородом воздуха развивается с образованием пероксидных и гидропероксидных соединений:

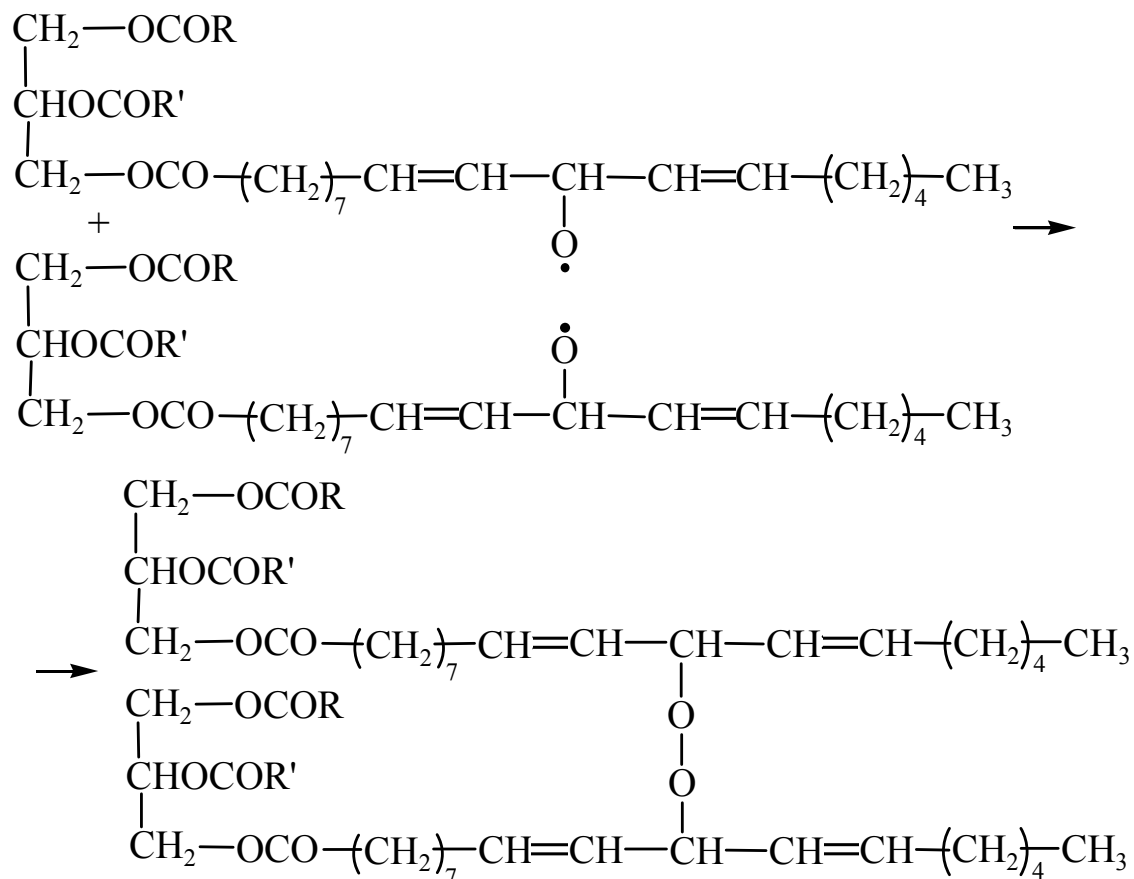


Образование гидропероксидов и пероксидов в маслах — это только начало их дальнейшей полимеризации по радикальному механизму:



Этот радикал способен взаимодействовать с молекулой исходного масла, вызывая рост цепи, но может сразу же рекомбинировать, особенно в условиях повышенной температуры и избытка

кислорода воздуха; при этом образуется кислородсодержащий димер, т. е. целевой продукт переработки масла:



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

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

**Малеинизация и стиролизация масел.** При взаимодействии масел с малеиновым ангидридом образуются малеинизированные масла (аддукты). Их получают с целью придания маслам совместимости с водой. Малеинизация масла несколько снижает общую неопределенность, поэтому способность к высыханию их на воздухе ухудшается. Но при содержании 2–10% малеинового ангидрида масло значительно быстрее полимеризуется при термообработке.

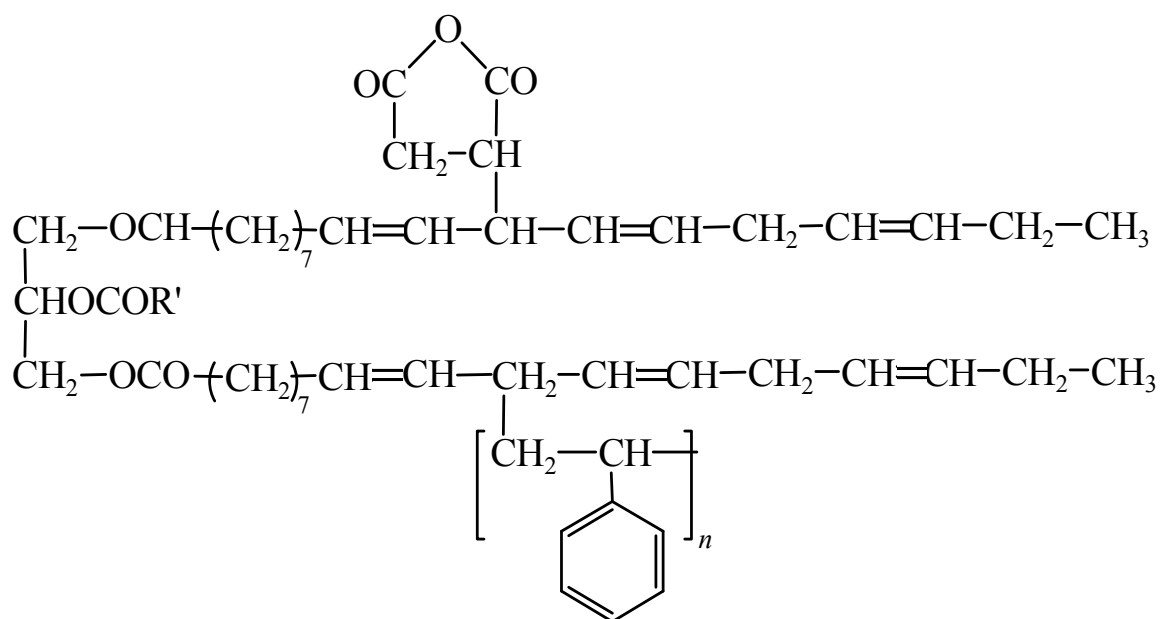
**Водоразбавляемые масла** — это малеинизированные высыхающие масла с содержанием малеинового ангидрида более 10%

(К. Ч. не менее 80 мг КОН/г). После нейтрализации аммиаком или другим азотистым основанием они приобретают способность разбавляться водой.

Малеинизированное льняное масло получают при нагревании льняного масла с малеиновым ангидридом до 180°C в течение 1 ч с последующей выдержкой до полной гомогенизации и удаления влаги. После этого медленно (в течение 30 мин) повышают температуру до 250°C и выдерживают смесь при ней до исчерпания свободного ангидрида (проба – окрашивание с диметиланилином).

Водоразбавляемые малеинизированные масла применяются как самостоятельные пленкообразователи, но чаще в комбинации с другими водоразбавляемыми пленкообразователями (например, фенолоформальдегидными) для получения грунтовочных покрытий по черным металлам.

Малеинизированные стирольно-масляные сополимеры (содержание стирола 25–30%) получают сополимеризацией в ксилоле предварительно малеинизированного льняного масла со стиролом в присутствии инициатора (гидропероксид изопропилбензола) лаковым методом при температуре, близкой к температуре кипения ксилола. Строение молекулы пленкообразователя ориентировочно такое:



Сополимеризуют со стиролом изомеризованное льняное масло.

Взаимодействовать с маслами могут и другие соединения  $\text{CH}_2=\text{CX}-\text{R}$  (например, метилметакрилат).

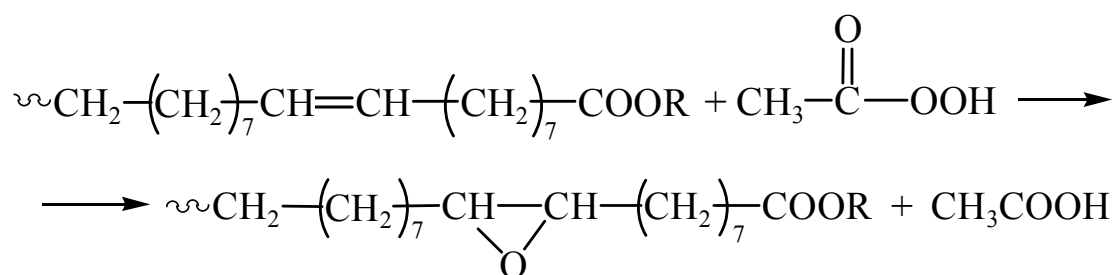
Модифицированные виниловыми мономерами масла и алкиды обладают повышенной молекулярной массой, содержание в них двойных связей и  $\alpha$ -метиленовых групп понижено, вследствие чего они отверждаются медленнее. Отверждение стиролизованного ма-леинизированного масла проводят при 150°C.

Масла, модифицированные стиролом (стиролизованные), отличаются способностью к физическому высыханию и поэтому ускоренным поверхностным высыханием (отсутствием отлипа) наряду с улучшенной водостойкостью.

Полистирол придает покрытиям из масел твердость и гидрофобность. Модификация (мет)акрилатом, например, метилметакрилатом, осуществляется так же, как и стиролом, но намного больше улучшает все свойства.

**Эпоксидирование масел.** Наличие двойных связей в жирных кислотах растительных масел позволяет получать эпоксидированные масла (аналоги диановых эпоксиолигомеров). Эпоксидированию подвергаются не все двойные связи кислотных остатков и не все масла (соевое, льняное, дегидратированное касторовое масло).

Эпоксидирование проводят смесью пероксида водорода с концентрированной органической кислотой. Эпоксидирующим агентом служит надкислота, образующаяся при взаимодействии органической кислоты с пероксидом водорода (надуксусная кислота  $\text{CH}_3\text{-CO-OOH}$ ):



Эпоксидированные масла не применяются как самостоятельные пленкообразователи, а используются в пленкообразующих композициях как отвердители и пластификаторы (с карбоксилсодержащими сополимерами, аминоформальдегидами, сополимерами винилхлорида, нитратом целлюлозы).

Технологическая схема процесса эпоксидирования масла надмуравьиной кислотой представлена на рис. 75.

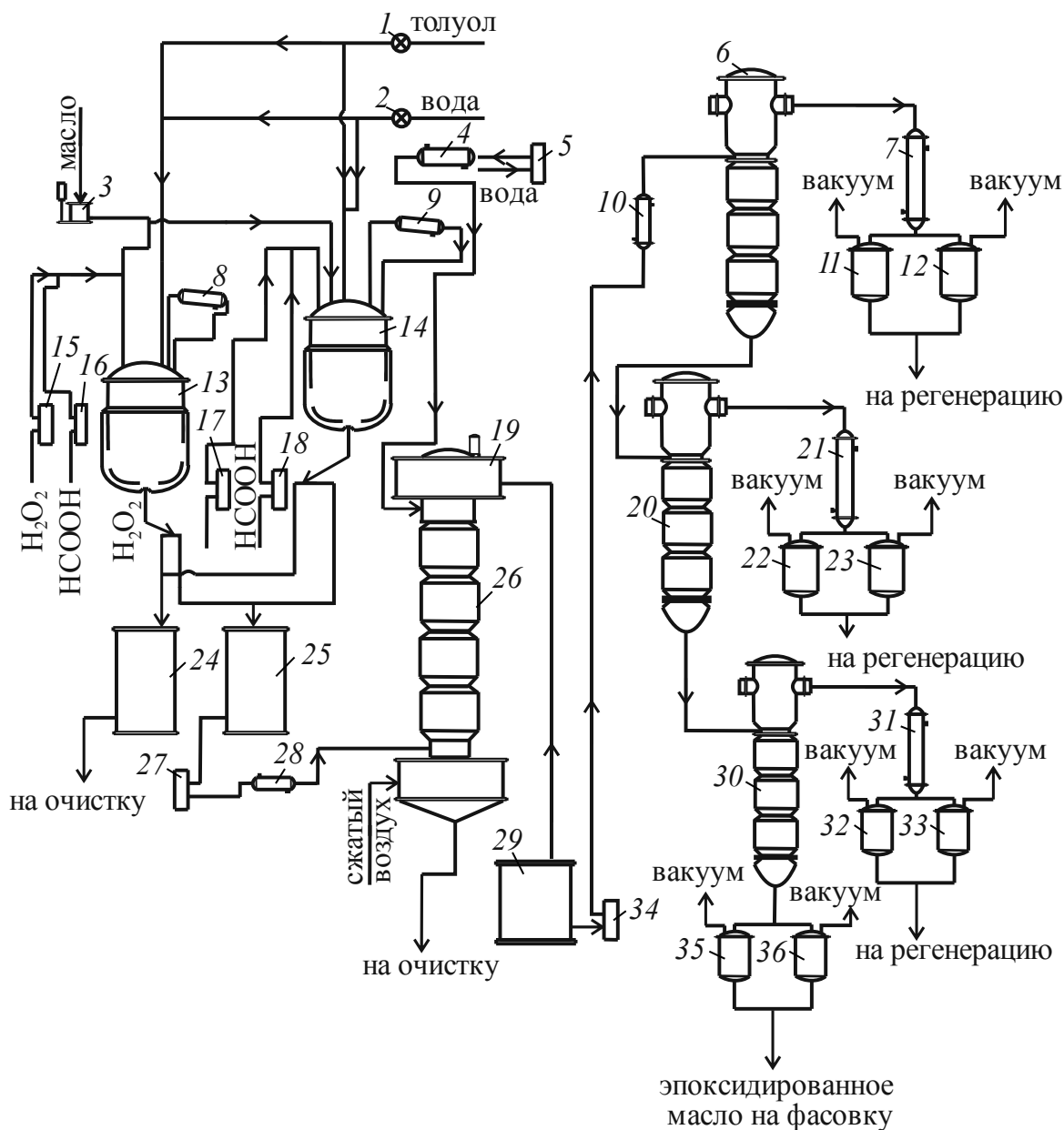


Рис. 75. Технологическая схема процесса эпексидирования соевого масла надмуравьиной кислотой:

1, 2 – жидкостные счетчики; 3 – весовой мерник; 4, 10, 28 – подогреватели; 5, 15–18, 27, 34 – дозировочные насосы; 6, 20, 30 – тонкопленочные роторные испарители; 7–9, 19, 21, 31 – конденсаторы; 11, 12, 22, 23, 32, 33 – приемники; 13, 14 – реакторы; 24, 25, 29 – емкости; 26 – пульсационная колонна; 35, 36 – сборники

Согласно этой схеме процесс эпексидирования проводят периодически, а промывку эпексидированного масла, его осушку и отгонку толуола – непрерывным способом. Эпексидирование осуществляют



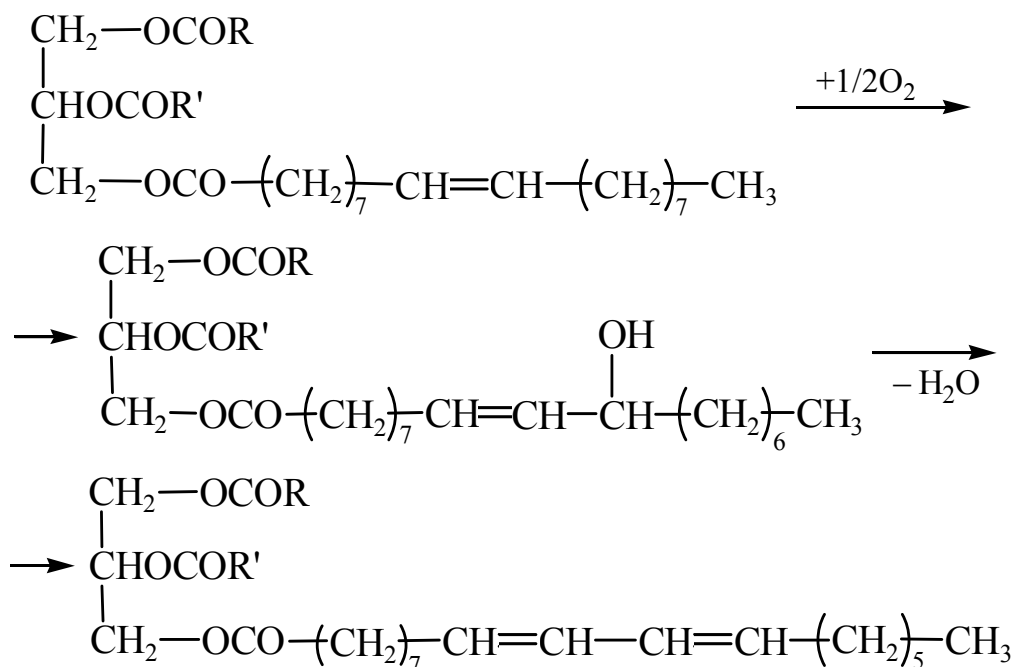
при 70°C в двух попеременно работающих реакторах 13 и 14, снабженных рубашками для подачи пара и охлаждающей воды. В эти аппараты загружают соевое масло, необходимое количество толуола и перемешивают до образования гомогенного раствора. Затем содержимое нагревают до 70°C и постепенно (через дозировочные насосы 15–18) подают смесь муравьиной кислоты и пероксида водорода (образование смеси происходит в трубопроводах, ведущих в аппараты). Процесс экзотермичен, поэтому необходимо тщательно следить за температурой. В случае подъема температуры выше 70°C подают охлаждающую воду в рубашки аппаратов или (в экстренных ситуациях) непосредственно в аппараты.

Контроль процесса эпоксидирования ведут по изменению концентрации пероксида водорода. Процесс считают законченным, когда концентрация пероксида не превышает 4%. Затем реакционную смесь отстаивают, водную фазу сливают в емкость 24, а масло (после охлаждения до 50°C) – в емкость 25. Промывку масла осуществляют в пульсационной колонне с насадкой 26 при 50°C противотоком. Масло на промывку из емкости 25 подается с помощью насоса 27 через подогреватель 28 в нижнюю часть колонны, а вода для промывки, также предварительно подогретая до 50°C в подогревателе 4, – в ее верхнюю часть. Промытое масло через верхнюю отстойную зону колонны поступает в промежуточную емкость 29. Промывная вода выходит через нижнюю отстойную зону. Осушка эпоксидированного масла и отгонка от него толуола производится в трех расположенных последовательно тонкопленочных роторных испарителях 6, 20 и 30 при 140–160°C под вакуумом, причем остаточное давление в этих аппаратах снижается (от первого аппарата к третьему) с 2,7 до 0,27 кПа. Отогнанный водно-толуольный дистиллят собирается в приемниках 11, 12, 22, 23, 32 и 33. Эпоксидированное масло, выходящее из последнего роторного испарителя 30, направляется на фасовку.

При окислении растительных масел образуются токсичные вещества, поэтому отработанный воздух поступает на специальную установку для улавливания и обезвреживания этих продуктов. Сначала он проходит через каплеотбойник, затем через орошаемый водой скруббер. Уловленные в каплеотбойнике и скруббере продукты в смеси с водой направляются в отстойник-делитель (жироловушка). Нижний водный слой подают в печь сжигания, в которой

используется отработанный воздух с содержащимися в нем несконденсировавшимися продуктами, а верхний «масляный» слой утилизируют или также сжигают в печи.

**Дегидратация масел.** Полувывсыхающие 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 полувывсыхающих 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%.

**Олифы.** Олифы – различные композиции из оксидированных, полимеризованных или переэтерифицированных масел и сиккативов, способные к пленкообразованию на воздухе. В состав некоторых олиф входит также органический растворитель углеводородного типа (до 50%).

Олифы различаются по исходному сырью, способу изготовления и особенно по качеству образуемой на их основе защитной пленки. Олифы используют самостоятельно в качестве грунтовочного слоя

(например, по дереву), но чаще в качестве полуфабриката для получения масляных красок, разведения густотертых красок и др.

Олифы делят на три группы: натуральные, уплотненные и синтетические (переэтерифицированные).

*Натуральные олифы* – это жидкие пленкообразователи, не содержащие растворителей и приготовляемые на основе обезвоженных при 160–180°C высыхающих масел или их смесей с полувывсыхающими маслами. Их получают способом полимеризации либо оксиполимеризации.

*Уплотненные олифы* – это продукты более глубокой оксиполимеризации высыхающих или полувывсыхающих масел, которые обязательно разбавляются растворителем. Наиболее известна из этого типа олифа «оксоль». Количество сиккатива, добавляемого к маслу перед оксиполимеризацией, составляет (в пересчете на металл): Pb – 0,5–1,0%, Co – 0,05–0,10%, Mn – 0,005–0,010% от массы масла.

Оксиполимеризованное масло из-за глубокого уплотнения обладает высокой вязкостью (в 30–40 раз большей, чем у натуральной олифы), поэтому его разбавляют до рабочей вязкости дешевым растворителем, который улетучивается при формировании покрытий.

Олифу «оксоль» нельзя считать равноценным заменителем натуральных олиф, так как она при повышенном расходе дает покрытия худшего качества. Покрытия на основе олифы «оксоль» хотя и обладают хорошим блеском и адгезией, но имеют более темный цвет, а срок их службы не превышает трех лет.

Олифы, особенно уплотненные, часто готовят на смесях высыхающих масел (льняного, соевого) с полувывсыхающими. Выпускаются также комбинированные олифы, представляющие собой смесь оксидированного и полимеризованного масел с добавкой сиккатива и растворителя.

Синтетические олифы (например, пентоли) получают реакцией переэтерификации растительных масел пентаэритритом. К синтетическим олифам относят и алкидные – 50%-ные растворы в уайт-спирите жирных глифталей или пентафталей. Для получения олиф этого типа расходуется меньше растительных масел, а покрытия на их основе отличаются повышенной атмосферостойкостью и долговечностью.

### 8.3. Сиккативы

*Сиккативы* – это вещества, инициирующие реакции полимеризации ненасыщенных пленкообразователей в процессе формирования из них покрытий на воздухе. Известно, что масла 1-й и 2-й групп, нанесенные на подложку тонким слоем, химически отверждаются в естественных условиях за 6–7 сут. Но в присутствии небольшого количества сиккатива процесс отверждения может закончиться за 6–8 ч. В качестве сиккативов используются соли, образованные металлами переменной валентности (Pb, Mn, Fe, Co и др.) и органическими кислотами. 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.

Сиккатив – инициатор окислительной полимеризации маслосодержащих пленкообразователей в том случае, когда он хорошо совмещается с ними, т. е. когда система гомогенна. С маслосодержащими пленкообразователями совместимы соли кислот растительных масел, кислот канифоли, нафтеновых и некоторых синтетических жирных кислот.

Соли масляных кислот – линолеаты; соли кислот канифоли – резинаты; нафтеновых кислот – нафтенаты. Они и являются наиболее употребляемыми.

**Получение сиккативов.** Существует два способа получения сиккативов: сухой, по которому получают плавленные сиккативы, и мокрый способ, с помощью которого получают осажденные сиккативы.

Второй способ сложнее, но осажденные сиккативы по качеству превосходят плавленные, поэтому в настоящее время в основном производят осажденные сиккативы.

*Сухой способ* заключается в том, что оксиды сиккативирующих металлов вводят либо в расплавленную канифоль, либо в нагретые нафтеновые 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, марганцевых – пиролюзит MnO<sub>2</sub>, кальциевых – известь CaO и т. д.

Недостаток сухого способа: частичная деструкция органических соединений при высоких температурах, следовательно, нарушение стехиометрических соотношений и появление примесей оксидов металлов, ухудшение эффективности и цвета сиккатива. Кроме того, процесс получения плавленных 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, нефтяных или абиетиновых (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 соединений 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 выпускают отдельно нафтенаты кобальта, марганца и цинка с содержанием металла до 6–8%, а свинца до 18–24%. Это дает экономию при перевозке по производительности оборудования.

При сравнении качества плавленных и осажденных сиккативов предпочтение отдается осажденным сиккативам, хотя их получение более сложно. Но вследствие сохранения стехиометрических соотношений и отсутствия сильных термических воздействий они содержат большее количество активного металла и почти бесцветны, к тому же их производство непожароопасно. Сиккатив считается удовлетворительным по качеству и активности, если льняная олифа, содержащая 3,5% сиккатива, высыхает «от пыли» за 12 ч и полностью – за 24 ч.

**Механизм действия сиккативов.** При контакте масляных пленкообразователей с кислородом воздуха в них образуются гидропероксидные соединения, которые под действием сиккативирующих

металлов, например соединений кобальта, легко распадаются на свободный радикал и ион:



Свободный радикал  $\text{RO}\cdot$  и начинает цепь дальнейших превращений масел, т. е. их оксиполимеризацию. Образовавшийся ион  $\text{Co}^{3+}$  может также взаимодействовать с гидропероксидом или исходным пленкообразователем:

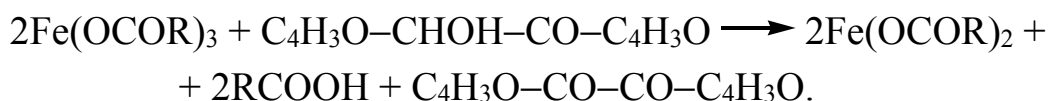


Таким образом, в органической среде ион сиккативирующего металла участвует и в реакции окисления, и в реакции восстановления. Эти схемы отражают процесс окислительно-восстановительного инициирования:



Роль восстановителя может выполнять пленкообразователь, в частности исходное масло. Но лучше пользоваться дополнительно вводимыми восстановителями. Для этого применяют различные органические соединения, содержащие легкоокисляющиеся группы: глюкозу  $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{CHO}$ , бензоин  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHOH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ , фуруин  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\text{CHOH}-\text{CO}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$  и др.

Например, реакцию между фуруином и железным сиккативом (на стадии восстановления) можно представить следующим образом:



Таким образом, основной частью сиккатива, вызывающей инициирование роста цепи, является катион, а анион лишь обеспечивает растворение сиккатива в масле, т. е. гомогенизацию.

Скорость химического отверждения масел пропорциональна количеству введенного сиккатива и качеству сиккативирующего металла. Для каждого сиккатива существует некоторая оптимальная концентрация (в пересчете на металл), обычно выражаемая в процентах: для кобальтовых сиккативов – 0,13%, для марганцевых – 0,12%, для свинцовых – 0,45%. Добавление сиккатива сверх оптимального количества иногда приводит к обратному эффекту.

Оптимальные количества сиккативирующих металлов прямо пропорциональны их атомным массам, т. е. наблюдается эквипотенциальность: чем выше атомная масса металла, тем больше оптимальная концентрация соответствующего сиккатива. По убывающей активности приготовленного на их основе сиккатива металлы можно расположить в следующий ряд:



Металлы постоянной валентности Ca, Zn, Mg, Ba и частично Pb часто относят к группе вспомогательных сиккативирующих металлов, которых вводят значительно больше первых (до 0,6%). Они активируют основные сиккативирующие металлы (Co, Mn и др.), повышают стабильность систем и обеспечивают равномерность отверждения пленки.

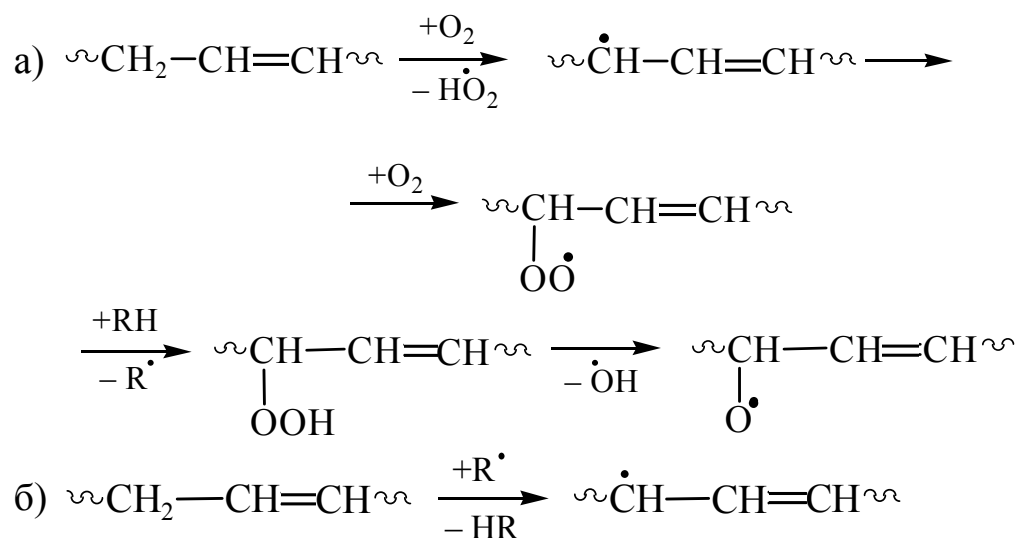
Лучшими инициаторами являются кобальтовые, марганцевые и свинцовые сиккативы, они и получили наибольшее распространение на практике. Металл сиккатива влияет не только на процесс образования, но и на качество защитной пленки. Так, при применении кобальтовых сиккативов высыхание пленки начинается с поверхности: вначале образуется «кожица» и только потом отверждение распространяется на всю глубину пленки. При применении свинцового сиккатива процесс отверждения развивается равномерно, т. е. высыхание происходит по всей толщине пленки сразу. Марганцевые сиккативы по активности действия приближаются к кобальтовым. Сиккативы на основе железа эффективны только при нагревании, а на основе марганца – в отсутствие влаги. Поэтому на практике предпочитают пользоваться смесями сиккативирующих металлов Mn с Co, Mn с Pb и др.

Принципиальный недостаток сиккативов в том, что они продолжают действовать и после отверждения пленок, т. е. ускоряют их старение. Часто применяют своеобразные ингибиторы, подавляющие действие сиккативов. К таким ингибиторам относятся, в частности, некоторые сернистые соединения, которые можно вводить в масляные лакокрасочные системы на цеолитах. Для уменьшения действия остаточных сиккативов получают сиккативы с использованием изотопов (например,  $^{58}\text{Co}$ , который обладает коротким периодом полураспада), способных переходить в последующем в неактивное состояние.

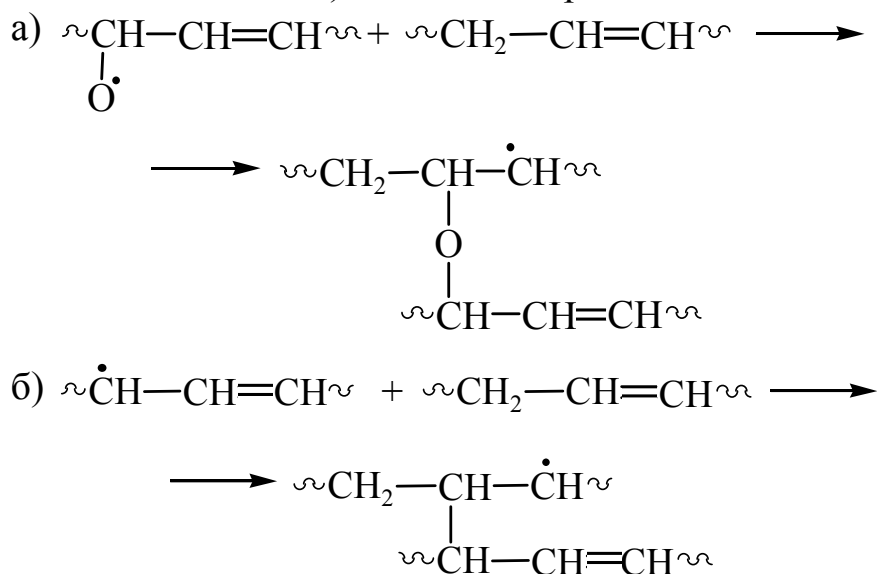
#### 8.4. Механизм химического отверждения масляных пленкообразователей

Формирование покрытий из масляных компонентов в тонких пленках в присутствии кислорода воздуха происходит в результате окислительной полимеризации. Она составляет химическую основу пленкообразования. Схему пленкообразования как цепного процесса окислительной полимеризации на подложке можно представить поэтапно следующим образом.

1. Инициирование реакции кислородом воздуха (а) или дополнительно вносимым инициатором (б):



2. Возможные варианты реакции начала роста цепи (материальной и кинетической) за счет монадиалов:







В результате обрыва цепей получают стабильные продукты превращения масел олигомерного типа (в пленкообразующих веществах) или пространственного строения (в покрытиях).

При рассмотрении закономерностей отверждения масляных пленкообразователей на подложке необходимо учитывать и физико-химические процессы. Согласно послойной модели (М. М. Могилевич), вследствие перехода оксиполимеризации из кинетического режима в диффузионный фронт накопление оксиполимера распространяется от подложки к поверхности контакта пленки с воздухом. Поэтому у подложки оказываются слои менее окисленные и менее обогащенные пространственным полимером по сравнению с поверхностными слоями пленки. При этом процесс развивается через стадию формирования растворимых промежуточных полимеров в следующем направлении: олигомер (у подложки) → растворимый промежуточный полимер с повышающейся молекулярной массой → пространственный полимер (на границе контакта с воздухом). На глубоких стадиях превращения пространственный полимер образуется непосредственно и из олигомера (на границе с подложкой). Благодаря этому структура образовавшегося необратимого покрытия принципиально не может быть однородной по толщине пленки, так как существенно изменяется тип поперечных связей полимера от  $-O-O-$  и  $-O-$  к непосредственным  $C-C$  связям. Учитывая, что полимер с поперечными  $C-C$  связями обладает большей жесткостью структуры, чем со связями  $-O-O-$  и  $-O-$ , и что они в основном концентрируются у жесткой подложки, масляное покрытие в целом и отличается вполне приемлемой в техническом отношении гибкостью, прочностью и стойкостью.

Таким образом, реакция «высыхания», т. е. химического отверждения препарированных масел на подложке, развивается подобно рассмотренным нами реакциям термо- и оксиполимеризации, но с большей скоростью и большей глубиной. Ускорению этого процесса способствует то, что маслосодержащий лакокрасочный материал после нанесения на подложку находится в виде тонкой пленки, чем обеспечивается большая поверхность его контакта и взаимодействия с кислородом воздуха. Кроме того, скорость отверждения масел на воздухе зависит не только от их природы (ненасыщенности), но и от температуры. Так, повышение температуры от 20 до 80°C увеличивает скорость отверждения в несколько раз.

## Глава 9

---

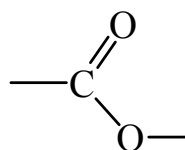
# СИНТЕЗ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И КОМПОЗИЦИЙ. ПОЛУЧЕНИЕ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

---

### 9.1. Поли- и олигоэфирные пленкообразователи

#### 9.1.1. Общие понятия и способы получения

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



Их получают по реакции поликонденсации полиатомных спиртов с поликарбоновыми кислотами или их производными, а также по реакции полимеризации гетероциклов, например лактонов.

В промышленности используют первый способ. В качестве пленкообразующих в лакокрасочном производстве применяют олигоэфиры – продукты невысокой степени поликонденсации.

*Сложные олигоэфиры* – типичные представители полимеров, получаемых по реакции поликонденсации. В основу процесса синтеза олигоэфиров положена реакция полиэтерификации и полипереетерификации. Рассмотрим простейший пример полиэтерификации: в реакции принимают участие двухатомный спирт и дикарбоновая кислота.

Простая кинетическая обработка таких процессов возможна при следующих трех допущениях:

- реакционная способность обеих функциональных групп мономеров одинакова;

– при вступлении в реакцию одной функциональной группы бифункционального мономера реакционная способность другой не меняется;

– реакционная способность функциональной группы не зависит от размера молекулы, к которой она присоединена.

Можно ожидать, что после таких упрощений кинетика полиэтерификации будет идентична кинетике реакции монокарбоновых кислот и спиртов. В случае полного удаления низкомолекулярного побочного продукта процесс должен описываться кинетическим уравнением третьего порядка:

$$v = k_3[\text{COOH}]^2[\text{OH}],$$

где  $[\text{COOH}]$  и  $[\text{OH}]$  – соответственно концентрация карбоксильных и гидроксильных групп в системе.

Следовательно, каталитические системы будут описываться уравнением второго порядка:

$$v = k_2[\text{COOH}][\text{OH}],$$

где  $k_2 = k[\text{катализатор}]$ .

Полагают, что в этом случае молекулярно-массовое распределение олигомеров должно соответствовать распределению по Флори. Однако при проведении полиэтерификации представленные выше кинетические закономерности соблюдаются лишь на поздних стадиях реакции (при степени завершения более 80%). Это можно объяснить следующим образом. Реакцию, как правило, проводят без растворителя. В этом случае среда представляет собой смесь спирта и кислоты, а в конце процесса – олигоэфир. Такое сильное изменение характера среды не может не сказаться на кинетике процесса. Кроме того, первоначальная смесь очень концентрированная и не идеальна с точки зрения термодинамики. В силу этого активность реагентов не может быть пропорциональна концентрации мономеров. Только на поздних стадиях реакции мономеры образуют относительно разбавленный и идеальный раствор в олигоэфире.

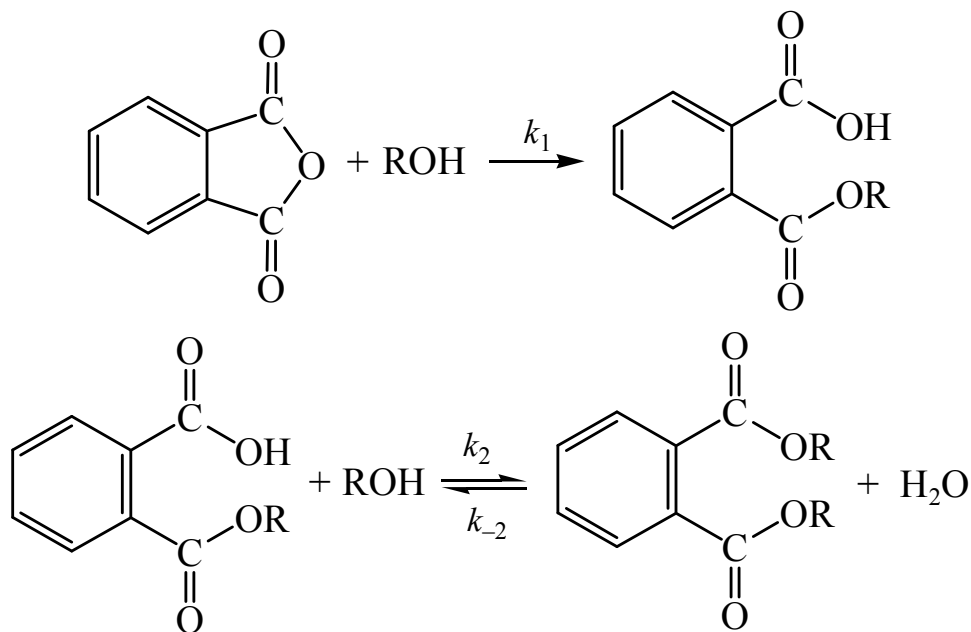
Следует обратить внимание на то, что кинетическая картина процесса полиэтерификации в действительности еще более сложна, поскольку допущения, сделанные при выводе кинетических уравнений, не всегда правомочны. Так, например, далеко не всегда можно принять одинаковой реакционную способность функциональных

групп в мономерах. Одинаковая реакционная способность может постулироваться лишь для алифатических дикарбоновых кислот, в которых карбоксильные группы разделены метиленовыми мостиками  $-(CH_2)_n-$  (для адипиновой кислоты  $k_{дис1} = k_{дис2} = 4 \cdot 10^{-5}$ ), а также для многих диолов (этилен-, диэтиленгликоль, 1,4-бутиленгликоль и т. п.). В полифункциональных ароматических кислотах различие в реакционной способности карбоксильных групп из-за эффекта сопряжения значительно:

	$k_{дис1}$	$k_{дис2}$
Изофталевая кислота	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Терефталевая кислота	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$

Сильно различается реакционная способность карбоксильных групп и в малеиновой кислоте ( $k_{дис1} = 1,4 \cdot 10^{-2}$ ,  $k_{дис2} = 8,6 \cdot 10^{-7}$ ).

При использовании в качестве кислотных компонентов ангидриды (например, фталевый или малеиновый) реагируют со спиртами по схеме



Причем  $k_1 \gg k_2$ .

Быстрый и неравновесный характер реакции (1) позволяет разделить во времени две стадии взаимодействия ангидридов со спиртами: образование кислых моноэфиров и полиэтерификацию.

Это приводит к резкому падению кислотного числа (К. Ч.) в начальный период процесса на стадии образования кислых эфиров (рис. 76).

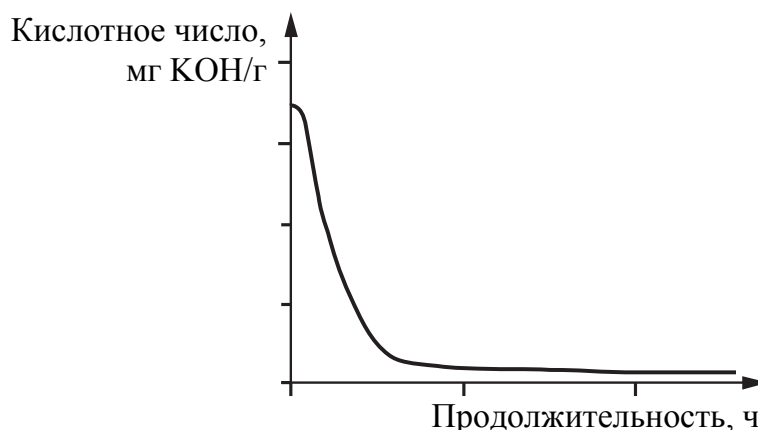
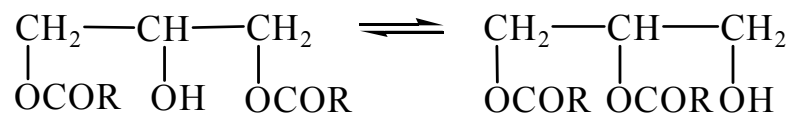


Рис. 76. Изменение кислотного числа во времени при поликонденсации фталевого ангидрида с этиленгликолем в эквимольном соотношении при 200°C

Можно предположить, что существенно различается реакционная способность первичных и вторичных гидроксильных групп глицерина, однако это различие не всегда наблюдается из-за ацильного обмена, особенно интенсивно проявляющегося в условиях высоких температур (выше 180°C):



По-видимому, именно этим объясняется равная реакционная способность гидроксильных групп в глицерине при температурах выше 180°C.

При выборе условий проведения технологического процесса следует иметь в виду равновесный характер реакции полиэтерификации и полипереетерификации. Так, константа равновесия  $K_p$  полиэтерификации близка к единице и не зависит от температуры. Это объясняется близостью величин энергии активации прямой и обратной реакций (энергия активации реакции адипиновой кислоты с этиленгликолем равна 597 кДж/моль, а обратной реакции гидролиза – 585 кДж/моль). Поэтому изменением температуры нельзя добиться увеличения относительной доли прямой реакции. Введение катализаторов может оказать некоторое влияние на величину  $k_p$ . Основные катализаторы не влияют на скорость прямой реакции, но приводят к увеличению скорости гидролиза.

При применении кислых катализаторов увеличивается скорость обеих реакций, и хотя скорость прямой реакции возрастает

быстрее, доля обратной реакции остается высокой. Поэтому смещение равновесия реакции в сторону образования олигомера может быть достигнуто только при удалении побочного продукта (воды) из реакционной массы. При изменении температуры или при применении специфического катализатора этого достичь нельзя.

Рассмотрим технологические параметры ведения процесса полиэтерификации. Относительно низкая активность исходных реагентов и их плохая растворимость в обычно применяемых органических растворителях обуславливает необходимость ведения процесса в расплаве. Из-за высоких температур плавления образующихся олигомеров, а в ряде случаев и мономеров, температуры ведения процессов достигают 200–300°C, причем верхний температурный предел лимитируется протеканием побочных процессов (деструкция полимерной цепи, декарбоксилирование). Такие высокие температуры обеспечивают принципиальную возможность удаления воды из зоны реакции отгонкой по мере ее образования. Процесс удаления воды интенсифицируют применением вакуума или продувкой реакционной массы инертным газом. Особое значение при удалении воды имеет перемешивание. Удалению воды из сферы реакции также способствует проведение процесса в тонком слое. Влияние толщины реакционного слоя при поликонденсации в расплаве сильнее всего сказывается на глубоких стадиях проведения процесса, когда отвод воды затруднен из-за большой вязкости системы.

Часто при синтезе олигоэфиров воду удаляют в виде азеотропной смеси с растворителем (ксилол), который добавляют в расплав реакционной массы в небольшом количестве (3–5%) от общей массы. Этот способ ведения процесса называют азеотропным.

При получении олигоэфиров реакцией полипереэтерификации соблюдаются те же закономерности, что и при полиэтерификации. Величина  $k_p$  несколько выше (для реакции диметилтерефталата с этиленгликолем при 250°C она составляет 4,9). Выделяющийся побочный продукт (метанол) удаляется легче, чем вода. Однако и в этом случае проведение процесса в тонком слое или под вакуумом способствует более глубокому его протеканию (рис. 77).

На рисунке показано, что молекулярная масса олигомера возрастает при уменьшении толщины реакционного слоя и при применении вакуума за счет изменения условий удаления метанола из зоны реакции.

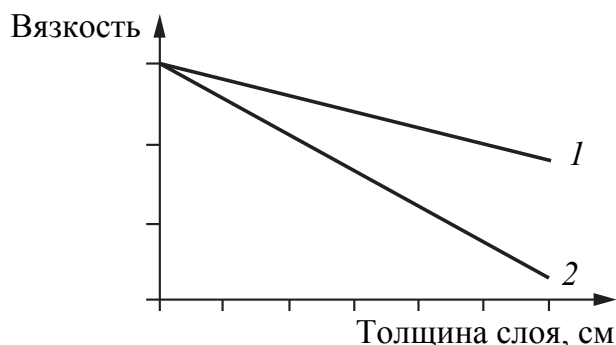
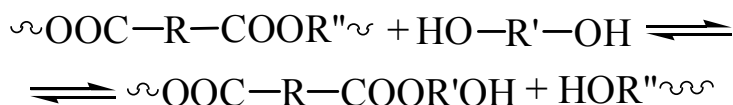


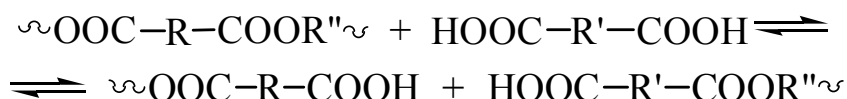
Рис. 77. Зависимость молекулярной массы (удельной вязкости) полиэтилентерефталата от толщины слоя при поликонденсации в расплаве в тонком слое:  
1 – в вакууме; 2 – при атмосферном давлении

Процесс синтеза олигоэфиров в силу своего равновесного характера обычно осложняется вторичными реакциями, протекающими с участием образующихся макромолекул. К реакциям этого типа относятся реакции алкоголиза, ацидолиза, гидролиза и эфириза.

*Реакция алкоголиза:*



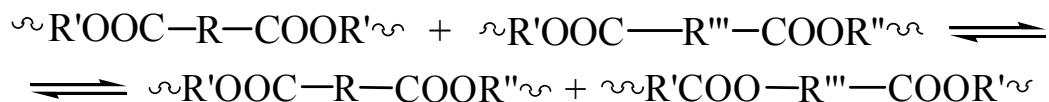
*Реакция ацидолиза:*



*Реакция гидролиза:*



*Реакция эфириза:*

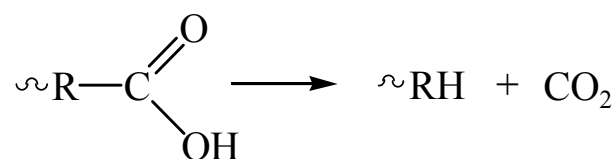


Реакцию эфириза обычно называют реакцией межцепного обмена. При синтезе олигоэфиров роль реакций ацидолиза и алкоголиза с ростом степени превращения будет уменьшаться из-за расходования функциональных групп, тогда как роль реакции эфириза будет возрастать ввиду накопления олигоэфирных продуктов. Протекание этих реакций накладывает существенный отпечаток на кинетические особенности синтеза и молекулярно-массовую

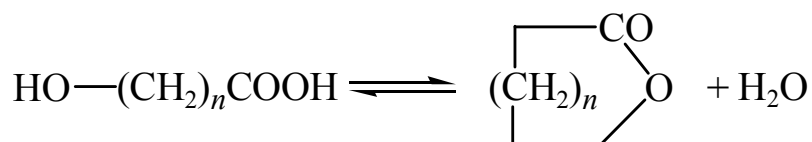


характеристику образующегося олигоэфира. Количественно учесть влияние этих реакций на процесс поликонденсации в настоящее время не представляется возможным ввиду отсутствия данных по величинам  $K_p$  отдельных реакций.

Кроме того, синтез олигоэфиров осложняется такими побочными реакциями, как декарбоксилирование, которое протекает при высоких температурах



и внутримолекулярная циклизация:



$n = 3-4$ .

Последнюю реакцию следует принимать во внимание, если в реакционной системе возможно образование наименее напряженных пяти- и шестичленных циклов.

Основным сырьем для получения олигоэфиров служат спиртовые и кислотные соединения.

### ***Двухатомные спирты***

Этиленгликоль ( $T_{\text{кип}} = 198^\circ\text{C}$ )  
 $HO - (CH_2)_2 - OH$

1,4-бутиленгликоль ( $T_{\text{кип}} = 230^\circ\text{C}$ )  
 $HO - (CH_2)_4 - OH$

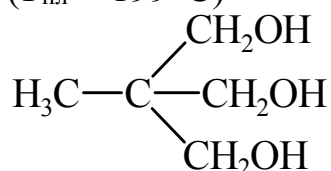
Диэтиленгликоль ( $T_{\text{кип}} = 244,8^\circ\text{C}$ )  
 $HO - (CH_2)_2 - O - (CH_2)_2 - OH$

1,2-пропиленгликоль  
 $HO - CH_2 - CH(OH) - CH_3$

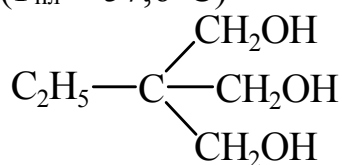
### ***Трехатомные спирты***

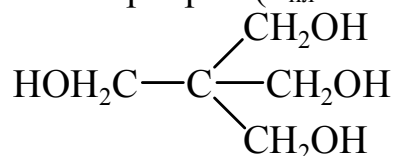
Глицерин ( $T_{\text{кип}} = 290^\circ\text{C}$ )  
 $HO - CH_2 - CH(OH) - CH_2 - OH$

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

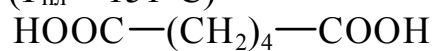


Триметилолпропан (этриол)  
 $(T_{\text{пл}} = 57,6^\circ\text{C})$

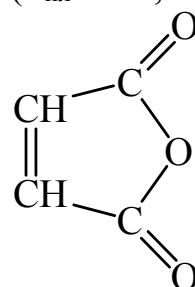


**Четырехатомные спирты**Пентаэритрит ( $T_{пл} = 260^{\circ}\text{C}$ )**Карбоновые кислоты и ангидриды алифатического ряда**

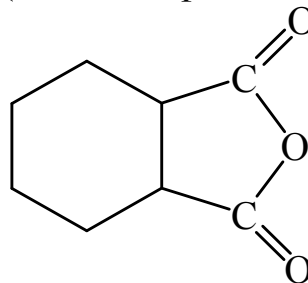
Адипиновая кислота

( $T_{пл} = 151^{\circ}\text{C}$ )

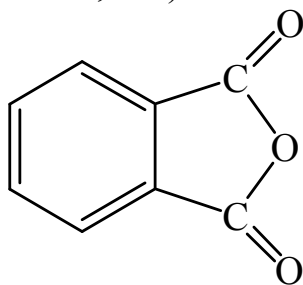
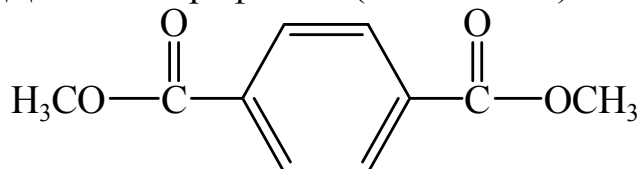
Малеиновый ангидрид

( $T_{пл} = 52,8^{\circ}\text{C}$ )

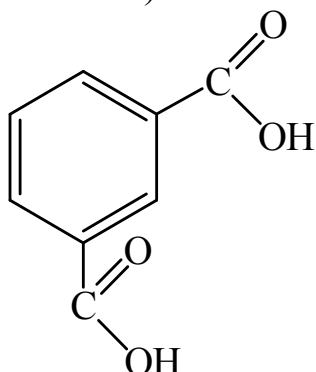
Себациновая кислота

( $T_{пл} = 133^{\circ}\text{C}$ )Гексагидрофталеый ангидрид  
(циклоалифатический)**Карбоновые кислоты ароматического ряда и их производные**Ангидрид ортофталевой  
кислоты

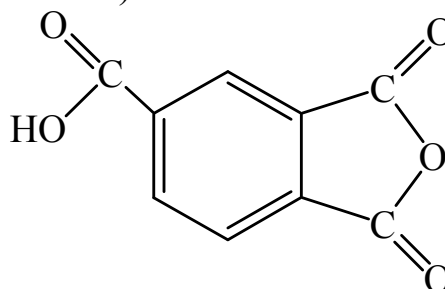
(фталеый ангидрид)

( $T_{пл} = 130,8^{\circ}\text{C}$ )Диметилтерефталат ( $T_{пл} = 140^{\circ}\text{C}$ )

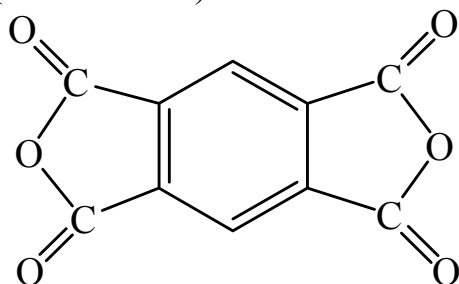
Изофталевая кислота  
( $T_{\text{пл}} = 345^{\circ}\text{C}$ )



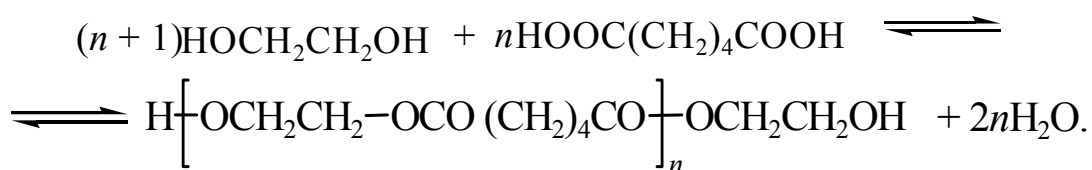
Тримеллитовый ангидрид  
( $T_{\text{пл}} = 168^{\circ}\text{C}$ )



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



При применении бифункциональных мономеров образуются продукты линейного строения, как, например, при поликонденсации этиленгликоля и адипиновой кислоты:



Повышение функциональности спирта или карбоновой кислоты приводит к получению олигоэфира разветвленного строения, но не меняет химической сущности протекающих процессов.

Получение необходимой молекулярной массы можно контролировать конверсией  $\text{COOH}$ - и  $\text{OH}$ -групп (степенью конверсии), т. е. временем и условиями реакции, а также соотношением  $\text{COOH}/\text{OH}$  в исходной смеси. Она обычно составляет величину от 1000 до 3000 г/моль. Соотношение  $\text{COOH}/\text{OH}$  определяет также, какой будет получен полиэфир — гидроксилсодержащий (полиол) или кислый полиэфир (с карбоксильными функциональными группами).

При получении поликонденсационного полимера только из бифункциональных мономеров (А–А и В–В) зависимость средней степени полимеризации  $\overline{P}_n$  от конверсии и молярного (численного) соотношения  $r$  реакционноспособных групп определяется уравнением Карозерса:

$$\overline{P}_n = \frac{r + 1}{2r(1 - U) + 1 - r},$$

где  $r$  – соотношение компонентов до реакции:

$$r = \left( \frac{n_A}{n_B} \right)_{t=0} = \frac{\text{моли групп в недостатке (А)}}{\text{моли групп в избытке (В)}}.$$

При анализе этого уравнения нужно учитывать, что не каждая из вошедших в цепь групп (А или В) является концевой. Чем меньше присутствует оставшихся концевых групп, тем меньше молекул и тем больше размер средней молекулы.

Таким образом,  $\overline{P}_n$  возрастает при увеличении  $r$ , в предельном случае  $\overline{P}_n \rightarrow \infty$  при  $r \rightarrow 1$ .

Или, другими словами, средняя степень полимеризации сильно возрастает при приближении молярного соотношения реакционноспособных групп к 1 : 1. Таким образом, чем меньше численный избыток групп В, тем меньше групп В остается в виде концевых, когда все группы А прореагируют.

Для свойств покрытий важное значение, кроме химического состава и функциональности, имеют также молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, степень сшивки и температура стеклования, которая проявляется в твердости. В упрощенном виде соотношение между строением мономера и твердостью полиэфира может быть представлено так:

- ароматические и циклоалифатические дикарбоновые кислоты, а также короткоцепные и циклоалифатические диолы (и триметилолпропан, пентаэритрит) придают полиэфирам твердость;
- длинноцепные алифатические дикарбоновые кислоты и длинноцепные алифатические диолы (и глицерин) придают полиэфирам мягкость.

Линейные гомополиэфиры, полученные только из одной дикарбоновой кислоты и одного диола (или только из одной оксикарбоновой

кислоты), являются более или менее кристаллическими. Для полимерных материалов (пластиков), некоторых компаундов и термопластичных порошковых красок определенная доля частичной кристалличности имеет положительное значение.

Напротив, сополимеры для ЛКМ, состоящие из нерегулярно распределенных молекул, являются аморфными и поэтому растворимыми и совместимыми.

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 виниловых исходных компонентов, например малеинового ангидрида или акриловых кислот. Их называют *ненасыщенными*.

Помимо перечисленных основных исходных компонентов, в состав пленкообразующих олигоэфиров могут вводиться монофункциональные кислотные компоненты, играющие роль модификаторов – предельные и непредельные монокарбоновые жирные кислоты или их триглицериды (растительные масла), кислоты каприфили, ароматические монокарбоновые кислоты и др.

Олигоэфиры, полученные с применением различных модификаторов, называют *модифицированными* – алкидные олигомеры (алкиды).

*Немодифицированные* олигоэфиры – классический пример олигомеров, получаемых по реакции поликонденсации, не сопровождающейся процессами, протекающими по иным механизмам.

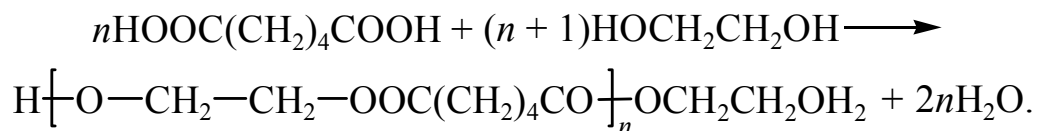
### 9.1.2. Немодифицированные насыщенные полиэфиры

Немодифицированные насыщенные полиэфиры получают взаимодействием двух- или многоатомных спиртов с двух- либо многоосновными кислотами (или их ангидридами). Насыщенные полиэфиры можно также получать поликонденсацией оксикислот и полимеризацией лактонов. Но в производстве пленкообразователей эти синтезы пока не используются.

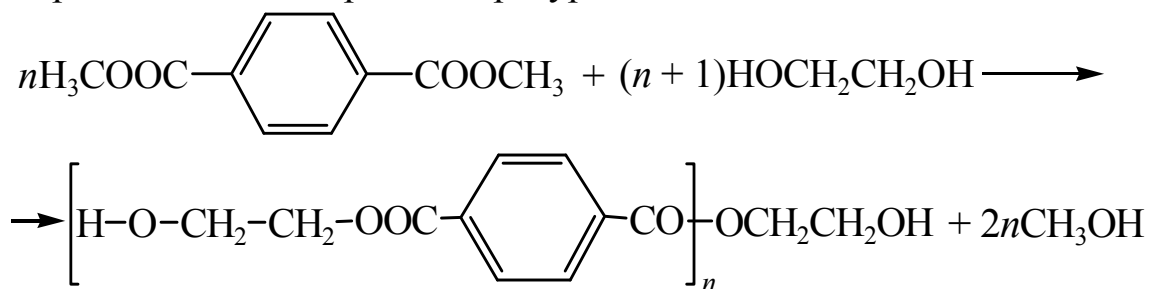
В качестве спиртовых компонентов применяют чаще всего этиленгликоль, ди- и триэтиленгликоль, пропиленгликоль, а также глицерин, в качестве кислотных – янтарную, адипиновую, себациновую кислоты и фталевый ангидрид.

Синтез полиэфиров основывается на реакции полиэтерификации, относящейся к реакциям нуклеофильного замещения. Взаимодействие

двух- или многоатомных спиртов с ди- или полиосновными кислотами проводят в присутствии катализаторов при температуре выше 180°C. Завершающую стадию процесса проводят при 280°C и предпочтительно в вакууме. Например:



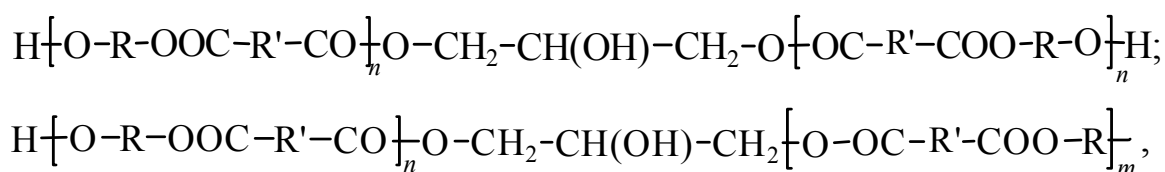
Вместо двух- и многоосновных кислот могут быть использованы их эфиры. В частности, полиэтиленгликольтерефталат можно получить взаимодействием диметилового эфира терефталевой кислоты с этиленгликолем в присутствии оксида свинца, алкоголятов натрия или магния при температуре >195°C:



В обоих случаях этиленгликоль вводят с небольшим избытком, регулируя тем самым молекулярную массу полиэфира.

В основе составления композиций полиэфирных ЛКМ лежит необходимость обеспечения эластичности при высокой реакционной способности и большой густоте межмолекулярных связей, образующих при отверждении пространственный полимер. Для этого в состав полиэфирной цепи вводят определенные количества как ароматических, так и алифатических диолов или дикарбоновых кислот.

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 ограниченно – лишь в порошковых красках. В этом случае олигомерные молекулы содержат достаточное число (помимо концевых) гидроксильных групп в результате частичной замены двухатомного спирта на глицерин:



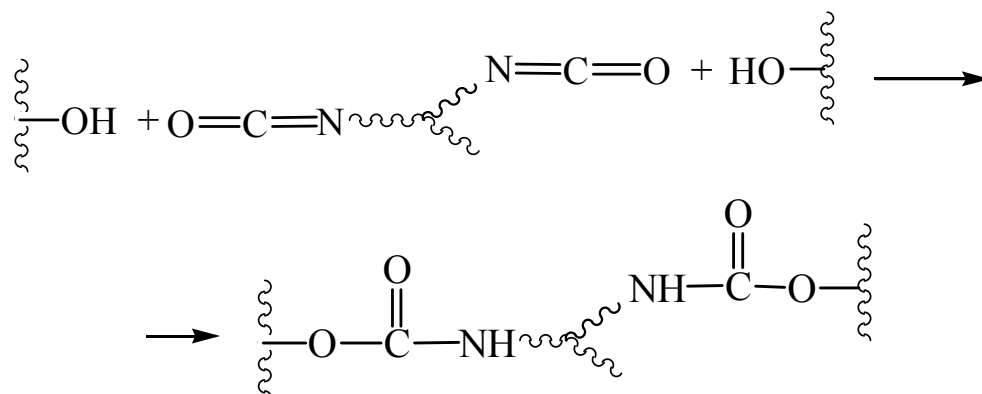
где R и R' – радикалы двухатомного спирта и двухосновной кислоты. Такие полиэфиры отверждаются при 180–200°C многоосновными кислотами, например пиромеллитовым ангидридом.

Широкое применение насыщенные олигоэфиры находят в полиуретановых композициях.

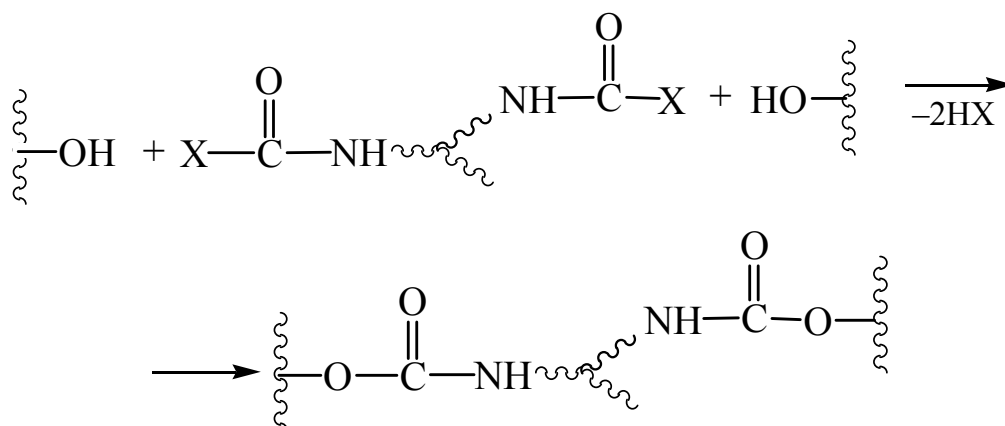
Гидроксильная функциональность, молекулярная масса и разветвленность сложных олигоэфиров являются важными параметрами, определяющими степень сшивки, структуру и свойства полиуретанов. Для получения полиуретанов используют слаборазветвленные олигомеры с молекулярной массой 500–1500 и содержанием гидроксильных групп 2,3–4,6% (гидроксильное число 150–400 мг КОН/г).

подавляющее большинство сложных полиэфиров химически сшиваются. Возможны два основных варианта:

- в двухкомпонентных системах с полиизоцианатами при комнатной температуре или примерно при 80°C. В случае использования алифатических полиизоцианатов требуется катализатор



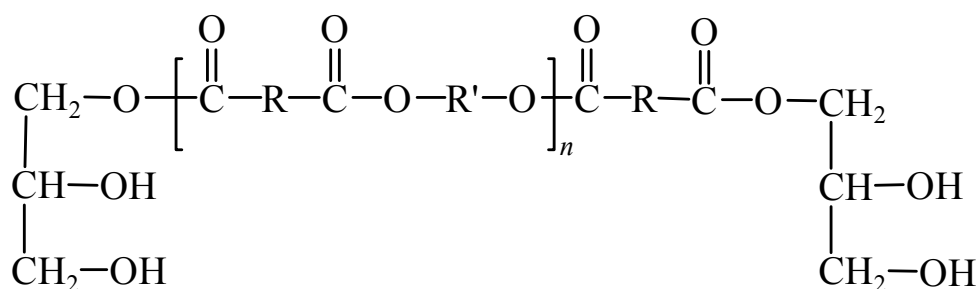
- в однокомпонентных системах, но с блокированными изоцианатами



HX – блокирующий агент.

Учитывая особую чувствительность изоцианатов к различного рода побочным реакциям, для получения полиуретанов желательно использовать осушенные олигоэфиры, не содержащие свободных карбоксильных групп и с большой степенью чистоты. Карбоксильные группы и вода вызывают неконтролируемое расходование изоцианатных групп на протекание побочных процессов, что нарушает заданное соотношение  $N=C=O:OH$ . Кроме того, выделяющийся при взаимодействии изоцианатов с водой диоксид углерода приводит к появлению пузырей в пленках. В связи с этим при синтезе полиэфиров и олигоэфиров вводятся ограничения по кислотному числу и содержанию воды.

Для получения гидроксилсодержащих олигоэфиров применяются рецептуры с избытком спиртовых компонентов. Некоторого варьирования структуры молекул олигоэфиров, в частности расположения гидроксильных групп в них, можно добиться, изменяя порядок загрузки исходных компонентов в ходе процесса. Так, если вести процесс в две стадии, загружая вначале бифункциональные компоненты, а затем полиатомный спирт, то можно получить олигоэфир преимущественно следующей структуры:



Олигоэфиры для полиуретанов выпускают обычно в виде растворов в циклогексаноне. Процесс их производства состоит из следующих основных стадий:

- 1) синтез олигоэфира;
- 2) осушка полученного олигоэфира;
- 3) растворение олигоэфира в циклогексаноне.

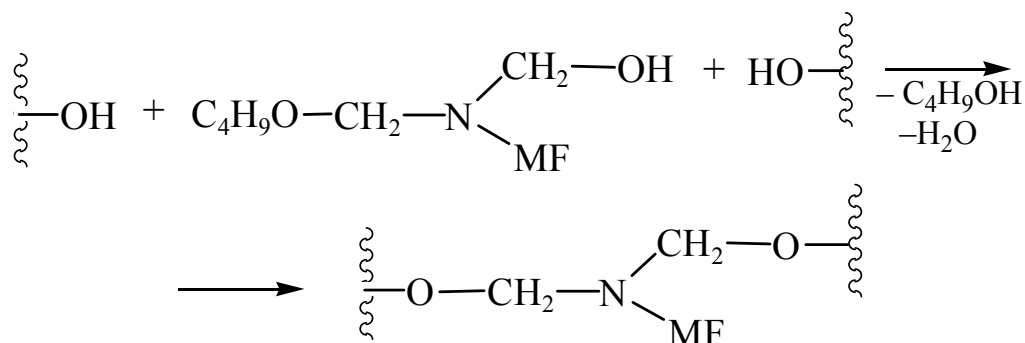
Синтез олигоэфира проводят азеотропным способом, обеспечивающим наиболее полное удаление воды. Наличие дополнительной операции осушки обусловлено целевым назначением олигоэфира.

Предпосылкой создания олигоэфиров для композиционных материалов с высоким содержанием основного вещества является получение олигоэфиров с низкой вязкостью, что достигается при снижении средней молекулярной массы олигоэфира. Допускается введение в состав композиций низковязких реакционноспособных растворителей.



Низкомолекулярные олигоэфиры (молекулярная масса 400–700) получают на основе многоатомных спиртов и многоосновных кислот различных типов блочным или азеотропным методом. Обычно в качестве кислотных компонентов используют насыщенные алифатические дикарбоновые кислоты (янтарную, себациновую и чаще адипиновую), ароматические (фталевую, изофталевую). Как правило, в рецептуру вводят равное количество алифатических и ароматических кислот. В качестве спиртовых компонентов используют смеси ди- и полиолов (гликоли, глицерин, пентаэритрит). Процесс ведут в избытке гликоля, частично остающегося в свободном виде и играющего роль активного растворителя (гидроксильное число конечного продукта 400–450 мг КОН/г).

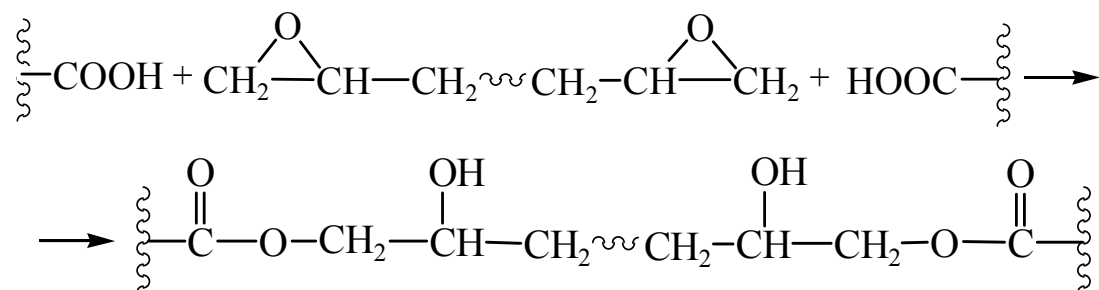
При сочетании таких низковязких олигоэфиров с меламиноформальдегидными олигомерами или гексаметоксиметилмеламином получают лакокрасочные материалы с содержанием основного вещества 80–90%. Существенными недостатками таких материалов являются их быстрое стекание с вертикальных поверхностей (из-за невысокой молекулярной массы олигоэфира) и плохой розлив (вследствие низкого содержания растворителя). Для устранения этих недостатков используют тиксотропные добавки, например аэросил и ацетобутират целлюлозы в сочетании с добавками для улучшения смачиваемости и розлива. Отверждение этих материалов проводят только при 130–160°C по следующей реакции:



Такие пленкообразователи могут быть использованы для получения светостойких покрытий по металлу с хорошими декоративными свойствами (окраска автомобилей, холодильников, строительных конструкций).

Кислые твердые смолы из сложных полиэфиров используют в качестве пленкообразователей в порошковых красках. Они отверждаются при горячей сушке совместно с эпоксидными смолами (для внутреннего применения), с триглицидилизоциануратом (ТГИ)

(для наружного применения) или с новыми отвердителями, действие которых основано на следующей реакции:



Реакция между карбоксильной и эпоксидной группами используется не только в порошковых красках, но также для синтеза и отверждения других систем. В табл. 9 в обобщенном виде представлены структуры молекул, сшивающие агенты и области применения насыщенных сложных полиэфиров.

Таблица 9

**Классификация насыщенных сложных полиэфиров  
для лакокрасочных материалов**

Классификация	Интервал молекулярных масс	Сшивающий агент	Область применения
$\text{HO}\sim\sim\sim\sim\sim\sim\text{OH}$ Линейный высокомолекулярный гидроксилсодержащий	10 000–30 000	Нет меламиноформальдегидные	Окраска рулонного материала, консервных банок, типографские краски
$\text{HO}\sim\sim\sim\text{OH}$ Линейный низкомолекулярный гидроксилсодержащий	1 000–7 000	Меламиноформальдегидные смолы, блокированные полиизоцианаты	Окраска рулонного материала, консервных банок, автомобильные и промышленные ЛКМ
$\text{HO}\sim\sim\sim\sim\sim\sim\text{OH}$ Разветвленный, низкомолекулярный гидроксилсодержащий	1 000–5 000	Меламиноформальдегидные смолы, блокированные полиизоцианаты	Автомобильные и порошковые ЛКМ, полиуретановые порошковые краски
$\text{HOOC}\sim\sim\sim\sim\sim\sim\text{COOH}$ Разветвленный, низкомолекулярный карбоксилсодержащий	1 000–5 000	Эпоксидные смолы, триглицидилизоцианурат	Порошковые краски, водоразбавляемые ЛКМ

В заключение следует отметить, что сложные полиэфиры можно химически модифицировать неполиэфирными компонентами, такими как диизоцианаты, эпоксидные или силиконовые смолы.

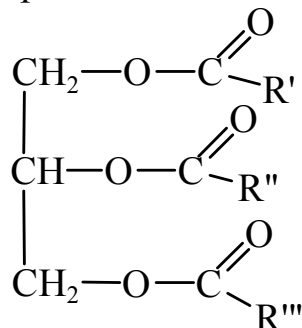
### 9.1.3. Модифицированные олигоэфиры

Модифицированные олигоэфиры являются наиболее распространенным типом пленкообразующих веществ, применяемых в лакокрасочной промышленности. Это обусловлено как комплексом ценных свойств покрытий на их основе, так 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 модификаторов обычно используют свободные монокарбоновые кислоты или их производные. Наиболее часто в качестве модификаторов применяют растительные масла (или их жирные кислоты), синтетические жирные кислоты с линейной или разветвленной цепью, кислоты канифоли, ароматические монокарбоновые кислоты, талловое масло.

*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 алкидов 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.

9.1.3.1. Олигоэфиры, модифицированные растительными маслами и их жирными кислотами. *Растительные масла* – это смешанные триглицериды карбоновых кислот:

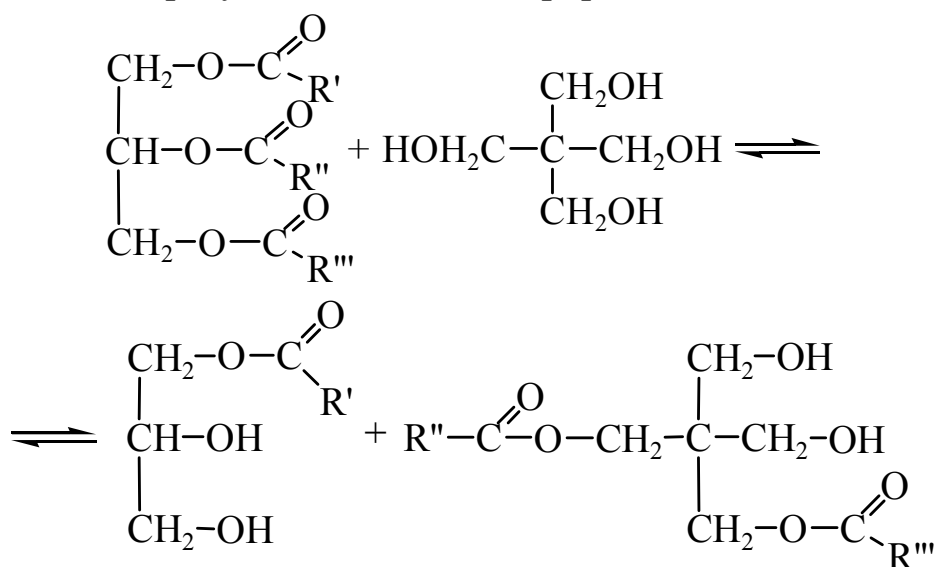


R', R'', R''' – алифатические радикалы с прямой цепью ненасыщенных и насыщенных жирных кислот общей формулы  $\text{C}_n\text{H}_{2n-x}\text{COOH}$ , в которых  $n = 15-17$ ;  $x = 0; 2; 4; 6$ .

К таким маслам относятся в первую очередь тунговое, льняное, подсолнечное, хлопковое, дегидратированное касторовое. Жирные кислоты растительных масел используют и в свободном виде.

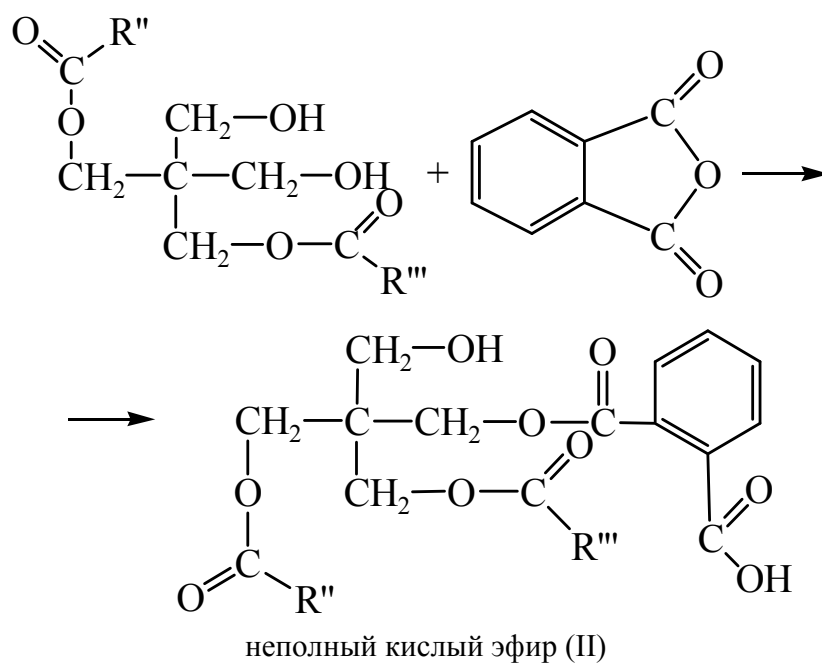
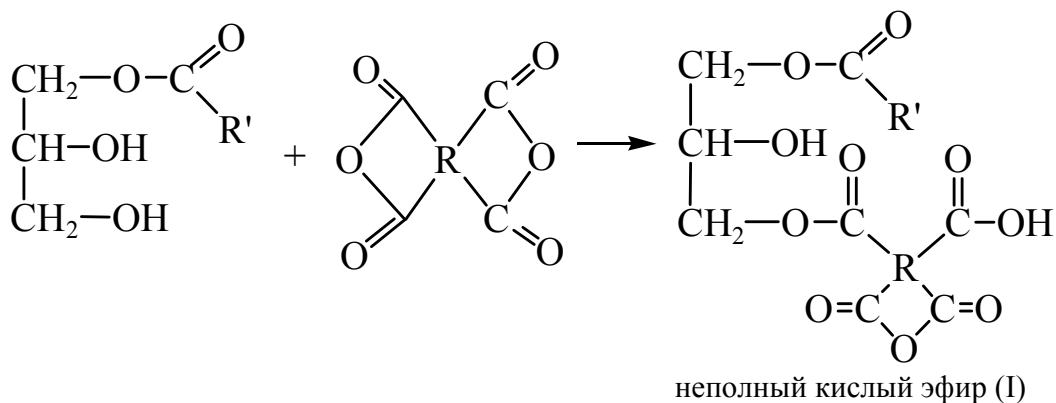
Синтез алкидов с использованием в качестве модификаторов растительных масел проводят глицеридным методом, а алкидов, модифицированных их жирными кислотами, – жирнокислотным методом.

По глицеридному методу синтез проводят в две стадии. Первая стадия – алкоголиз растительных масел (переэтерификация); в результате образуются неполные эфиры полиатомных спиртов:

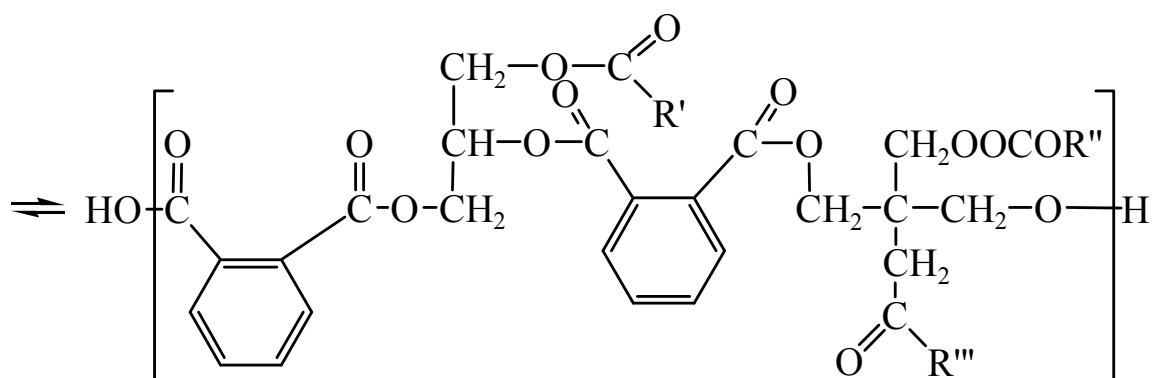
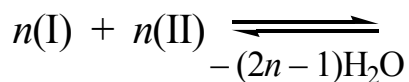


Реакцию переэтерификации проводят в присутствии таких катализаторов, как PbO, CaO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, при 210–240°C. На второй

стадии неполные эфиры взаимодействуют с фталевым ангидридом с образованием неполных кислых эфиров:

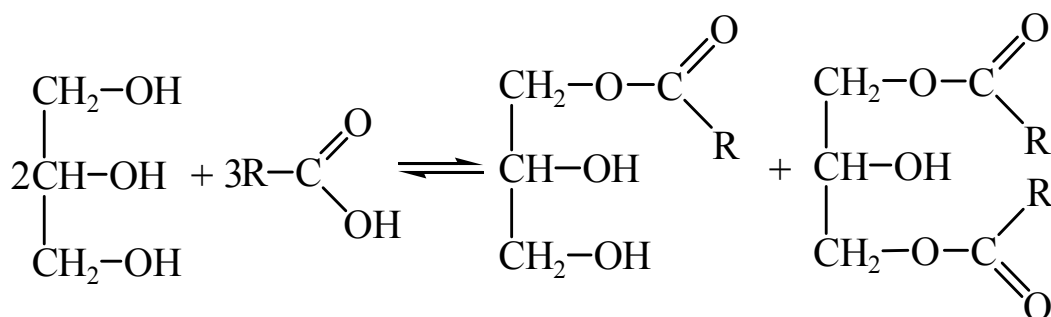


Последние подвергаются поликонденсации:



Иногда оказывается целесообразным стадии получения неполного кислого эфира и полиэтерификации разделять во времени и выполнять как отдельные операции, например, в полунепрерывном и непрерывном способах получения алкидов.

Жирнокислотный метод используется для получения алкидов, модифицированных свободными жирными кислотами растительных масел, которые получают предварительным расщеплением последних. Процесс ведут в одну или две стадии. При двухстадийном способе на первой стадии при 150–200°C проводят реакцию между полиатомным спиртом и монокарбоновыми кислотами, в результате которой получают неполные эфиры полиатомных спиртов:



А на второй стадии при 180–210°C проводят реакцию неполных эфиров с фталевым ангидридом, в результате которой образуются алкидные олигомеры разветвленного строения. Процесс на этой стадии идет по той же схеме, что и в случае глицеридного метода.

При одностадийном способе все компоненты загружают одновременно и процесс ведут при постепенном подъеме температуры от 150 до 210°C.

Для контролирования процесса синтеза алкидов используются различные методы. Так, процессы этерификации и полиэтерификации контролируются по изменению концентрации свободных карбоксильных групп в реакционной массе, которая оценивается кислотным числом. Для контроля реакции алкоголиза растительных масел, при которой концентрация функциональных групп не изменяется, используют растворимость неполных эфиров полиатомных спиртов в этаноле. Иногда эту реакцию контролируют по электропроводности.

При получении алкидов, содержащих непредельные жирные кислоты, процесс может осложняться полимеризацией по двойным связям жирнокислотных остатков, приводящей к дополнительному увеличению молекулярной массы и вязкости продукта. Поэтому процесс контролируют и по вязкости реакционной массы.

Органорастворимые алкиды представляют собой разветвленные олигоэфиры с функциональными гидроксильными и карбоксильными группами, которые при модификации маслами или их свободными жирными кислотами содержат также и двойные связи. Их кислотные числа имеют величину от 15 до 30, а гидроксильные числа – от 100–120 мг КОН/г.

Отверждение алкидов в покрытиях 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 ( $>150^{\circ}\text{C}$ ). Способность олигоэфира к высыханию в условиях комнатной температуры определяется содержанием двойных связей в их молекулах, что необходимо иметь в виду при составлении рецептов алкидов. Хорошо отверждаются алкиды (олигомеры), молекулы которых содержат не менее 6–7 двойных связей. Это означает, что если для модификации олигоэфира использовать высыхающее масло (например, льняное), то в молекулу достаточно ввести 2–3 жирнокислотных остатка. При модификации полувсыхающими маслами (подсолнечным, хлопковым) необходимо ввести не менее 6 жирнокислотных остатков.

Способность к «высыханию» в условиях комнатной температуры является преимуществом алкидов, модифицированных растительными маслами. Вместе с тем при введении непредельных жирных кислот в макромолекулу алкидов ухудшается светостойкость за счет процессов окислительной деструкции.

Получают также невысыхающие алкиды, модифицированные касторовым маслом. Их обычно называют резилами. Резилы не применяются в качестве пленкообразующих, а служат обычно пластификаторами хлорсодержащих полиолефинов, карбамидоформальдегидных олигоэфиров, эфиров целлюлозы.

Модифицированные маслами (или их кислотами) алкидные олигомеры могут быть органорастворимыми и водоразбавляемыми.

Органорастворимые алкидные олигомеры используют чаще всего в виде растворов в органических растворителях (ксилол, уайт-спирит); водоразбавляемые в водно-органических растворах (обычно в смесях целлозольвов или изопропанола с водой). Наиболее широкое применение в настоящее время находят органорастворимые алкидные олигомеры.

Алкидные полимеры, синтезированные из терефталевой и изофталевой кислот, характеризуются большей теплостойкостью, чем соответствующие полимеры ортофталевой кислоты.

Покрытия из алкидных полимеров, содержащих пиромеллитовую кислоту, обладают большей твердостью и быстрее высыхают, чем покрытия фталевой или изофталевой кислот. Алкидные полимеры на основе хлорэндинового ангидрида имеют пониженную горючесть.

На основе ангидрида бензбициклодикарбоновой кислоты получены алкидные полимеры с повышенной адгезией к подложкам различной природы, повышенной водо- и солестойкости.

На основе хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот, бисфенолов и многоатомных спиртов, содержащих в молекуле более двух гидроксильных групп (глицерин, триметилолпропан, триметилолэтан, флороглюцин), получены полиэфиры повышенной теплостойкости. Технологические процессы и аппаратное оформление различных алкидных полимеров, получаемых равновесной поликонденсацией, практически аналогичны, но различаются природой исходных мономеров, наличием или отсутствием растворителя, а следовательно, и режимами.

Ниже приведены физико-механические показатели алкидных полимеров общего назначения:

Разрушающее напряжение, МПа	
при сжатии	112–140
при растяжении	21–28
при изгибе	490–700
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	1,6–1,9
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	10 <sup>12</sup>
Тангенс угла диэлектрических потерь при 60 Гц	0,050–0,060
Диэлектрическая проницаемость при 60 Гц	6,0–6,5
Водопоглощение за 24 ч, %	0,08–0,10
Максимальная температура эксплуатации, °С	176



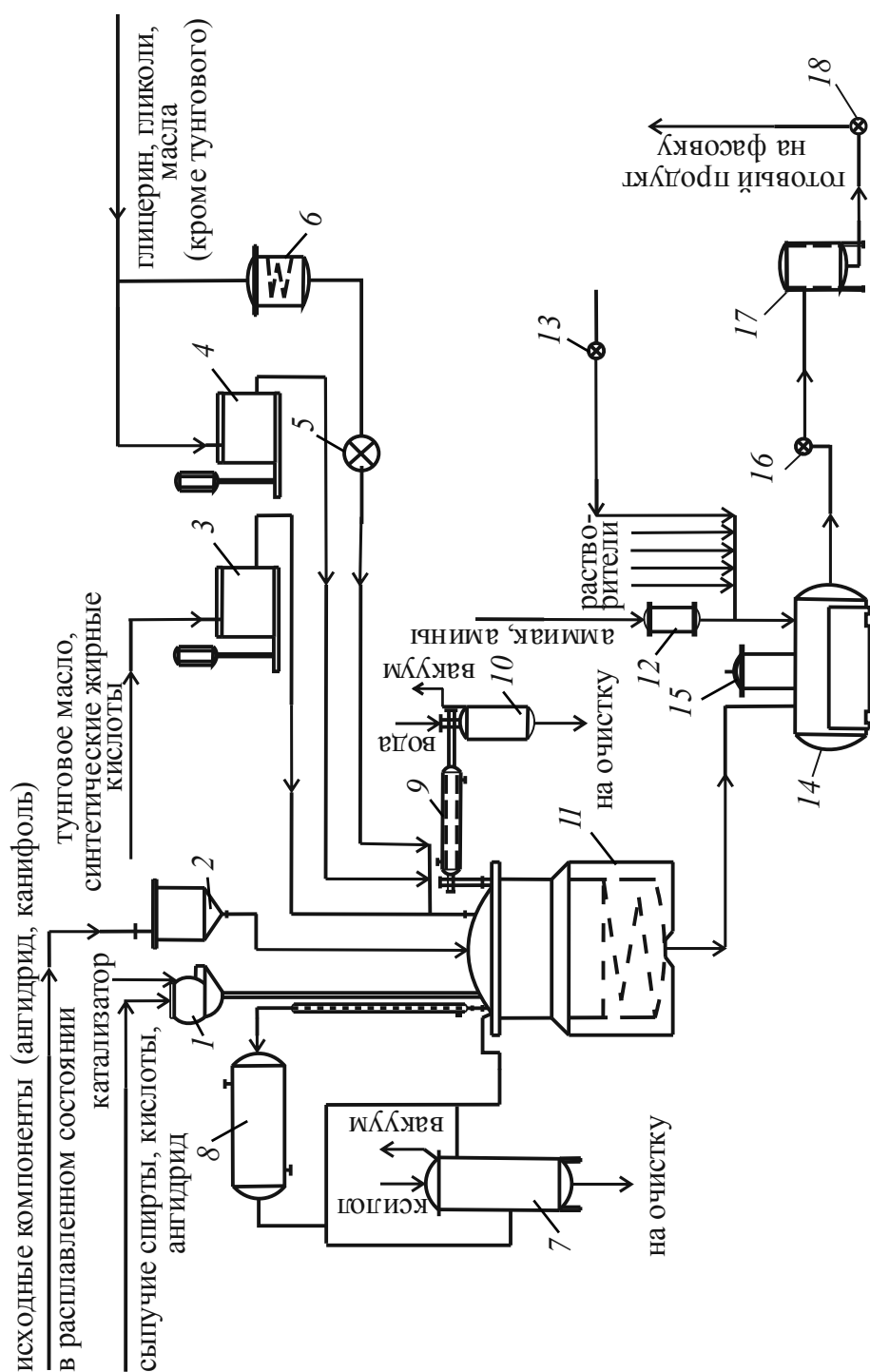


Рис. 78. Технологическая схема производства алкидных олигомеров периодическим методом:

1 – автоматические порционные весы; 2, 3 – обогреваемые весовые мерники; 4 – весовой мерник; 5, 13 – жидкостные счетчики; 6 – аппарат для предварительного подогрева исходных жидких веществ; 7 – разделительный сосуд;

8, 15 – конденсаторы; 9 – сублимационная труба; 10 – мокрый уловитель погонов; 11 – реактор с индукционным обогревом; 12 – объемный мерник; 14 – смеситель; 16, 18 – шестеренчатые насосы; 17 – фильтр

При производстве алкидных олигомеров по периодической схеме (рис. 78) синтез проводят в реакторе 11 с высокотемпературным обогревом (в данном случае – с электроиндукционным), в который на первой стадии (алкоголиза) загружают масло и полиатомные спирты.

Алкоголиз ведут при 240–260°C в присутствии катализатора ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{PbO}$  и др.) в токе инертного газа, контролируя процесс по растворимости продукта в спирте. На этой стадии процесса к реактору 11 подключены сублимационная труба 9 и мокрый уловитель погоннов 10. По окончании алкоголиза температуру понижают до 180°C и в реактор вводят расплавленный фталевый ангидрид. Полиэтерификацию проводят при 210–240°C в зависимости от способа получения (блочный или азеотропный), причем в последнем случае в аппарат вводят 2–3% ксилола и соединяют его с конденсатором 8 и разделительным сосудом 7, в котором собирается отогнанная смесь воды и ксилола и происходит ее расслаивание: нижний слой (вода) отводится из разделительного сосуда через нижний штуцер, а ксилол возвращается в реактор 11. Растворение олигоэфира в смеси уайт-спирита и ксилола (до содержания сухого остатка  $53 \pm 2\%$ ) проводят в обогреваемом горизонтальном смесителе 14, в который он подается самотеком из реактора (после предварительного охлаждения до 180°C) под слой предварительно налитого растворителя. Готовый лак очищают на фильтре 17 и отправляют на фасовку.

При производстве алкидов по полунепрерывной схеме операции алкоголиза и получения неполного кислого эфира осуществляют в непрерывном режиме, а стадию полиэтерификации – в периодическом (рис. 79).

Бесперебойная работа аппаратуры, включенной в эту схему, обеспечивается соответствующим подбором емкостей реакторов и установкой промежуточного хранилища между непрерывной и периодической частями схемы. Алкоголиз проводят в каскаде реакторов 5 и 6 небольшой емкости (2,5 м<sup>3</sup>), синтез неполного кислого эфира – в реакторе 15 (емкостью 3,2 м<sup>3</sup>). Большой реактор 9 (емкостью 32 м<sup>3</sup>) предназначен для полиэтерификации азеотропным способом, а горизонтальный смеситель 23 (емкостью 63–80 м<sup>3</sup>) – для растворения алкида.

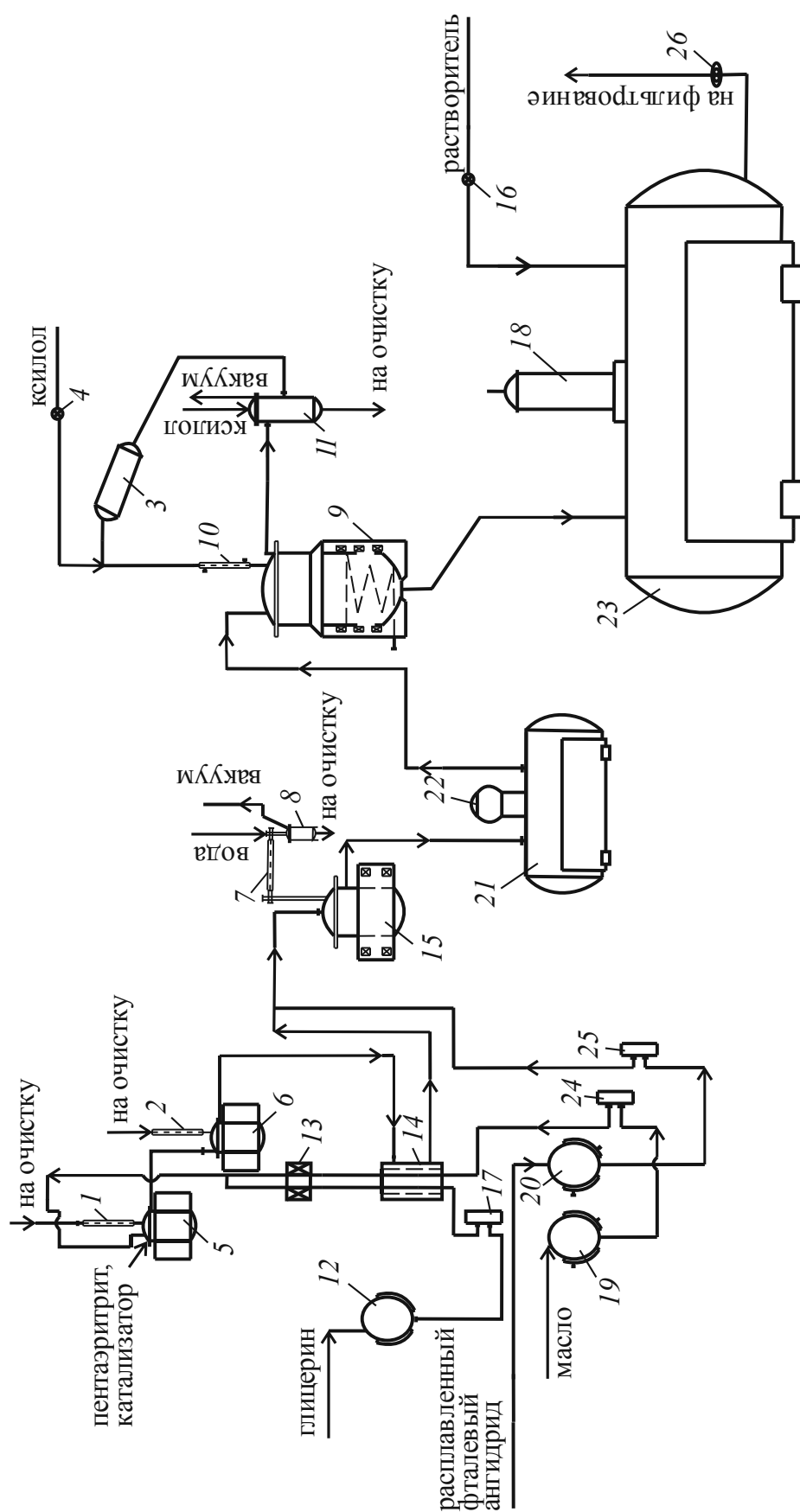


Рис. 79. Технологическая схема производства алкидных олигомеров полунепрерывным методом:

1, 2, 10 – теплообменники; 3, 18 – конденсаторы; 4, 16 – жидкостные счетчики;

5, 6, 9, 15 – реакторы с индукционным обогревом; 7 – сублимационная труба; 8 – мокрый уловитель погонов;

11 – разделительный сосуд; 12, 19–21 – обогреваемые емкости-хранилища; 13 – электрообогреватель;

14 – теплообменник; 17, 24, 25 – насосы-дозаторы; 22 – погружной насос; 23 – смеситель; 26 – шестеренчатый насос

Возможная непрерывная схема производства алкидов в колонных аппаратах представлена на рис. 80.

Исходные компоненты, необходимые для алкоголиза масла (пентаэритрит, глицерин, масло и катализатор), смешивают при нагревании в аппарате, откуда реакционная масса подается с помощью дозировочного насоса 7 в секционную колонну с переливными трубами 5, где и проводят алкоголиз при 240–250°C.

Синтез неполных кислых эфиров ведут при 180°C в реакторе 15, куда поступают алкоголизат (из колонны 5) и расплавленный фталевый ангидрид из емкости-хранилища 14. Полиэтерификацию проводят в роторно-дисковой колонне 6 азеотропным способом (температура 200–210°C). Использование роторно-дисковой колонны позволяет проводить процесс в пленочном режиме, что обеспечивает наиболее полное его завершение. Растворение олигоэфира выполняют в смесителе 19.

Органорастворимые алкиды, модифицированные маслами или жирными кислотами, используются для изготовления лаков, эмалей, шпатлевок и грунтовок. В качестве растворителей применяют смесь уайт-спирита и ксилола, сухой остаток (содержание основного вещества) таких пленкообразующих систем составляет обычно 50–60%. В последнее время разработаны алкидные пленкообразующие системы с содержанием основного вещества до 75–85%. Это обеспечивает снижение расхода органических растворителей.

В зависимости от природы алкидов лакокрасочные материалы на их основе отверждаются как при комнатной температуре, так и при температуре 80–120°C. Материалы холодного отверждения получают на основе жирных алкидов. Они имеют невысокую вязкость, высыхают за 5–8 ч (в присутствии сиккативов) и используются для окраски помещений или наружных покрытий в условиях умеренного климата.

Алкиды хорошо совмещаются со многими пленкообразователями, например карбамидо- и меламинаформальдегидными, эпоксидными, нитроцеллюлозными и другими, что позволяет в широких пределах варьировать свойства получаемых покрытий. В табл. 10 приведены рецептуры наиболее распространенных алкидов, выпускаемых промышленностью.

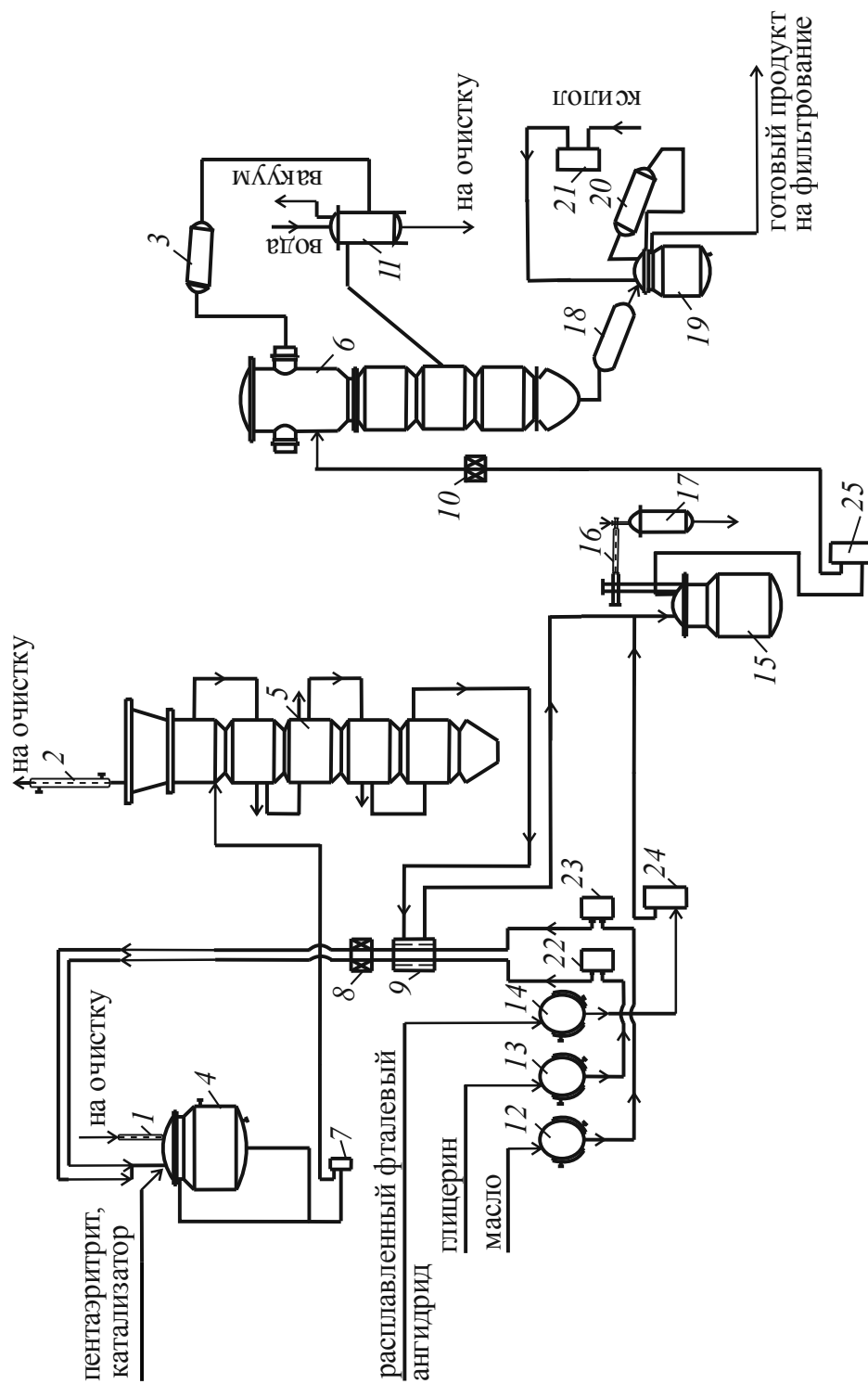


Рис. 80. Технологическая схема производства алкидных олигомеров непрерывным методом:

1, 2, 18 – теплообменники; 3, 20 – конденсаторы; 4, 15 – реакторы, обогреваемые ВОТ; 5 – секционная колонна с переливными трубами; 6 – роторно-дисковая колонна; 7, 21–25 – дозирочные насосы; 8, 10 – электрообогреватели; 9 – теплообменник; 11 – разделительный сосуд; 12–14 – обогреваемые емкости-хранилища; 16 – сублимационная труба; 17 – мокрый уловитель погон; 19 – смеситель

Таблица 10

**Рецептуры некоторых алкидов, выпускаемых промышленностью**

Компоненты	ГФ-01, жирность 40%	ПФ-060Н, жирность 51%	ПФ-053Н, жирность 53%
Масло льняное*	41,97	—	—
Масло подсолнечное	—	60,00	53,00
Масло тунговое	7,4	—	—
Глицерин	17,73	—	—
Пентаэритрит	—	14,62	13,7
Фталевый ангидрид	32,90	25,38	22,2
Канифоль	—	—	11,1

\* Кальцинированная сода загружается в количестве 0,05–0,07% от массы масла. Ксилол для азеотропного синтеза загружается в количестве 1–3% от реакционной массы.

Материалы на основе алкидов средней жирности отверждаются при 50–80°C, имеют более высокую вязкость, обеспечивают возможность формирования покрытий с высокой твердостью и предназначены для получения судовых, строительных и декоративных красок, которые применяются в различных областях.

Материалы на основе тощих алкидов имеют наиболее высокую вязкость и используются для получения лаков горячего отверждения.

**9.1.3.2. Олигоэфир, модифицированные синтетическими жирными кислотами с линейной и  $\alpha$ -разветвленной цепью.** Синтетические жирные кислоты, относящиеся к этой группе, – предельные одноосновные карбоновые кислоты.

Насыщенные кислоты в последние годы все шире применяются для модификации алкидов. Это объясняется более высокой светостойкостью покрытий на их основе. Для модификации алкидов используют синтетические жирные кислоты с линейной и разветвленной цепью. Синтетические жирные кислоты с линейной цепью – продукты окисления парафинов, представляющие собой смесь кислот с различным числом атомов углерода. В промышленности их выпускают в виде фракций, например C<sub>10</sub>–C<sub>13</sub>, C<sub>10</sub>–C<sub>16</sub>. Данные о составе этих фракций приведены в табл. 11.

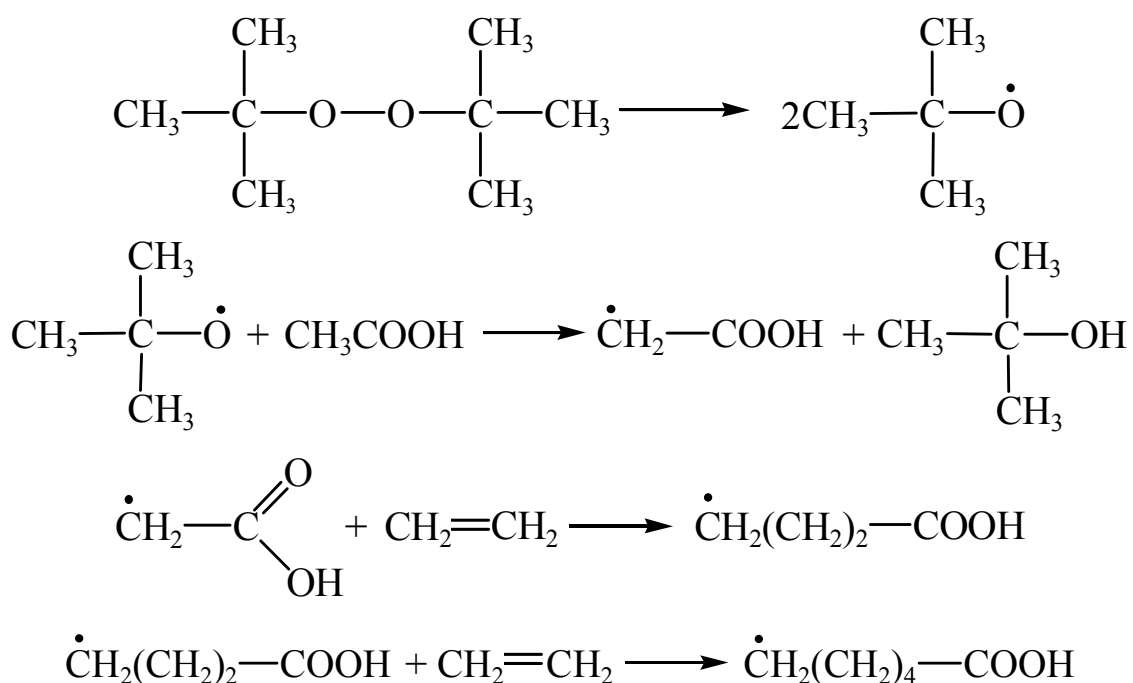
Жирные кислоты такого типа в промышленности называют СЖК.

Таблица 11

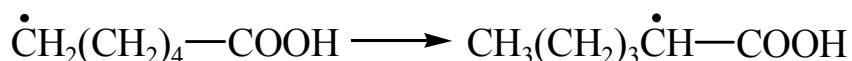
**Состав промышленно выпускаемых фракций синтетических  
жирных кислот**

Кислота	Содержание фракции C <sub>10</sub> –C <sub>13</sub> , %	Содержание фракции C <sub>10</sub> –C <sub>16</sub> , %
Каприловая (C <sub>8</sub> )	0,2	3,4
Пеларгоновая (C <sub>9</sub> )	7,0	10,3
Каприновая (C <sub>10</sub> )	14,0	11,1
Ундекановая (C <sub>11</sub> )	25,5	14,8
Лауриновая (C <sub>12</sub> )	27,1	14,2
Тридексовая (C <sub>13</sub> )	18,7	14,3
Миристиновая (C <sub>14</sub> )	7,5	11,3
Пентадекановая (C <sub>15</sub> )	–	8,9
Пальмитиновая (C <sub>16</sub> )	–	8,1
Маргариновая (C <sub>17</sub> )	–	3,4

Синтетические жирные кислоты с α-разветвленной цепью можно получать инициируемой пероксидами теломеризацией этилена или других α-олефинов при участии кислот. Образование α-разветвленных кислот по этому методу обусловлено перегруппировкой радикалов с 1,5-миграцией водорода по схеме



перегруппировка



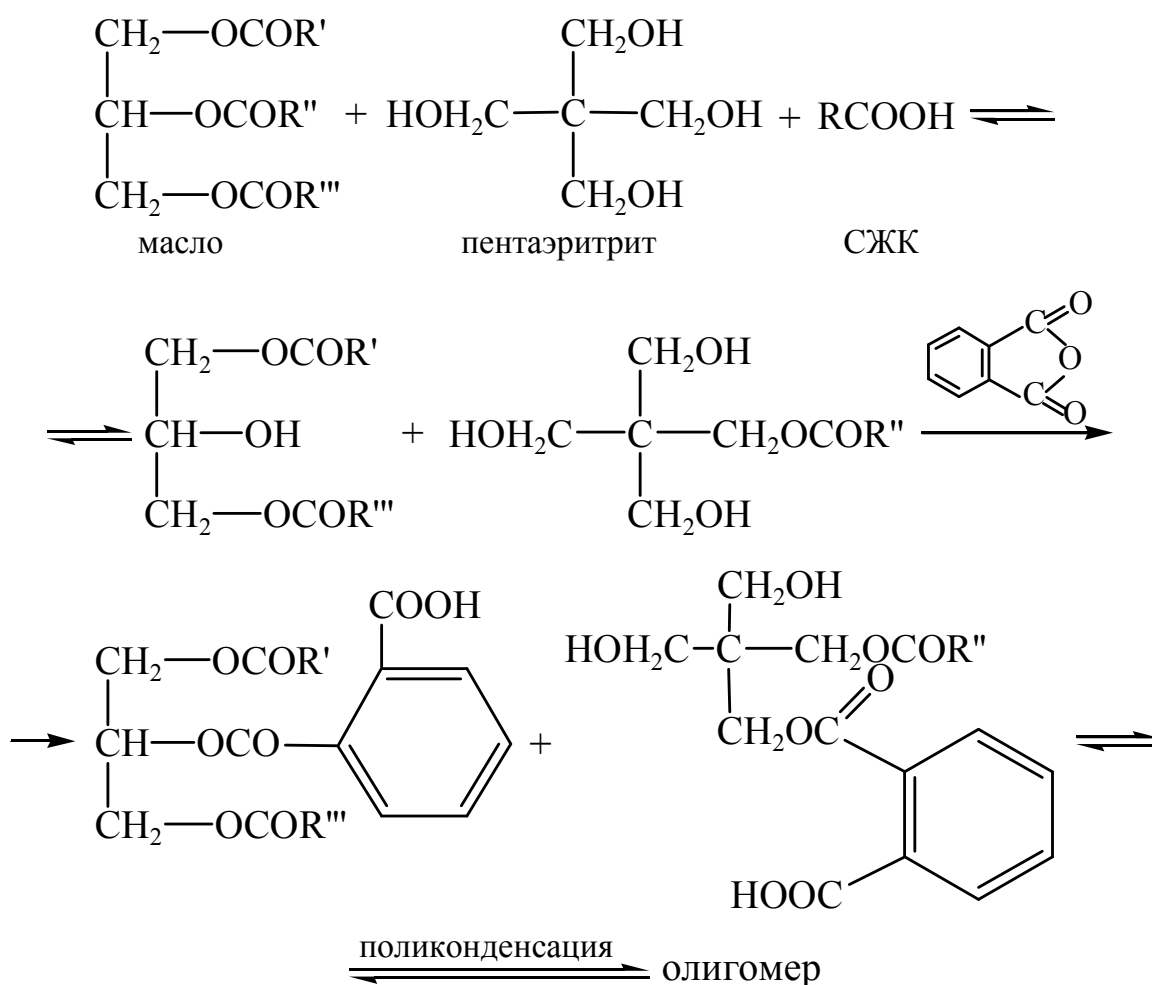




СЖК и растительными маслами, проводят комбинированным методом. Он включает элементы жирнокислотного и глицеридного методов. Процесс ведут в две стадии:

1) на первой стадии проводят одновременно реакции алкогολиза растительного масла многоатомным спиртом и частичную этерификацию свободных гидроксильных групп СЖК;

2) на второй – осуществляют взаимодействие полученных продуктов с фталевым ангидридом и поликонденсацию:

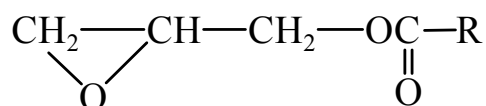


Алкиды, в состав которых входят растительные масла и СЖК, применяют для тех же целей, что и рассмотренные выше алкиды, модифицированные растительными маслами. Они также могут быть органорастворимыми и водоразбавляемыми.

Безмасляные, модифицированные СЖК алкиды не способны к окислительной полимеризации и поэтому используются в основном в композициях с меламиноформальдегидными олигомерами для покрытий горячего отверждения. Их синтез осуществляется жирнокислотным способом в одну или две стадии.

**Олигоэфиры, модифицированные  $\alpha$ -разветвленными кислотами.** С использованием  $\alpha$ -разветвленных кислот получают исключительно безмасляные алкиды. Их применяют для получения полиуретановых и алкидно-меламиновых ЛКМ, содержащих до 70% основного вещества. Покртия, в состав которых входят алкиды с  $\alpha$ -разветвленными кислотами, обладают хорошими декоративными свойствами.

Известно, что разветвления углеродной цепи в  $\alpha$ -положении приводят к значительному снижению реакционной способности карбоновых кислот. Низкая реакционная способность этих кислот привела к появлению оригинального способа их введения в структуру алкидного полимера – через глицидиловые эфиры:

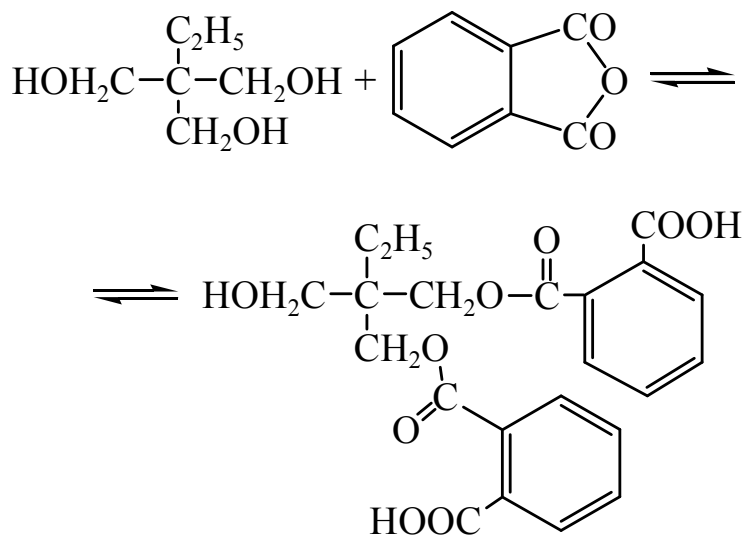


где R – остаток  $\alpha$ -разветвленной кислоты.

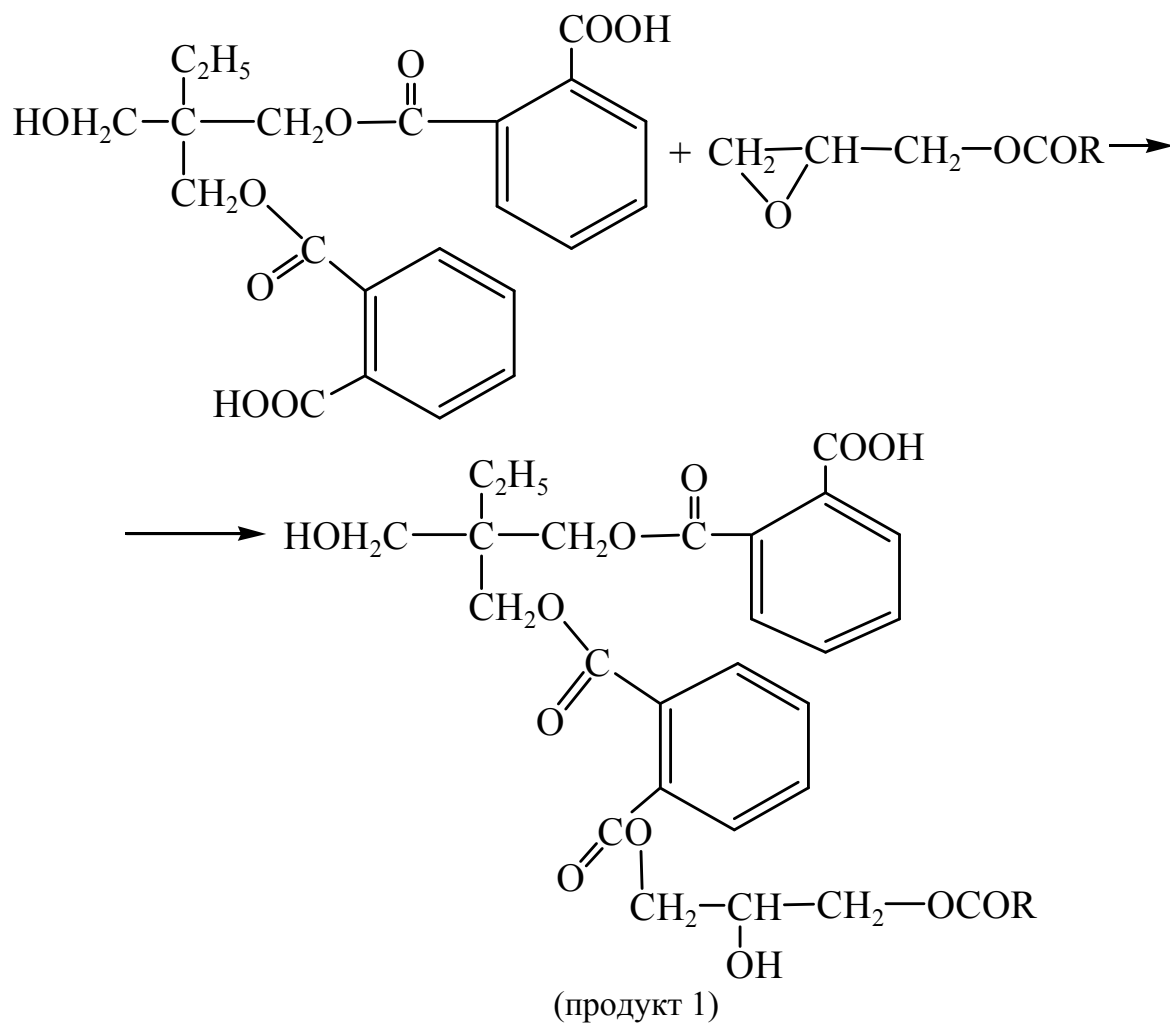
Иногда используют и обычный жирнокислотный метод получения этих алкидов, однако процесс в этом случае ведут при более высокой температуре (240°C вместо 210°C), что отражается на качестве получаемых продуктов.

Синтез алкидов через глицидиловые эфиры проводят азеотропным способом с постадийной загрузкой фталевого ангидрида и глицидилового эфира. На первой стадии протекают следующие реакции:

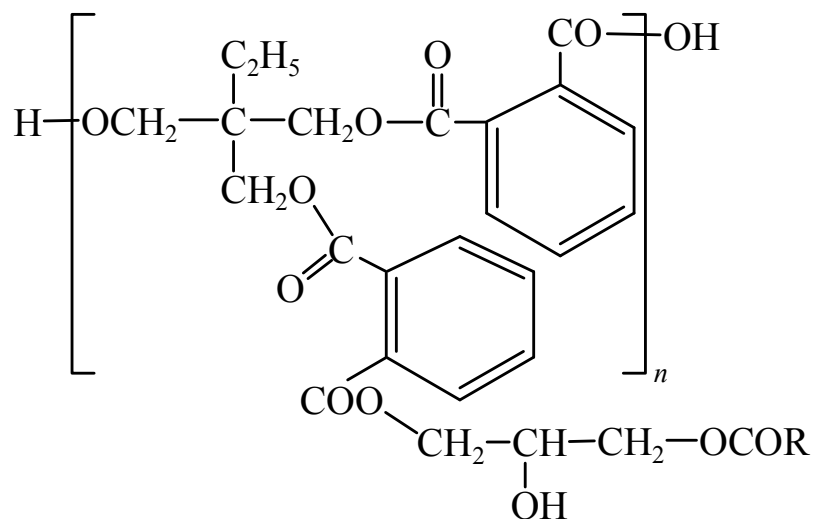
– взаимодействие полиатомного спирта с фталевым ангидридом, приводящее к образованию неполных кислых эфиров:



– этерификация свободных карбоксильных групп глицидиловым эфиром и гомополиконденсация образующегося продукта:

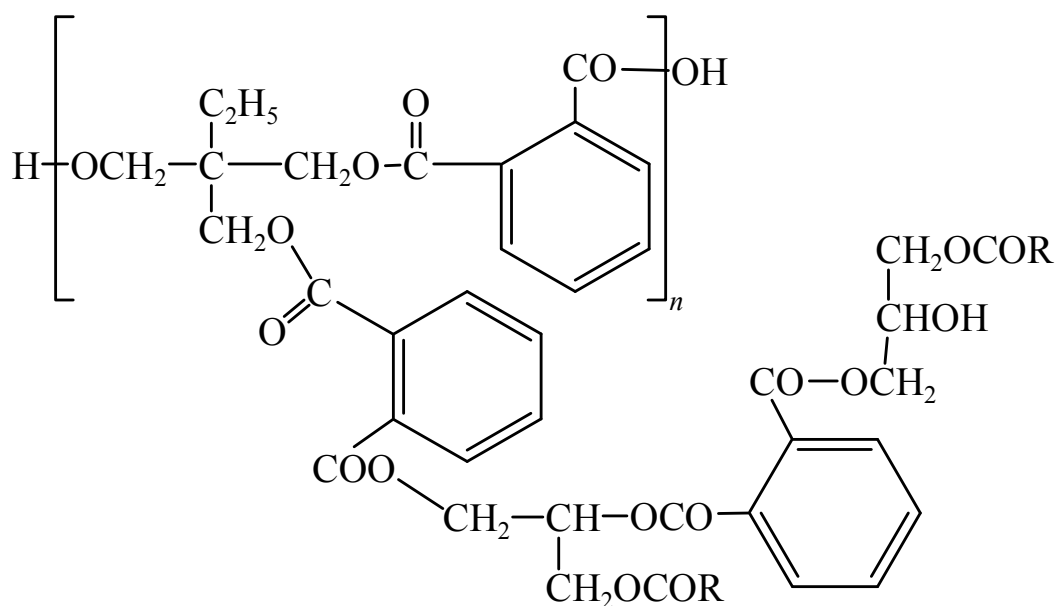


При поликонденсации продукта 1 образуется олигомер следующего строения:



Процесс на этой стадии ведут при постепенном повышении температуры от 150 до 210°C.

На второй стадии полученный олигомер обрабатывают фталевым ангидридом и глицидиловым эфиром при 150°C; при этом образуется продукт структуры



Такой метод синтеза позволяет получать алкидные олигомеры регулярной структуры с упорядоченным расположением гидроксильных групп и модифицирующих остатков в макромолекуле, что способствует в дальнейшем более полному отверждению этих алкидов в полиуретановых и алкидно-меламиновых композициях.

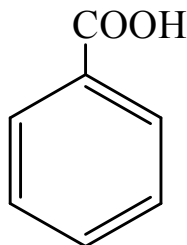
Для получения алкидно-уретановых материалов используются олигомеры с очень низким кислотным (2–3) и высоким гидроксильным (180–240 мг КОН/г) числами. Выпускаются они в виде 50%-ных растворов в циклогексаноне или этилацетате.

Для применения в алкидно-меламиновых материалах синтезируют алкиды с кислотным числом от 6 до 17, а гидроксильным – от 60 до 100 мг КОН/г. Выпускают их в виде лаков с высоким содержанием основного вещества (60–70%-ные растворы в смеси сольвента и ксилола).

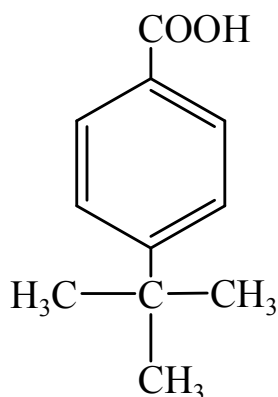
**9.1.3.3. Олигоэфиры, модифицированные бензойными кислотами.** Модификация олигоэфиров бензойными кислотами осуществляется для повышения блеска, твердости алкидных олигомеров, а также экономии растительных масел.

Для этого используются:

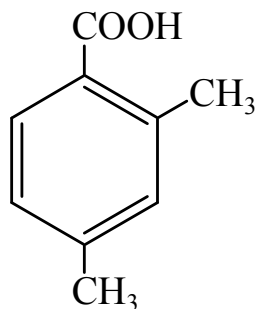
- бензойная кислота ( $T_{пл} = 122^{\circ}\text{C}$ )



- *n*-третбутилбензойная кислота ( $T_{пл} = 161^{\circ}\text{C}$ )



- 2,4-диметилбензойная кислота ( $T_{пл} = 126^{\circ}\text{C}$ )



Обычно бензойными кислотами заменяют до 10% масла в рецептуре алкида. При этом получают продукты, хорошо растворимые в уайт-спирите и способные к отверждению при комнатной температуре за счет окислительной полимеризации по жирно-кислотным остаткам растительных масел.

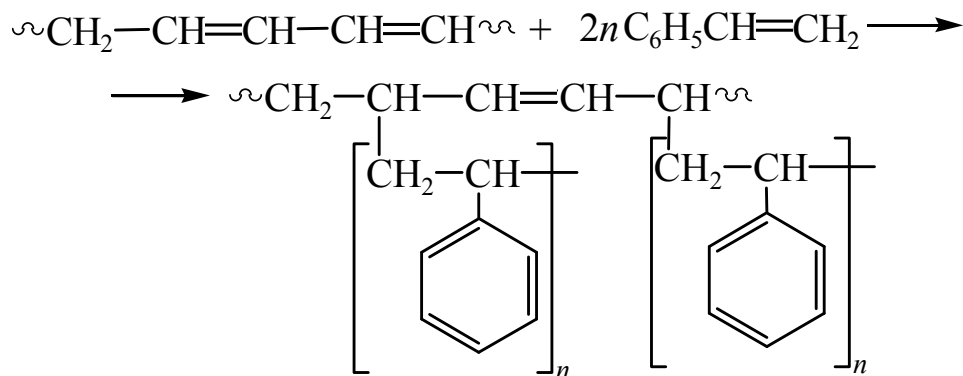
Синтез олигоэфиров, модифицированных бензойными кислотами и маслами, осуществляется комбинированным методом в две стадии. Выпускаются они в виде растворов в смеси уайт-спирита и ксилола.

9.1.3.4. Олигоэфиры, модифицированные канифолью. Для замены части растительных масел в алкидных олигомерах часто используют

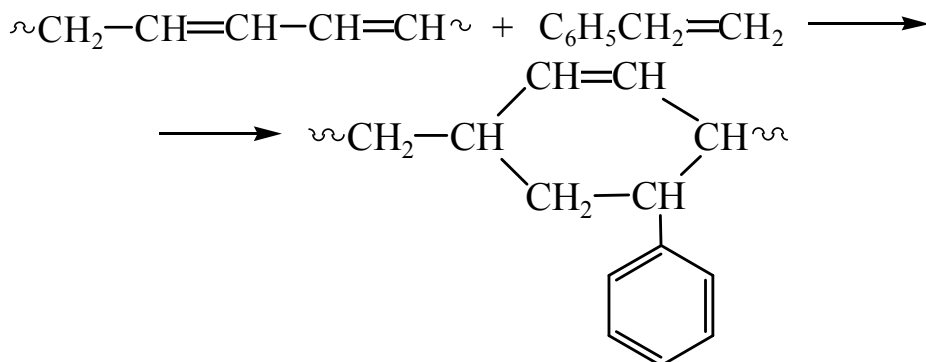
канифоль. Она по химическому составу представляет собой смесь изомеров циклической одноосновной кислоты общей формулы  $C_{19}H_{29}COOH$ . При введении канифоли в состав алкидов улучшается растворимость в алифатических углеводородах и совместимость с другими пленкообразующими, усиливается глянец и возрастает твердость покрытий. Однако канифоль несколько снижает атмосферостойкость и повышает хрупкость покрытий.

Химические основы процесса модификации олигоэфиров канифолью аналогичны соответствующим процессам модификации такими одноосновными кислотами, как СЖК и бензойные кислоты. Получают их комбинированным методом в две стадии. Как и все алкидные олигомеры, они выпускаются в виде растворов в органических растворителях.

9.1.3.5. Алкидно-стирольные олигоэфиры. В основе процесса получения алкидно-стирольных сополимеров лежит реакция сополимеризации стирола с двойными связями жирно-кислотных остатков растительных масел. Стирол хорошо сополимеризуется с жирными кислотами, имеющими сопряженные двойные связи (жирные кислоты тунгового и дегидратированного касторового масел). Реакция идет по схеме



Возможно также образование аддуктов Дильса – Альдера:



При повышении температуры возрастает относительная доля реакции сополимеризации.

С жирными кислотами, не имеющими сопряженных связей, сополимеризация идет медленно, при этом образуется некоторое количество гомополимера стирола. Поскольку полистирол не совмещается с алкидами, то может произойти расслаивание реакционной массы, что приводит к получению сополимера низкого качества. Поэтому для получения алкидно-стирольных сополимеров обычно используют алкиды, в состав которых входят жирные кислоты тунгового и дегидрированного касторового масел. Принципиально возможны различные методы получения алкидно-стирольных сополимеров:

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

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

3) сополимеризация предварительно полученного алкида со стиролом.

Наиболее распространенным в промышленности является последний способ.

Для сополимеризации со стиролом используют алкид с невысокой вязкостью. Сополимеризацию проводят при 140°C в присутствии инициатора (пероксид третичного бутила). Предельное содержание стирола ≈40%. При введении большего количества стирола ухудшается совместимость с другими пленкообразователями и понижается растворимость в растворителях. Кроме того, покрытия получаются хрупкими. Остаток непрореагировавшего стирола отгоняют в конце процесса под вакуумом.

В зависимости от содержания стирола алкидно-стирольные олигомеры можно разделить на 3 группы.

1. Олигомеры с содержанием стирола 30–40%. На их основе получают лаки и эмали холодного отверждения, образующие твердые водостойкие покрытия, которые используют для окраски шасси автомобилей, станков и т. п.

2. Олигомеры с содержанием стирола 15–25%. Они предназначены для получения грунтовок и эмалей как холодного, так и горячего

(в сочетании с меламиноформальдегидными олигомерами) отверждения. Покрытия обладают повышенной твердостью, блеском, стойкостью к действию воды, щелочей, моющих средств и применяются для окраски металлических барабанов, стиральных машин и т. д.

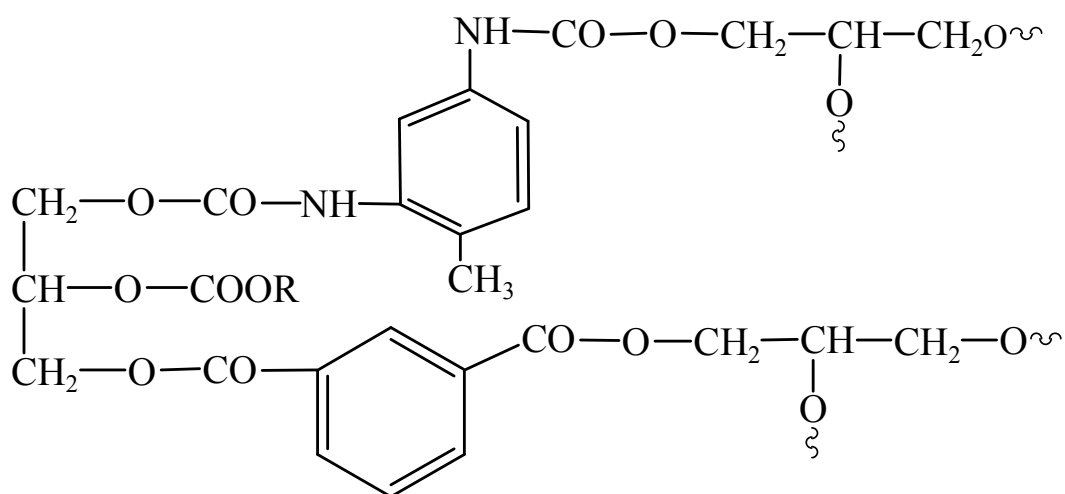
3. Олигомеры с содержанием стирола 10%. Применяются для получения ЛКМ, используемых преимущественно внутри помещения. Повышенная гидрофобность таких алкидно-стирольных олигомеров позволяет проводить окрасочные работы при низкой температуре воздуха.

Алкидно-стирольные сополимеры выпускаются в виде растворов в уайт-спирите или ксилоле и предназначены для получения быстроотверждающихся покрытий. Формирование пленки происходит в первую очередь за счет физического высыхания (испарения растворителя), а также вследствие окислительной полимеризации по оставшимся двойным связям жирно-кислотных остатков растительных масел. Воздушное отверждение проводят в присутствии свинцовых или кобальтовых сиккативов. При горячем отверждении (при  $T > 120^{\circ}\text{C}$ ) вводить сиккативы не требуется. Покрытия на основе алкидно-стирольных сополимеров обладают высокой прочностью и твердостью в сочетании с хорошей водо- и щелочестойкостью. Однако атмосферостойкость их ниже, чем алкидов.

9.1.3.6. Уралкиды. *Уралкиды* – особая группа полиуретановых материалов. Представляют собой продукты химической модификации алкидных олигомеров диизоцианатами путем частичной замены ими фталевого ангидрида. Для получения уралкидов используют низкомолекулярные, модифицированные маслами алкиды с высоким содержанием гидроксильных групп. Алкид синтезируют по глицеридному методу, по возможности избегая применения на стадии алкоголиза катализаторов, которые могут в дальнейшем ускорять побочные реакции изоцианатных групп.

Полученный гидроксилсодержащий алкидный олигомер обрабатывают изоцианатом. Процесс ведут при небольшом избытке гидроксильных групп, вследствие чего конечный продукт реакции практически не содержит свободных изоцианатных групп. В состав молекулы уралкида, таким образом, входят как сложноэфирные, так и уретановые группы:



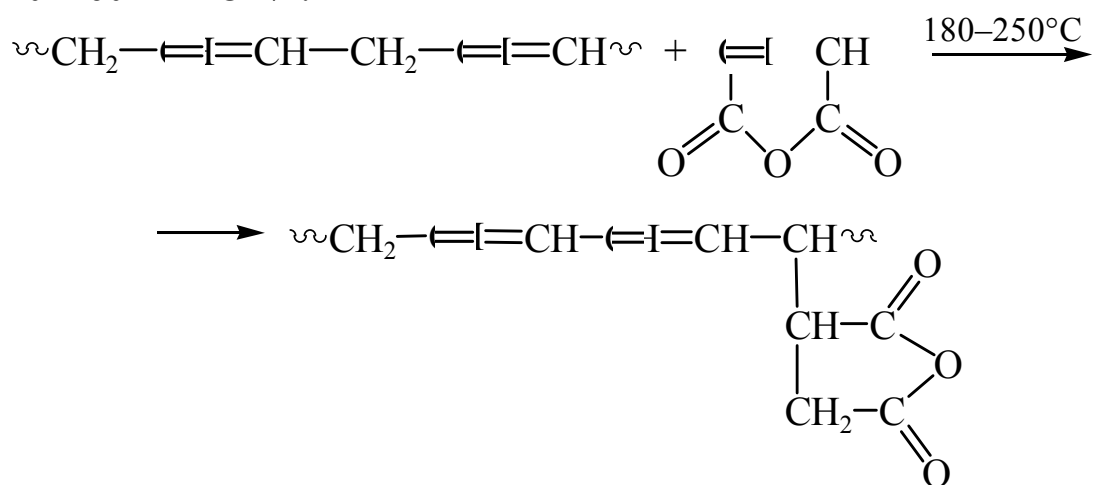


где R – жирно-кислотный остаток.

Отверждение уралкидов происходит за счет окислительной полимеризации жирно-кислотных остатков растительных масел, как и в случае обычных алкидных олигомеров.

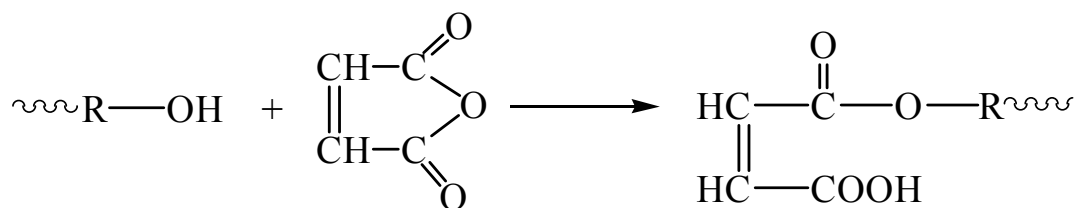
Уралкидные полиуретановые материалы выпускаются как в виде традиционных растворов в органических растворителях, так и в виде водоразбавляемых систем. Для получения водоразбавляемых уралкидов в состав их молекул вводят карбоксильные группы, нейтрализация которых аминами и обеспечивает водоразбавляемость.

Существует два способа получения уралкидов со свободными карбоксильными группами. По первому способу вначале получают малеинизированное масло, например льняное с кислотным числом 140–160 мг KOH/г:



Малеинизированное масло обрабатывают уретансодержащим диолом, полученным взаимодействием 2,4-толуилендиизоцианата с избытком двухатомного спирта, например этиленгликоля:





Для создания полиуретановых лаков, отверждаемых влагой воздуха, используют преполимеры на основе продуктов алкоголиза касторового масла глицерином (преполимер КТ) и триэтаноламином, являющиеся продуктами для получения двух- и одноупаковочных материалов. Технологическая схема производства преполимера КТ представлена на рис. 81.

Перезэтерификацию касторового масла глицерином проводят азеотропным способом в реакторе 11 при следующих соотношениях исходных компонентов:

	моль	мас. %
Касторовое масло	1	75,6
Глицерин	1,7	12,6
Толуол	—	11,8

Перезэтерификацию ведут без катализатора в токе инертного газа при 240°C. По окончании алкоголиза реакционную массу охлаждают до 30–40°C и отмывают водой от непрореагировавшего глицерина. Полученный перезэтерификат тщательно обезвоживают в том же аппарате с помощью азеотропной отгонки воды в виде смеси с толуолом. Отогнанную водно-толуольную смесь вначале собирают в разделительном сосуде 9, откуда толуол вновь возвращается в реактор 11.

Затем, на конечных стадиях процесса, с целью более полного обезвоживания проводят прямую отгонку водно-толуольной смеси в приемник 8. Остаточное содержание воды в перезэтерификате не должно превышать 0,15%.

Преполимер КТ получают в реакторе 12 (растворитель – толуол) в токе инертного газа при следующих соотношениях исходных компонентов:

	Соотношение NCO и OH-групп	мас. %
Перезэтерификат касторового масла глицерином	1	34,4
2,4-толуилендиизоцианат	2	35,2
Толуол	—	30,4

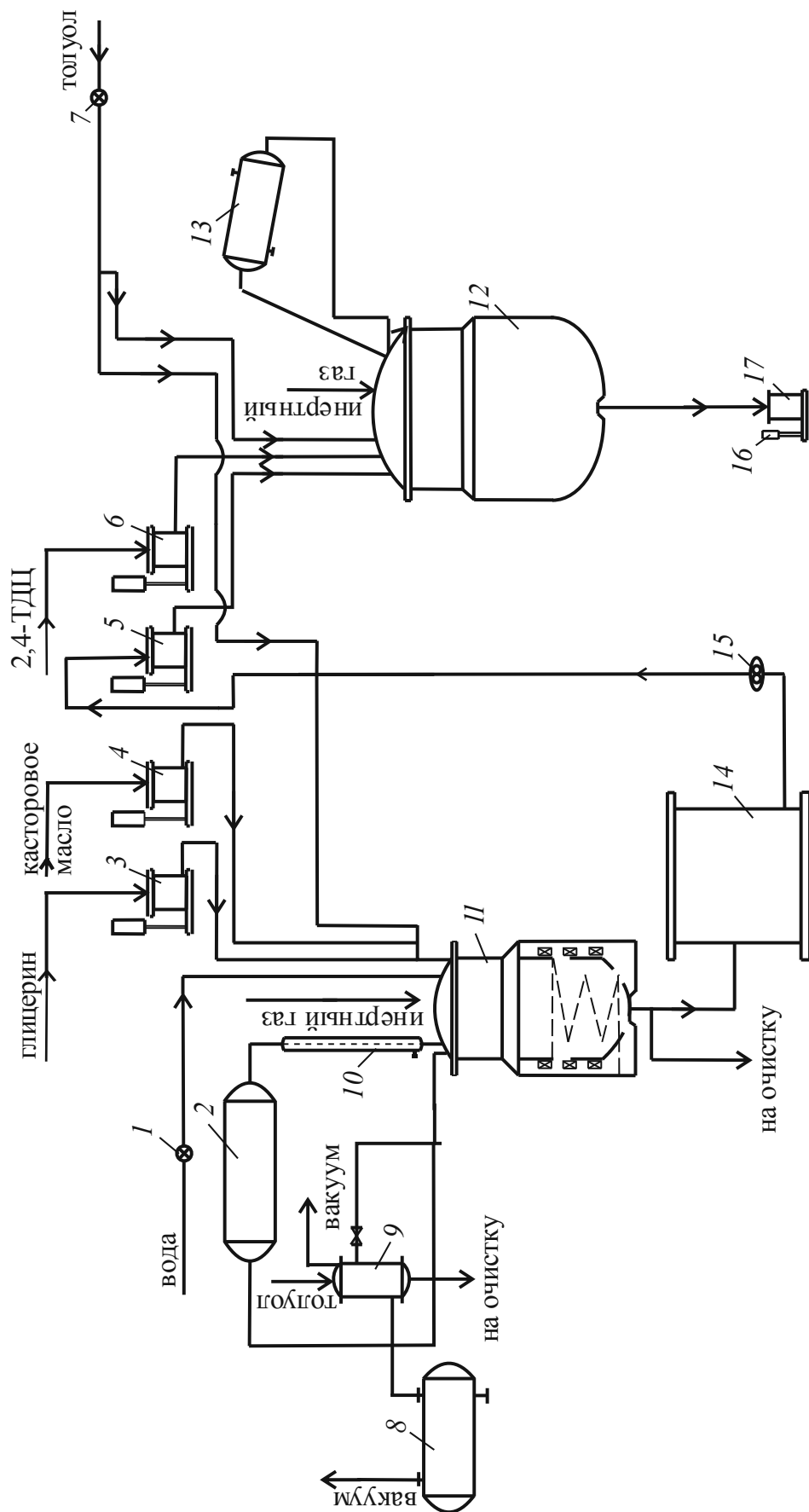


Рис. 81. Технологическая схема производства преполимера КТ:

1, 7 – жидкостные счетчики; 2, 13 – конденсаторы; 3–5 – весовые мерники; 6 – обогреваемый весовой мерник; 8 – вакуум-приемник; 9 – разделительный сосуд; 10 – теплообменник; 11 – реактор с электроиндукционным обогревом; 12 – реактор с паровой рубашкой; 14 – промежуточная емкость; 15 – шестеренчатый насос; 16 – весы; 17 – тара

Процесс ведут при 50–55°C, постепенно добавляя переэтерификат касторового масла к раствору 2,4-толуилендиизоцианата в толуоле. Реактор 12 обеспечен подачей охлаждающей воды, поскольку процесс сильно экзотермичен. Процесс ведут до получения продукта с заданными параметрами, который затем сливают в тару.

Технологическая схема производства органорастворимых уралкидов приведена на рис. 82.

Низкомолекулярный гидроксилсодержащий алкидный олигомер получают в реакторе 16 с электроиндукционным обогревом. В реактор загружают масло из весового мерника 2, пентаэритрит (через автоматические порционные весы 1) и катализатор из объемного мерника 7 и проводят переэтерификацию масла в атмосфере инертного газа под вакуумом при 245°C. По окончании переэтерификации температуру снижают до 160°C и загружают фталевый ангидрид. При этой температуре происходит быстрое образование кислых моноэфиров фталевой кислоты. Затем проводят полиэтерификацию азеотропным способом при 200°C, отгоняя воду в виде азеотропной смеси с ксилолом в разделительный сосуд 11. Контроль процесса осуществляют по кислотному числу: его считают законченным, когда кислотное число составляет не более 8–12 мг КОН/г. Полученный алкидный олигомер подвергают далее осушке в том же реакторе, отгоняя от него остатки воды прямой отгонкой под вакуумом в приемник 10 в виде азеотропной смеси с ксилолом. Осушенный олигомер в горячем состоянии (по обогреваемому трубопроводу) с помощью насоса 17 передают в реактор 15, снабженный пароводяной рубашкой, в котором проводят синтез уралкида. Для этого вначале алкидный олигомер растворяют в уайт-спирите и при 70°C под током азота начинают загрузку диизоцианата (чаще всего толуилендиизоцианата). Процесс ведут до содержания изоцианатных групп не более 0,5%, постепенно повышая температуру до 90–95°C. Затем температуру снижают до 45°C и вводят из мерника 8 диэтиламин до полного связывания остаточных изоцианатных групп (в готовом продукте не должно содержаться свободных изоцианатных групп). Полученный раствор уралкида доводят до заданной концентрации добавлением необходимых растворителей и очищают от механических примесей фильтрованием.

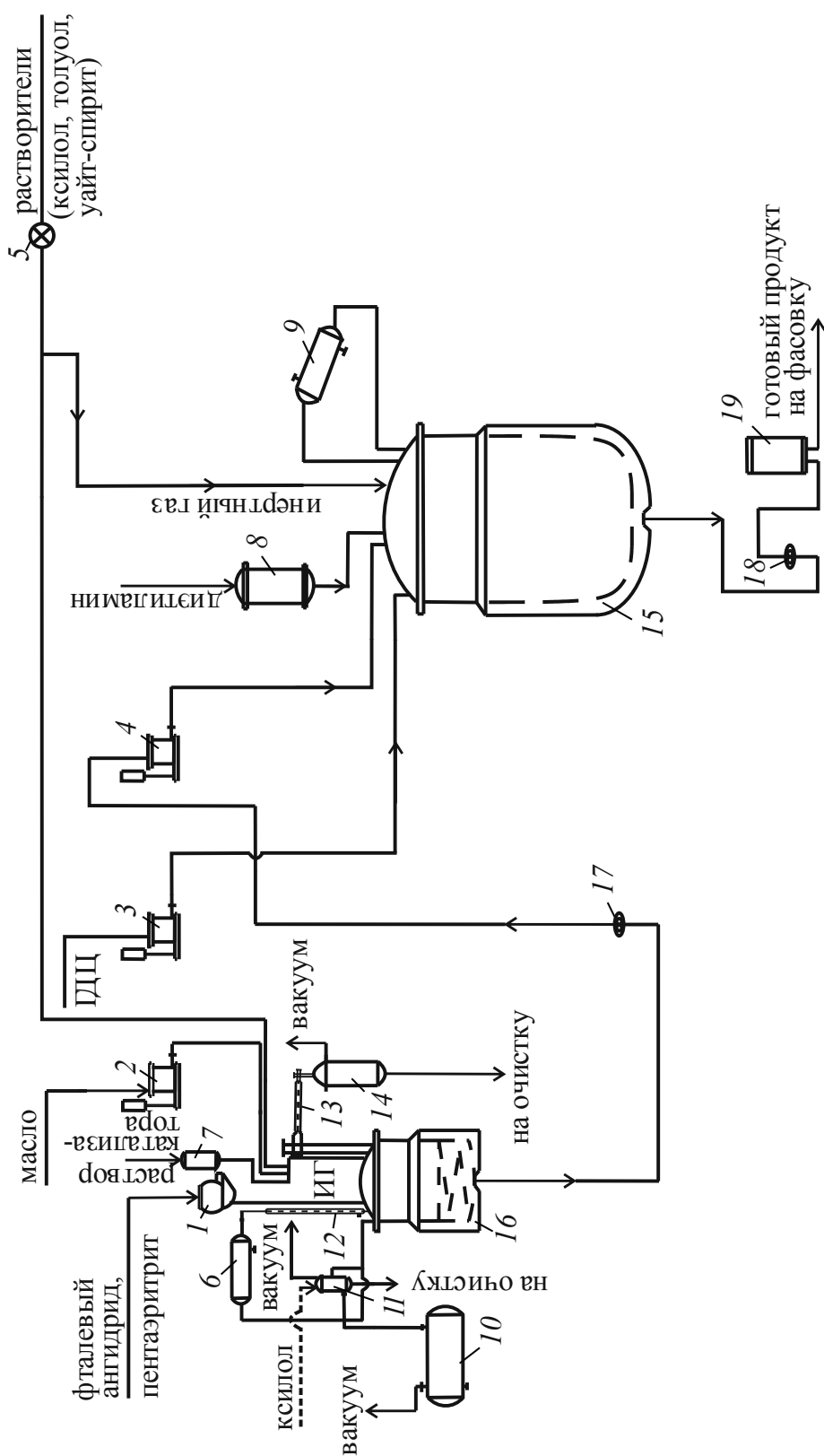


Рис. 82. Технологическая схема производства уралкида:

1 – автоматические порционные весы; 2 – весовой мерник; 3, 4 – обогреваемые весовые мерники; 5 – жидкостный счетчик; 6, 9 – конденсаторы; 7, 8 – объемные мерники; 10 – вакуум-приемник; 11 – реактор с паровой рубашкой; 12 – теплообменник; 13 – сублимационная труба; 14 – мокрый уловитель погон; 15 – реактор с паровой рубашкой; 16 – реактор с электроиндукционным обогревом; 17, 18 – шестеренчатые насосы; 19 – инертный газ

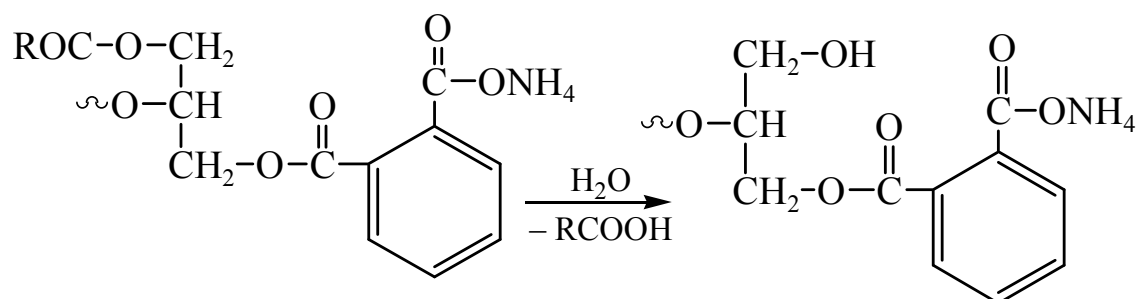
9.1.3.7. Водоразбавляемые олигоэфиры. По сравнению с органорастворимыми, водоразбавляемые алкиды по структуре принципиально не отличаются. Но они имеют более низкую молекулярную массу и повышенное содержание гидрофильных (гидроксильных и карбоксильных) групп (кислотное число 50–80, гидроксильное число 150–200 мг КОН/г).

Возможность разбавлять их водой обеспечивается переводом карбоксильных групп в солевую форму основаниями (аммиаком или аминами). При синтезе водоразбавляемых алкидных олигомеров может использоваться то же исходное сырье, что и при синтезе органорастворимых алкидов (масла или их жирные кислоты, синтетические жирные кислоты, глицерин, пентаэритрит, фталевый ангидрид и т. п.). Кроме того, для их получения применяется тримеллитовый ангидрид и двухатомные спирты. Химические основы процесса синтеза водоразбавляемых алкидов такие же, как и при производстве органорастворимых алкидов. Однако специфические показатели готового продукта обуславливают особые требования, предъявляемые к подбору рецептур водоразбавляемых алкидов.

Состав рецептуры определяется в первую очередь функциональностью основного исходного кислотного компонента (фталевый или тримеллитовый ангидрид). В сочетании с фталевым ангидридом необходимо использовать полиатомные спирты (глицерин, пентаэритрит). При получении олигомеров с тримеллитовым ангидридом в качестве спиртов используют глицерин, гликоли или их смеси. Спиртовые компоненты всегда берутся в значительном избытке. При введении большого количества жирно-кислотных остатков в состав водоразбавляемых олигомеров ухудшается их гидрофильность. Поэтому с применением растительных масел выпускают только тощие и средние водоразбавляемые алкиды.

Применение тримеллитового ангидрида обеспечивает более равномерное распределение карбоксильных групп в молекуле олигомера, что способствует улучшению водоразбавляемости. Поэтому при использовании тримеллитового ангидрида удастся получить более высококачественные водоразбавляемые материалы, чем при применении фталевых ангидридов. Улучшению водоразбавляемости способствует также и введение полиэтиленгликолей, содержащих эфирные кислородные атомы.

Водоразбавляемые алкидные олигомеры выпускаются в виде 60%-ных растворов в органических растворителях, обычно в спиртах (этанол, пропанол, реже бутанол, гликоли, этил- и бутилцеллозольвы). Растворы нейтрализуют аммиаком или третичными аминами. Разбавление водой растворов алкидных олигомеров осуществляется потребителем. Следует иметь в виду, что разбавленные водой растворы недостаточно стабильны и могут расслаиваться при хранении. Низкая стабильность растворов обусловлена гидролизом сложноэфирных связей под действием введенных в раствор оснований. Процесс сопровождается образованием продуктов, неспособных растворяться в воде, например жирных кислот:



Природа основания, использованного для перевода карбоксильных групп в солевую форму, может оказывать влияние на скорость реакции гидролиза. По способности вызывать гидролиз азотистые основания располагаются в ряд моноэтаноламин < аммиак < триэтаноламин.

Увеличение pH среды приводит к значительному повышению степени гидролиза. Поэтому целесообразно поддерживать pH на относительно низком уровне (не выше 7,5).

Отверждение водоразбавляемых алкидных олигомеров в покрытиях возможно за счет реакции окислительной полимеризации (в том случае, если олигомер получен с применением масел) и за счет дальнейшей поликонденсации по OH- и COOH-группам при температурах 150–180°C. При этом вначале происходит термическое разложение аммонийных солей и затем уже поликонденсация. Следует отметить, что при отверждении водоразбавляемых олигоэфиров за счет одной окислительной полимеризации покрытия не обладают достаточной водостойкостью, так как в них остается большое количество гидрофильных и карбоксильных групп. Поэтому водоразбавляемые алкиды отверждают обычно в жестком режиме (до 180°C), обеспечивающем протекание процесса поликонденсации.



Водоразбавляемые алкидные олигомеры могут использоваться и в сочетании с водоразбавляемыми олигомерами других типов, например феноло-, карбамидо- и меламиноформальдегидными и др. Материалы на основе таких композиций могут отверждаться и при более низких температурах ( $\approx 120^{\circ}\text{C}$ ).

В основном водоразбавляемые олигоэфиры и композиции на их основе используются при создании грунтов горячего отверждения. Синтез водоразбавляемых алкидов, независимо от их состава, ведут в расплаве, поскольку присутствие в реакционной массе даже небольших количеств растворителей, не смешивающихся с водой, ухудшает характеристики водоразбавляемых систем на их основе.

Основными стадиями этого периодического процесса являются:

- 1) синтез олигоэфира;
- 2) растворение олигоэфира в смешивающихся с водой растворителях;
- 3) нейтрализация раствора олигомера аммиаком или третичными аминами.

Производство водоразбавляемых олигомеров может осуществляться по схемам, аналогичным рассмотренным нами ранее.

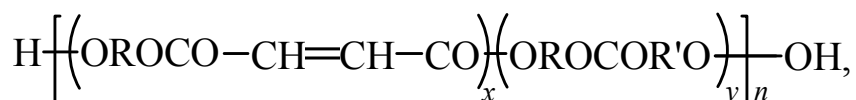
#### 9.1.4. Ненасыщенные олигоэфиры

*Ненасыщенные олигоэфиры* – олигоэфиры, полученные с использованием исходных виниловых компонентов, например малеинового ангидрида или акриловых кислот. В этой связи выделяют две группы ненасыщенных олигоэфиров: олигоэфирмалеинаты и олигоэфиракрилаты.

9.1.4.1. Олигоэфирмалеинаты. *Олигоэфирмалеинаты* – олигоэфиры линейного строения, полученные с использованием в качестве основного кислотного компонента изомерных ненасыщенных кислот – малеиновой и фумаровой. Однако чаще для синтеза используют малеиновый ангидрид. Кроме малеинового ангидрида, в состав олигоэфирмалеинатов входят другие кислотные компоненты: адипиновая, себациновая, изофталевая кислоты, фталевый ангидрид. Они являются своеобразными модификаторами. Вводя эти компоненты, можно варьировать степень ненасыщенности олигоэфира, а также придавать олигоэфиру специальные свойства, например эластичность, химическую стойкость и т. д.

Из спиртовых компонентов наибольшее применение находят гликоли: этиленгликоль, диэтиленгликоль и 1,2-пропиленгликоль. В ряде случаев в качестве спиртовых компонентов используют неполные аллиловые эфиры многоатомных спиртов, например диаллиловый эфир триметилпропана.

В общем виде структуру олигоэфирмалеината можно представить следующим образом:



где R – радикалы, входящие в состав гликолей и насыщенных кислот;  $x = 1-5$ ;  $y = 0-5$ ;  $n = 1-7$ .

В лакокрасочной промышленности обычно используют олигомеры с молекулярной массой 800–1000.

Формирование трехмерной структуры из этих олигоэфиров в процессе пленкообразования происходит с участием малеиновых (фумаратных) двойных связей. Однако 1,2-дизамещенные олефины, к числу которых относятся малеинаты и фумараты –  $\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ , неспособны к радикальной гомополимеризации из-за пространственных затруднений. Поэтому олигоэфирмалеинаты обычно используют в сочетании с другими непредельными соединениями, чаще всего низкомолекулярными (одновременно выполняющими роль активных растворителей).

Отверждение происходит при сополимеризации эфирмалеинатов с этими соединениями под действием радикальных инициаторов.

В последнее время отверждение этих композиций проводится также под действием УФ-лучей или потока ускоренных электронов. Синтез олигоэфирмалеинатов подчиняется основным закономерностям равновесной поликонденсации, но имеет и свои специфические особенности.

1. Следует отметить особенности процесса совместной полиэтерификации, которые вытекают из различной реакционной способности малеинового ангидрида и кислоты-модификатора. Известно, что состав олигоэфиров зависит от соотношения активностей мономеров с одноименными функциональными группами и степени завершенности реакции. При изучении кинетики процесса синтеза смешанных олигоэфирмалеинатов была установлена большая активность малеиновой и фумаровой кислот по сравнению

с большинством модифицирующих кислот (дифеновая, фталевая). Исключение – янтарная кислота, ее реакционная способность близка к малеиновой и фумаровой. Большое различие в активности используемых кислотных компонентов и неполная степень завершенности реакции (небольшие величины молекулярных масс) не позволяют достичь статистического распределения последовательностей предельной и непредельной кислот из-за недостаточно глубокого протекания обменных реакций. Меняя порядок добавления реагентов и температурный режим на отдельных стадиях процесса, можно в той или иной степени регулировать распределение двойных связей в цепи олигоэфира и, соответственно, изменять свойства продукта.

2. При синтезе олигоэфирмалеинатов существует возможность протекания побочных процессов за счет химических реакций по двойной связи малеиновой или фумаровой кислот (полимеризация и окислительное превращение ненасыщенных связей, реакции нуклеофильного присоединения воды, карбоновых кислот и гликолей к двойным связям). В результате этих реакций в определенных условиях может происходить разветвление и даже сшивание молекул олигомера. Кроме того, протекание побочных реакций по двойным связям приводит к потере функциональных групп олигоэфирмалеинатов, ответственных за дальнейшее их превращение в сополимеры сшитой структуры и в конечном итоге – к ухудшению качества получаемых на их основе полимерных материалов. Для предотвращения этих побочных реакций полиэтерификацию целесообразно проводить при возможно более низких температурах (не выше 180–190°C) в среде инертного газа, тщательно очищенного от кислорода.

Особое внимание при синтезе олигоэфирмалеинатов обращает на себя процесс *цис*-, *транс*-изомеризации. Этот процесс влияет на степень протекания нежелательных побочных реакций (реакции присоединения по малеиновым двойным связям проходят легче, чем по фумаратным) и является главным фактором, определяющим реакционную способность олигоэфиров и их качество.

Установлено, что в процессе трехмерной сополимеризации олигоэфирмалеинатов принимают участие в основном только фумаратные двойные связи, которые в 20–60 раз активнее малеиновых. С увеличением содержания фумаратных двойных связей

в цепи олигоэфиров повышается активность последних при сополимеризации, возрастает доля прореагировавших двойных связей в системе, достигается более равномерное распределение по составу сшивающих сополимерных цепей и улучшаются физико-механические показатели сополимеров.

Изомеризация малеиновой кислоты (или ее эфиров), имеющей *цис*-конфигурацию, в фумаровую с более энергетически выгодной *транс*-конфигурацией происходит уже при нагревании до температуры 140–150°C (рис. 83).



При синтезе смешанных олигоэфиров изомеризация обычно не достигает 100%. Во многих случаях содержание фумаратных связей в цепи олигоэфиров в зависимости от их строения составляет 30–50%.

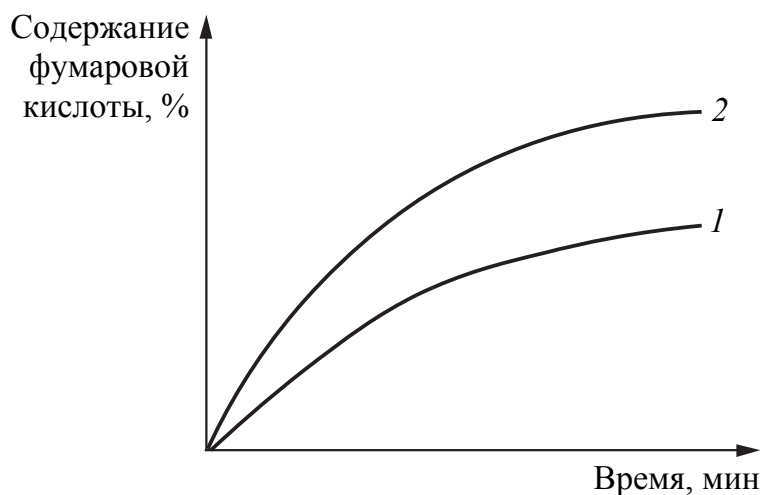


Рис. 83. Зависимость степени изомеризации от продолжительности поликонденсации этиленгликоля с малеиновым ангидридом:  
1 – 140°C; 2 – 160°C

Олигоэфирмалеинаты получают, как правило, периодическим методом в одну или две стадии. Наиболее целесообразна двухстадийная схема ведения процесса, согласно которой на первой стадии

получают продукт конденсации кислот-модификаторов с гликолями, в дальнейшем подвергаемый конденсации с малеиновым ангидридом. Это способствует предотвращению протекания побочных реакций, затрагивающих двойные связи. Вместе с тем этот способ обеспечивает более регулярное чередование насыщенных и ненасыщенных звеньев.

Одностадийный способ сводится к совместной поликонденсации, прост в технологическом отношении и используется в промышленности. Процесс обычно ведут в присутствии растворителя (азеотропный способ).

Олигоэфирмалеинаты выпускаются в виде полуфабрикатных лаков – это растворы олигоэфирмалеинатов в ненасыщенных мономеров с небольшим содержанием органических растворителей и целевыми добавками. В качестве таких ненасыщенных мономеров чаще всего используют стирол, диметакриловый эфир триэтиленгликоля (ТГМ-3), иногда простые аллиловые эфиры. В качестве целевых добавок применяют аэросил (для улучшения тиксотропных свойств), эфиры целлюлозы (загустители), силиконовые жидкости (для улучшения разлива), резиловые смолы (пластификаторы) и др. Кроме того, к полуфабрикатному лаку добавляют ингибитор полимеризации – гидрохинон для увеличения стабильности при хранении. Полуфабрикатные лаки поставляются в комплексе с раствором инициатора. Перед употреблением они смешиваются.

Практический интерес представляют и азотсодержащие ненасыщенные полиэфиры на основе малеинового ангидрида, модифицирующей дикарбоновой кислоты (фталевого ангидрида, адипиновой кислоты и др.), гликоля обычного типа (этиленгликоля, диэтиленгликоля) и двухатомного спирта, имеющего в своем составе третичный азот, например N-фенил-бис( $\beta$ -оксиэтил)амин. Наличие в реакционной смеси такого азотсодержащего двухатомного спирта позволяет сократить продолжительность поликонденсации в производственных условиях в 1,5–2 раза и тем самым увеличить производительность установки по синтезу ненасыщенных полиэфиров на 30–40%. Такие азотсодержащие ненасыщенные полиэфиры отличаются повышенной совместимостью со стиролом, легче отверждаются, отвержденные продукты характеризуются высокими физико-механическими показателями.

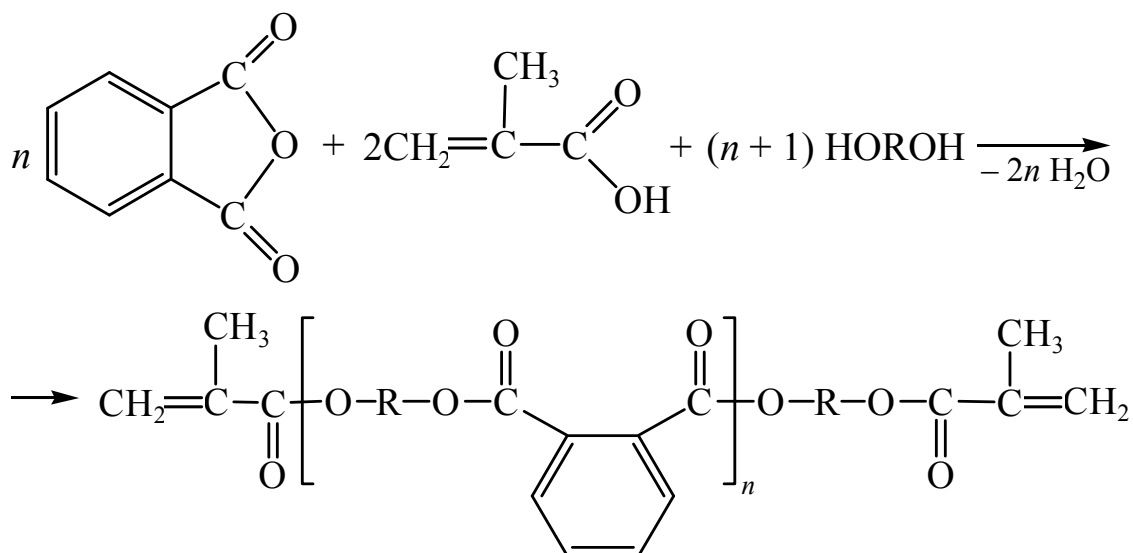
Ненасыщенные полиэфирсы получают в промышленности в основном периодическим способом. Это обусловлено прежде всего большим марочным ассортиментом полиэфиров, получаемых из разнообразного сырья при различных режимах. Однако реализация непрерывных методов синтеза ненасыщенных полиэфиров, несомненно, позволит значительно интенсифицировать процесс. Так, запатентован непрерывный способ получения полиэфиров в тонком слое. Реакционную смесь при 200°C непрерывно подают в реактор, в котором она распределяется в виде тонкой пленки. Вода удаляется посредством продувки реактора инертным газом. Предложены также различные варианты каскадного метода. При этом в качестве реактора можно использовать последовательно расположенные тарельчатые колонны с температурой от 180 до 260°C, через которые с постоянной скоростью проходит реакционная смесь. Пары органической жидкости (толуол, гептан и др.), облегчающей удаление из сферы реакции воды, выделяющейся в процессе синтеза, пропускают противотоком. Средняя продолжительность синтеза по этому методу полипропиленгликольмалеинатфталата составляет при 210°C всего 2 ч 15 мин.

**9.1.4.2. Олигоэфиракрилаты.** Другим типом ненасыщенных олигоэфиров являются олигоэфиракрилаты. Они так же, как и олигоэфирмалеинаты, находят широкое применение для отделки дерева. Олигоэфиракрилаты имеют преимущества перед олигоэфирмалеинатами: они способны к гомополимеризации. Это дает возможность готовить лаки на их основе без использования легколетучих и токсичных ненасыщенных мономеров. Низкая вязкость многих олигоэфиракрилатов обеспечивает в ряде случаев получение на их основе материалов с высоким содержанием сухого остатка.

При отверждении олигоэфиракрилатов в меньшей степени проявляется ингибирующее действие кислорода воздуха, что позволяет получать беспарафиновые лаки горячего и холодного отверждения.

Олигоэфиракрилаты получают поликонденсацией двухосновных кислот с полиатомными спиртами в присутствии определенных количеств акриловой или метакриловой кислоты. Эти кислоты представляют собой монофункциональные соединения. Они играют роль обрывателей цепи и обеспечивают получение продукта

с невысокой молекулярной массой (500–600) и концевыми акрилатными группами. Схема реакции образования олигоэфиракрилата из фталевого ангидрида, гликоля и метакриловой кислоты может быть представлена таким образом:



Замена гликоля на глицерин позволяет вводить в молекулу олигоэфиракрилатов до восьми акрилатных групп.

Для обеспечения необходимого комплекса свойств покрытий в лаковых композициях целесообразно комбинировать олигоэфиракрилаты различного строения (разветвленные и линейные).

Олигоэфиракрилатные лаки обычно двухупаковочные и состоят из полуфабрикатного лака и раствора инициатора полимеризации. Полуфабрикатный лак представляет собой 50%-ный раствор в смеси ацетон – толуол, иногда с небольшой добавкой ненасыщенного мономера, коллоксилина и ускорителя полимеризации. Инициатором полимеризации является гидропероксид изопропилбензола, который вводят в лак перед нанесением.

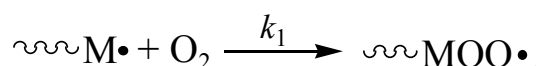
Отверждение олигоэфиракрилатных лаков не ингибируется кислородом воздуха и легко протекает как при комнатной температуре, так и при повышенных температурах (60°C) с образованием глянцевых покрытий.

**9.1.4.3. Отверждение ненасыщенных олигоэфиров.** Лаки на основе олигоэфирмалеинатов находят применение для отделки дерева в мебельной и радиотехнической промышленности. Покрытия обладают хорошими декоративными свойствами, высокой твердостью, прочностью к старению, светостойкостью, поддаются

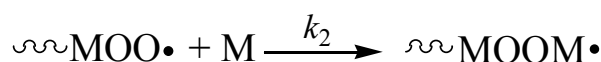
шлифовке и полировке. Кроме того, высокое содержание основного вещества (до 95–97%) обеспечивает получение за один слой покрытия большой толщины (до 400 мкм), что особенно важно при защите древесины (пористой).

Применение лаков на основе олигоэфирмалеинатов для отделки древесины накладывает температурные ограничения условий их отверждения: оно должно проходить при комнатной температуре (не более 60°C).

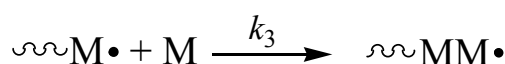
В основе процессов отверждения композиций с олигоэфирмалеинатами лежат реакции радикальной сополимеризации двойных связей олигоэфиров и активных разбавителей. Пленкообразование происходит на воздухе, поэтому большую роль играют реакции, идущие с участием кислорода воздуха. Известно, что  $O_2$  – ингибитор радикальной полимеризации винильных соединений. Ингибирование происходит за счет эффективной передачи цепи на кислород по реакции



Образующийся пероксидный радикал  $\sim\sim MOO\cdot$  медленно регенерирует цепь:



причем скорость присоединения радикала  $\sim\sim MOO\cdot$  к двойной связи намного меньше скорости роста цепи в отсутствие кислорода ( $k_2 < k_3$ ).



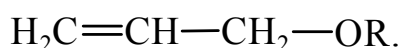
Отношение скоростей реакции роста цепи (в отсутствие кислорода) и передача цепи на кислород являются критерием вероятности осуществления актов неингибированной полимеризации в присутствии кислорода. Поскольку эффективность передачи цепи на кислород чрезвычайно высока, то акты неингибированного роста цепи протекают с весьма малой вероятностью, которая, в свою очередь, определяется характером двойной связи реагирующих соединений.

Сопоставить непосредственно активность радикалов  $\sim\sim MOO\cdot$  и  $\sim\sim M\cdot$  можно по отношению констант роста цепи  $k_3 / k_2$ . Так, отношение констант  $k_3 / k_2$  при полимеризации в присутствии кислорода (температура 50°C) для стирола, метилметакрилата составляет

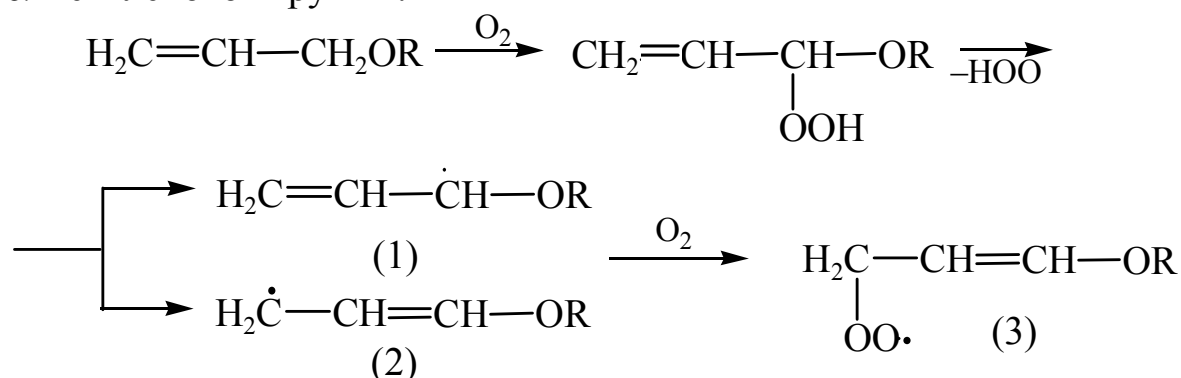


соответственно 1,2; 200; 500. Следовательно, ингибирование процесса пленкообразования в системах, содержащих стирол, гораздо более резко выражено, чем в системах с акрилатами. По этой причине отверждение стиролсодержащих систем обычно проводят в отсутствие кислорода.

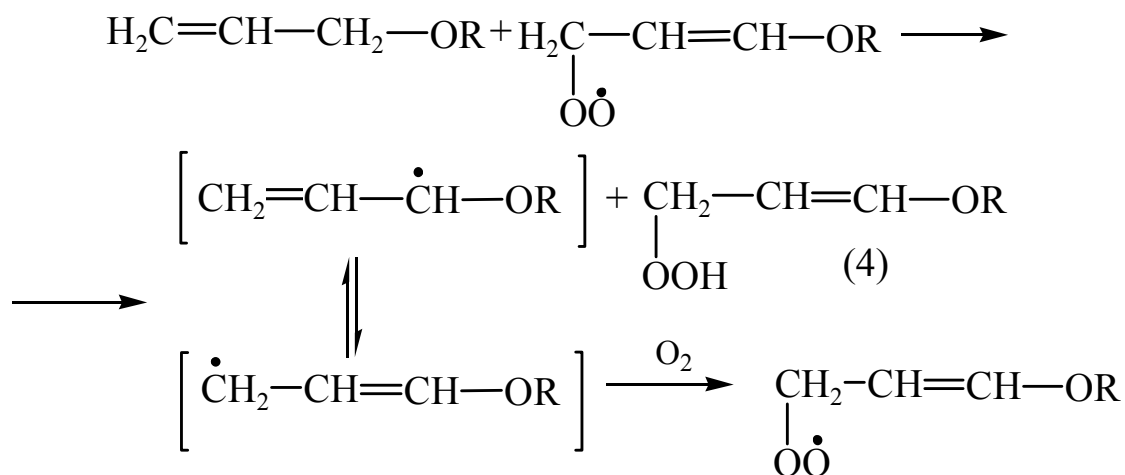
По-иному проявляется влияние кислорода при полимеризации аллильных соединений, например, простых аллиловых эфиров:



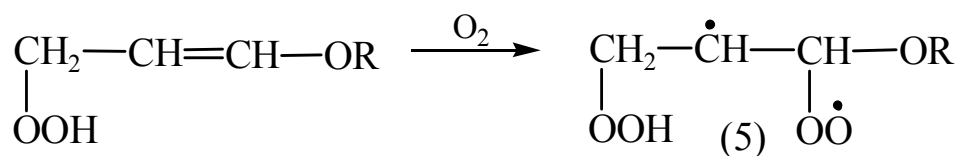
Первичными продуктами окисления в этом случае являются непердельные гидропероксиды, образовавшиеся за счет окисления  $\alpha$ -метиленовой группы:



Для образовавшегося аллильного радикала возможны две структуры (1) и (2), которые различаются только положением двойной связи и неспаренного электрона. Однако радикал (2) более устойчив за счет сопряжения  $\pi$ -электронов двойной связи с  $p$ -электронами эфирного кислорода. Поэтому дальнейший продукт окисления (радикал (3)) соответствует по строению радикалу (2). Далее в полимеризацию вовлекаются также неокисленные молекулы аллиловых эфиров по схеме



Активность двойных связей гидропероксида (4) повышена в сравнении с исходным аллиловым эфиром за счет  $p$ - $\pi$ -сопряжения, что обуславливает их более высокую реакционную способность. В дальнейшем возможен ряд превращений с участием гидропероксида (4) и кислорода:



Затем протекает полимеризация окисленных и неокисленных молекул аллилового эфира, инициированная различными радикалами (2, 3, 4, 5), приводящая к образованию трехмерных продуктов, содержащих пероксидные и гидропероксидные группы:



Таким образом, полимеризация аллиловых эфиров в пленках не ингибируется кислородом воздуха. Поэтому введение даже небольших количеств аллиловых связей в ненасыщенные олигоэфиры или в состав активного растворителя позволяет получать лаковые композиции, отверждение которых не ингибируется кислородом воздуха даже при комнатной температуре.

Разобранный нами химизм процесса пленкообразования композиций из ненасыщенных олигоэфиров положен в основу разработки рецептуры промышленных лаков.

Существует три главных типа лаков на основе олигоэфирмалеинов:

- 1) лаки с добавкой парафина (парафиновые);
- 2) беспарафиновые лаки горячего отверждения;
- 3) беспарафиновые лаки холодного отверждения.

Все они являются «двухупаковочными». В комплект лака входят полуфабрикатный лак и инициатор отверждения.

Пленкообразующей основой парафиновых лаков являются ненасыщенные олигоэфиры и активный разбавитель – стирол. Поскольку полимеризация стирола сильно ингибируется кислородом воздуха, в состав лака вводят всплывающую добавку – парафин,

за счет которого исключается доступ кислорода к формирующейся пленке.

Высокая активность стирола в реакциях радикальной полимеризации (в отсутствие  $O_2$ ) делает принципиально возможным отверждение таких лаков при наличии иницирующей системы пероксид – ускоритель (например, пероксид циклогексанона – нафтенат кобальта) при комнатной температуре. Однако жизнеспособность лаков после введения иницирующей системы очень мала (8–30 мин), и для их нанесения разработаны специальные методы.

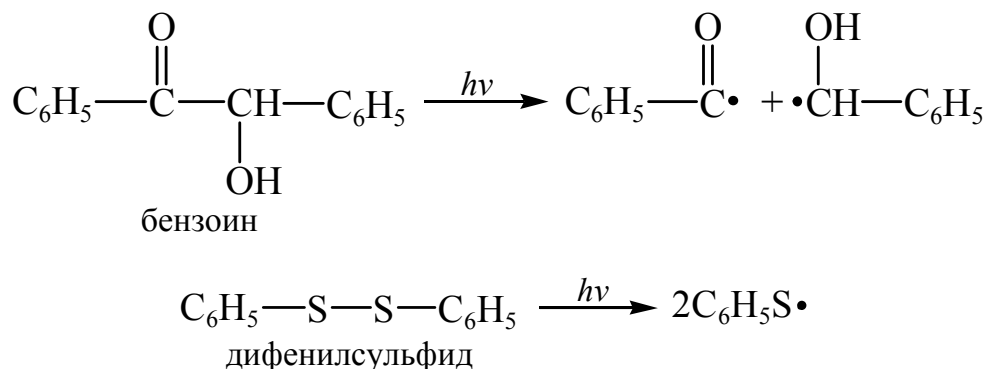
В состав беспарафиновых лаков в качестве активных разбавителей входят акрилаты (чаще всего ТГМ-3), полимеризация которых в меньшей степени ингибируется кислородом воздуха, чем полимеризация стирола. Пониженная реакционная способность акрилатов обуславливает целесообразность отверждения при повышенных температурах ( $60^\circ C$ ), но обеспечивает высокую жизнеспособность лаков. Инициаторами полимеризации обычно служат пероксиды, чаще всего гидропероксид изопропилбензола.

К третьей группе – беспарафиновым лакам холодного отверждения относятся композиции на основе олигоэфирмалеинатов, модифицированных аллильными соединениями с добавками в качестве активных растворителей акрилатов (ТГМ-3) или простых аллиловых эфиров. Наличие аллильных групп обеспечивает быстрое отверждение на воздухе за счет окислительной сополимеризации в присутствии иницирующих систем пероксид – ускоритель. Введение аллильных групп в структуру олигоэфирмалеината проводят за счет добавки диаллилового эфира триметилпропана в рецептуру олигоэфира.

9.1.4.4. Ненасыщенные олигоэфиры, отверждаемые УФ- и радиационным облучением. Промышленное значение имеют способы отверждения лаковых композиций на основе ненасыщенных олигоэфиров – отверждение под действием УФ- и радиационного облучения. Для этой цели обычно используют лаковые композиции, отверждение которых не ингибируется кислородом воздуха.

Лаковые композиции, предназначенные для отверждения УФ-облучением, однокомпонентные. В их состав входят фотоинициаторы (сенсibilизаторы), способные под действием света легко распадаться на радикалы. К таким инициаторам относятся бензоин

и его производные, дифенилсульфид и др. Под действием света эти соединения распадаются при комнатной температуре следующим образом:



Этот метод обеспечивает при низких температурах высокие скорости отверждения (от 20 с до 10 мин), однако он применим лишь в случае отверждения пленок малой толщины.

Радиационное облучение обеспечивает отверждение ненасыщенных олигоэфиров в течение нескольких секунд при комнатной температуре без специальных добавок. Несмотря на значительные капитальные затраты, этот способ гарантирует высокую экономичность процесса при большом объеме производства в связи с малым потреблением энергии и очень хорошей производительностью. Существенным преимуществом радиационного отверждения перед отверждением УФ-лучами является возможность переработки пигментированных композиций.

Покрытия, полученные отверждением радиацией, отличаются повышенной твердостью и стойкостью к действию растворителей. Следует отметить, что этим способом иногда отверждают и парафиновые лаки, однако процесс при этом проводят в инертной атмосфере.

#### 9.1.5. Расчет рецептур органорастворимых алкидов

Расчет рецептуры алкидов – сложная задача. При ее решении необходимо учитывать в первую очередь возможность проведения синтеза до высокой степени завершения реакции без гелеобразования. Задача осложняется тем, что обычно реакционная система при синтезе алкида состоит из смеси до 5–6 компонентов различной функциональности (от 1 до 4).

Основным критерием при выборе рецептуры алкида служит степень завершенности реакции в момент гелеобразования  $p$ , которая выражается уравнением

$$P = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2N_m}{\bar{f}N_0}, \quad (64)$$

где  $\bar{f}$  – средняя функциональность системы;  $N_m$  – число молекул в реакционной массе к данному моменту времени;  $N_0$  – общее число молекул в исходной смеси.

К моменту гелеобразования вторым членом уравнения (64) можно пренебречь, поскольку  $N_m \ll N_0$ . Поэтому степень завершенности реакции при гелеобразовании ( $P$ ) выражается уравнением

$$P = \frac{2}{\bar{f}}. \quad (65)$$

Заменяя  $\bar{f}$  отношением общего числа эквивалентов функциональных групп  $l_0$  к числу молекул  $N_0$  в исходной смеси, можно представить  $P$  следующим образом:

$$P = \frac{2N_0}{l_0}.$$

На практике синтез алкидов всегда ведут при некотором избытке спиртовых компонентов из-за их повышенной летучести, а также из-за ограничений по молекулярной массе и кислотному числу олигомеров. Поэтому к моменту полного завершения полиэтерификации все карбоксильные группы считаются прореагировавшими, т. е. общее число прореагировавших эквивалентов функциональных групп к этому времени составит  $2l_k$  (где  $l_k$  – число карбоксильных эквивалентов в исходной реакционной смеси). Следовательно, для реальных условий синтеза алкидов можно написать

$$P = \frac{2N_0}{2l_k} = \frac{N_0}{l_k}. \quad (66)$$

Для предотвращения возможности гелеобразования алкида в процессе его синтеза при составлении рецептов задаются величиной  $N_0 / l_k > 1$ . Эта величина получила название алкидной константы и обозначается  $K_a$ :

$$K_a = \frac{N_0}{l_k}. \quad (67)$$

Оптимальные значения величины  $K_a$  в зависимости от исходного сырья можно рассчитать по формуле

$$K_a = 1 + \sum_{i=1}^n \Delta k_i, \quad (68)$$

где  $n$  – число компонентов, используемых в данной рецептуре;  $\Delta k_i$  – поправочный коэффициент  $i$ -того компонента.

Эмпирические поправочные коэффициенты  $\Delta k_i$  приведены ниже:

Жирные кислоты льняного, соевого, таллового масла	0
Бензойная кислота	0,01
Канифоль	0,03
Дегидратированное касторовое масло	0,02
Фталевый ангидрид	0,01
Гликоль, глицерин, пентаэритрит	0
Триметилэтан, триметилолпропан	0,01

В основу программы расчета рецептур алкидов положены задаваемые ранее параметры: жирность, определяющая при применении непредельных жирных кислот способность к «высыханию», избыток гидроксильных групп и алкидная константа, обобщенные выражения которых представлены ниже.

*Жирность олигомера* выражается следующими соотношениями:

$$G = \frac{\sum_{i=1}^P A_{1i} E_{1i}}{W - \sum_{i=1}^P A_{1i} H_{1i} - \sum_{j=1}^Q A_{2j} H_{2j}} \cdot 100, \quad (69)$$

где  $G$  – жирность, %;  $P$  – число одноосновных кислот, в том числе входящих в состав масел;  $A_{1i}$  – число карбоксильных эквивалентов одноосновных кислот;  $E_{1i}$  – эквивалентная масса  $i$ -той жирной кислоты или масла;  $W$  – общая масса;  $H_{1i}$  – масса воды, выделяемая эквивалентом масла или одноосновной кислоты;  $Q$  – число двухосновных кислот;  $A_{2j}$  – число карбоксильных эквивалентов двухосновных кислот;  $j$  – номер двухосновной кислоты;  $H_{2j}$  – масса воды, выделяемая эквивалентом  $j$ -той двухосновной кислоты.

$$W = \sum_{i=1}^P A_{1i} E_{1i} + \sum_{j=1}^Q A_{2j} E_{2j} + \sum_{k=1}^S B_{xk} E_{xk}, \quad (70)$$

где  $S$  – число многоатомных спиртов;  $k$  – номер спирта;  $B_x$  – число гидроксильных эквивалентов многоатомного спирта;  $x$  – атомность спирта.

Избыток гидроксильных групп  $R$  выражается отношением эквивалентов всех спиртовых компонентов (с учетом глицерина, содержащегося в масле) ко всем карбоксильным эквивалентам (с учетом жирных кислот):

$$R = \frac{\sum_{k=1}^S B_{xk}}{\sum_{i=1}^P A_{1i} + \sum_{j=1}^Q A_{2j}}. \quad (71)$$

Алкидную константу  $K_a$  можно представить в виде

$$K_a = \frac{\sum_{i=1}^{P+Q+S} M_i}{\sum_{i=1}^P A_{1i} + \sum_{j=1}^Q A_{2j}}, \quad (72)$$

где  $\sum M_i$  – общее число молей.

В случае простых рецептов алкидов, включающих небольшое число компонентов, их расчет можно осуществить аналитически, с использованием уравнений (70), (71), (72). Сложные рецепты рассчитываются с помощью вычислительных машин. Например, при подсчете рецептуры алкида из жирных кислот дегидратированного касторового масла, бензойной и изофталевой кислот, пентаэритрита и этиленгликоля, задаваясь алкидной константой  $K_a^* = 1,06$ , жирностью  $G = 40\%$ , избытком гидроксильных групп  $R = 1,2$  и  $V = 0$ , получаем

	экв.	мас. %
Жирные кислоты дегидратированного касторового масла	0,225	37,26
Бензойная кислота	0,065	4,66
Изофталевая кислота	0,71	34,80
Пентаэритрит	0,74	14,86
Этиленгликоль	0,46	8,42

При этом уточненные параметры алкида:

$$K_a = 1,06$$

$$G = 49\%$$

$$R = 1,2$$

( $K_a$  подсчитана по уравнению (68)).

9.1.6. Охрана окружающей среды при производстве олигоэфиров  
Токсическое действие различных полиэфиров определяется свойствами самих полимеров, исходными веществами для их получения и всякого рода добавками.

Из многоатомных спиртов наиболее токсичен этиленгликоль. Вдыхание паров этиленгликоля обычно не приводит к острым отравлениям (мало летуч), но хронические отравления возможны. Является сосудистым и протоплазмным ядом и при попадании внутрь действует на центральную нервную систему и почки. При воздействии паров происходит раздражение верхних дыхательных путей. Предельно допустимая концентрация в воздухе  $0,1 \text{ мг/м}^3$ . Токсичны также вещества, образующиеся из этиленгликоля в организме, в частности щавелевая кислота. Токсическое действие других гликолей подобно действию этиленгликоля, но выражено слабее.

Бисфенолы могут вызывать дерматоз, раздражать дыхательные пути, вызывать тошноту, головную боль.

Многоосновные кислоты и их производные, особенно хлорангидриды, действуют раздражающе; в ряде случаев они обладают и общетоксическим действием. Предельно допустимая концентрация в воздухе малеинового и фталевого ангидридов –  $1 \text{ мг/м}^3$ , диметилтерефталата –  $0,1 \text{ мг/м}^3$ . Фосген – сильнодействующее отравляющее вещество удушающего действия, концентрация  $0,1\text{--}0,3 \text{ мг/л}$  в течение 15 мин смертельна.

Токсичность большинства самих полиэфиров мала. Однако в ряде случаев отмечалось раздражающее действие порошкообразных полимеров. При работе с ненасыщенными полиэфирами необходимо учитывать возможность наличия в них стирола, ряда других непредельных мономеров, органических пероксидов и др. Так, пары стирола оказывают наркотическое и сильно раздражающее действие, неблагоприятно влияют на нервную систему, кровь и кроветворные органы. Предельно допустимая концентрация паров  $5 \text{ мг/м}^3$ .



Производство полиэфиров, связанное с использованием таких веществ, как этиленоксид, стирол, пероксиды и другие, относится к категории взрыво- и пожароопасных. Так, температура вспышки этиленоксида менее  $0^{\circ}\text{C}$ , пределы взрываемости паров в смеси с воздухом составляют 3–100 об.%, температура вспышки стирола  $31^{\circ}\text{C}$ , пределы взрываемости смесей стирола с воздухом 1,1–7,5% (об.). Горящий этиленоксид тушат диоксидом или тетрахлоридом углерода. При тушении водой количество ее должно составлять не менее 32 объемов на 1 объем этиленоксида.

Ненасыщенные полиэфиры необходимо хранить в хорошо герметизированной таре. Освещение и электрооборудование помещений должны быть выполнены в соответствии с требованиями взрывобезопасности; источники открытого огня и искрение недопустимы. Большие емкости для хранения целесообразно заземлять. Органические пероксиды, гидропероксиды, этиленоксид рекомендуется хранить в неотапливаемых помещениях.

Пылевоздушные смеси твердых мономеров и полиэфиров также взрывоопасны. Например, нижний предел взрываемости на воздухе мелкодисперсной терефталевой кислоты –  $40 \text{ г/м}^3$ ; с точки зрения техники безопасности предпочтительней использовать крупнодисперсную кислоту либо кислоту в гранулированном или таблетированном виде.

Нижние пределы взрываемости пылевоздушных смесей полиарилатов марок Ф-1 и Ф-2 составляют  $20,8$  и  $15,6 \text{ г/м}^3$  соответственно, а температура воспламенения  $890$  и  $850^{\circ}\text{C}$ . При сушке, встряхивании, пересыпании и транспортировании по трубопроводам тонкодисперсных порошков полиэфиров могут возникать заряды статического электричества; необходимо заземление оборудования и коммуникаций.

Газовые выбросы, образующиеся при производстве олигоэфиров, содержат акролеин, фталевый и малеиновый ангидриды, жирные кислоты, спирты, а также реакционную воду. Общий объем газовых выбросов при производстве 1 т олигоэфиров азеотропным методом составляет  $6 \text{ м}^3$ , блочным –  $100 \text{ м}^3$ . Источником образования сточных вод при производстве этих олигомеров является реакционная вода (в относительно небольших количествах), а также вода, выходящая из дезодорационных установок, предназначенных

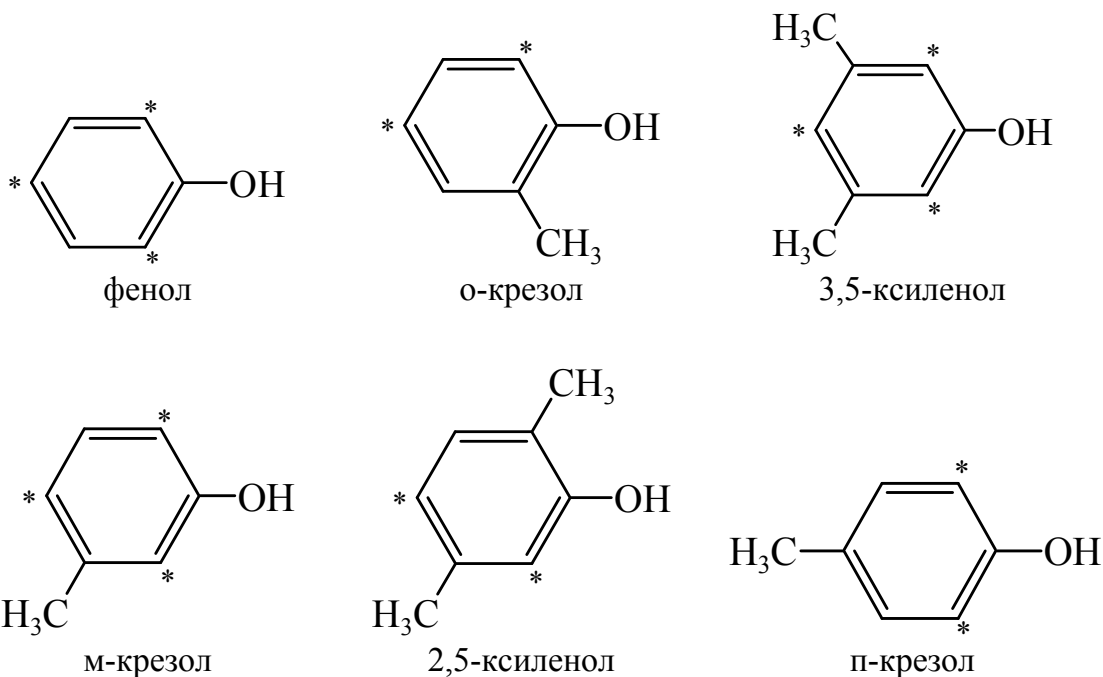
для улавливания вредных веществ из газовых выбросов орошением водой, и мокрых уловителей погонов. Количество сточных вод и содержание в них вредных веществ (фталевая и малеиновая кислоты, гликоли, акролеин) зависят от режима орошения. В среднем при производстве 1 т олигоэфиров образуется от 2,5 до 5 м<sup>3</sup> сточных вод.

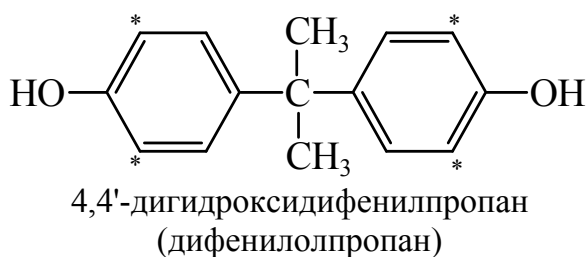
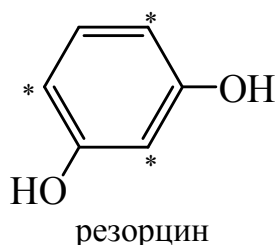
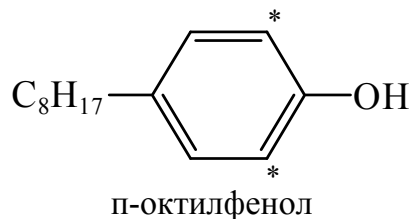
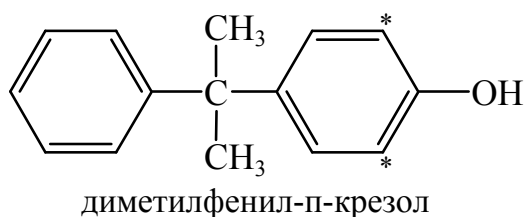
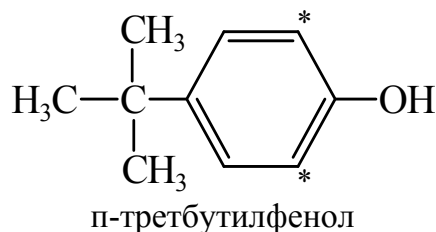
Предупредительными мерами защиты при производстве полиэфиров и работе с ними являются: герметизация оборудования, устройство общеобменной и местной вентиляции, снабжение помещения средствами пожаротушения (пенными и углекислотными огнетушителями, песком и т. п.), а также обеспечение индивидуальными средствами защиты (перчатками, фартуками, фильтрующими противогазами, халатами и т. п.), предупреждение образования взрывоопасных воздушных смесей, влажная уборка рабочих помещений.

## 9.2. Фенолоальдегидные пленкообразователи

### 9.2.1. Фенолоформальдегидные пленкообразователи

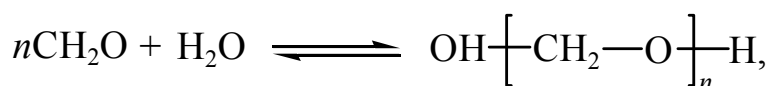
**Фенолы.** Из фенольных соединений для синтеза фенолоформальдегидных олигомеров используют фенол и его алкилзамещенные производные, а также некоторые двухатомные фенолы:





\* — активные реакционные центры, имеющие повышенную электронную плотность.

**Формальдегид.**  $\text{CH}_2=\text{O}$  — это газообразное вещество ( $T_{\text{кип}} = -19^\circ\text{C}$ ). Обычно применяется в виде водного раствора — формалина, содержащего  $\approx 37$  мас. % формальдегида. Формалин содержит некоторое количество метанола (8–15%), который повышает стабильность раствора при хранении. Низкая стабильность формалина обусловлена склонностью формальдегида к полимеризации с образованием полиоксиметиленгликолей (параформа), выпадающих из раствора:



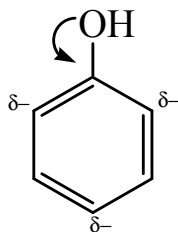
где  $n$  меняется от 12 до 100.

**Параформ.** Представляет собой кристаллическое вещество, плавящееся с разложением. Иногда параформ используется в качестве исходного сырья при синтезе фенолоформальдегидных 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:

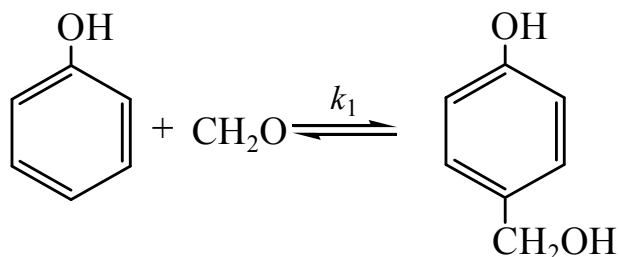
- 1) немодифицированные;
- 2) модифицированные;
- 3) водорастворимые и водоразбавляемые.

Поликонденсация фенола с формальдегидом – 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, атомы углерода в которых имеют повышенную электронную плотность:

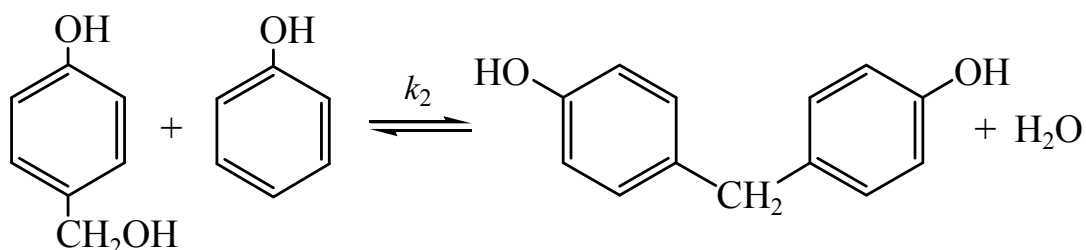


По этим же активным центрам протекают реакции поликонденсации с участием фенола.

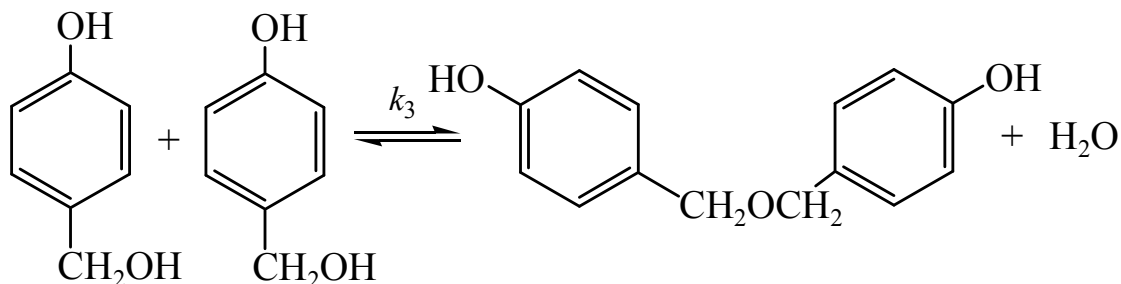
Основные реакции синтеза фенолоформальдегидных олигомеров на примере протекающих в пара-положении можно представить следующим образом. На первой стадии происходит образование метилольного производного фенола:



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

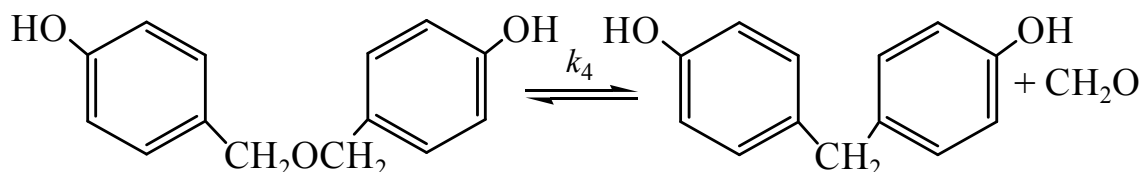


или друг с другом:



(1)

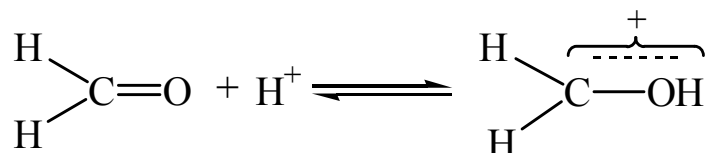
Кроме того, возможно разрушение диметиленэфирной связи –  $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$  с выделением формальдегида, что также приводит к образованию метиленовых мостиков:

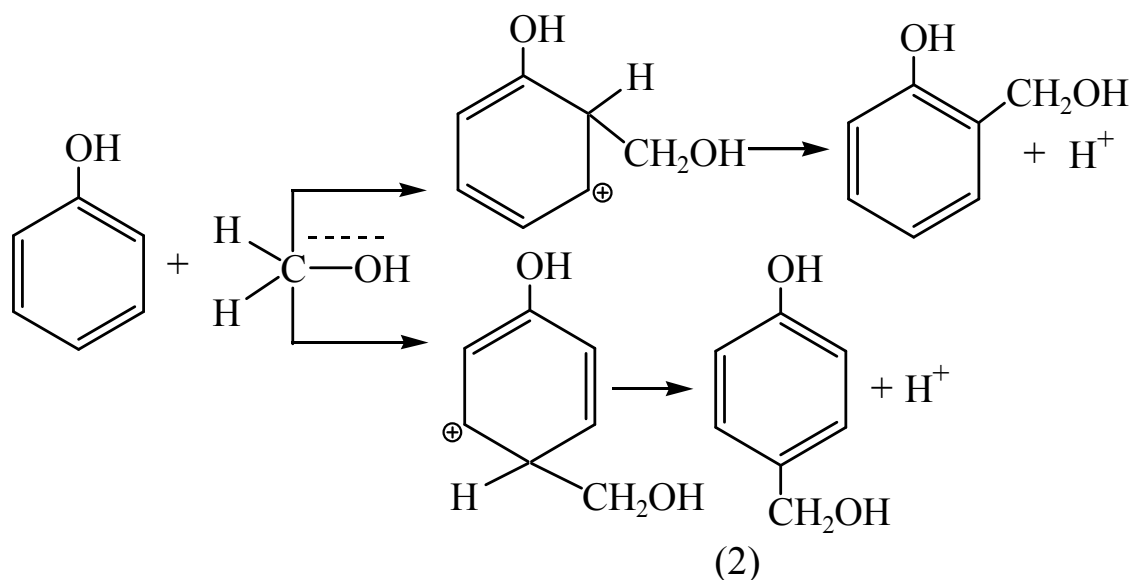


Превращения, аналогичные этим реакциям, протекают и по орто-положениям фенола. Процесс поликонденсации фенолов с формальдегидом в отсутствие катализаторов протекает с невысокой скоростью. Поэтому реакцию чаще всего проводят при катализе кислотами или основаниями. Иногда катализ осуществляется солями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

9.2.1.1. Поликонденсация фенола с формальдегидом при кислотном катализе (новолаки). Кислотному катализу подвержены все основные реакции, идущие при поликонденсации фенола с формальдегидом, – гидроксиметилирование и конденсация, протекающая с участием метилольных производных.

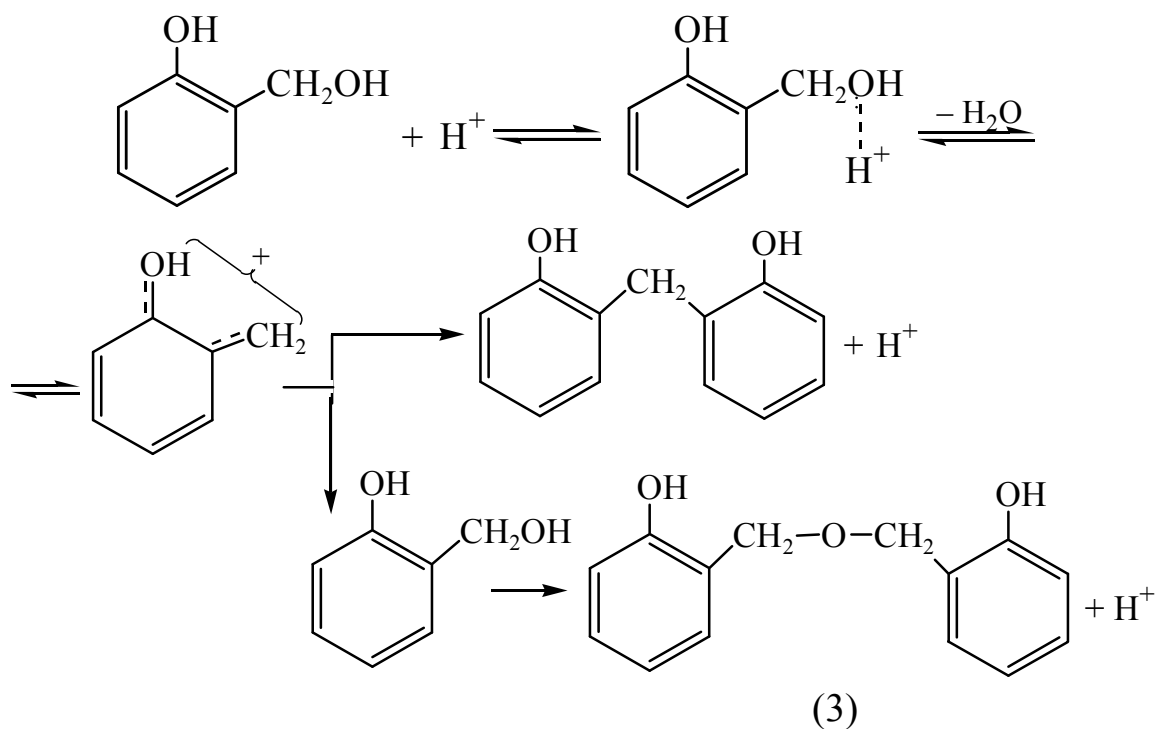
Сущность кислотного катализа гидроксиметилирования – повышение электрофильности формальдегида за счет его протонирования:





В кислой среде о- и п-метилольные производные нестабильны и образуют сравнительно устойчивые и долгоживущие ионы карбония, которые, в свою очередь, реагируют как электрофильные агенты с фенолом или с метилольными производными.

Возможная схема реакции о-метилольных производных показана ниже:



Аналогичным образом может быть представлено образование о-, п-дигидроксibenзильового эфира и о-, п-дигидроксидифенилметана. Образовавшиеся по реакциям (2) и (3) двухатомные фенолы

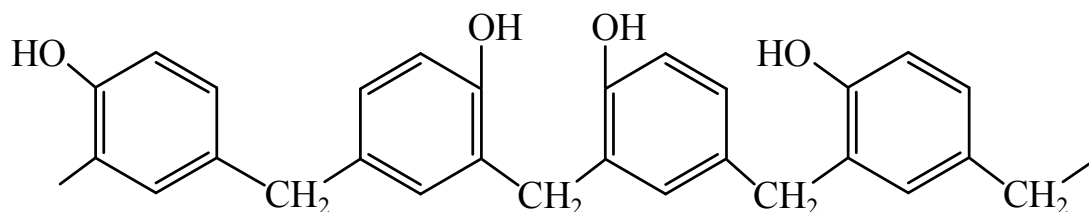
вступают в аналогичные превращения, в результате которых получаются олигомерные продукты.

Кислотный катализ эффективен в области pH 1–4. В более кислых средах проводить процесс нецелесообразно, поскольку в этих условиях снижается активность фенольного компонента в результате его протонирования по гидроксильной группе.

Все рассмотренные реакции протекают легко при довольно низких температурах и сопровождаются значительным выделением тепла (88 кДж/моль фенола, вступившего в реакцию).

При конденсации фенола с формальдегидом в кислой среде по достижении определенной степени конверсии (50–70% по формальдегиду) происходит расслоение реакционной массы. И далее процесс протекает в гетерогенной системе. После расслоения системы мономеры и продукты реакции распределяются между фазами. Концентрация фенола больше в органической фазе, а формальдегида – в водной.

Структура продуктов конденсации фенола с формальдегидом определяется соотношением исходных веществ. При избытке формальдегида (мольное соотношение  $\text{CH}_2\text{O} / \text{фенол} > 1$ ) нельзя получить плавкие растворимые продукты. Высокая функциональность фенола ( $f = 3$ ) и нестабильность метилольных производных в кислой среде приводит к образованию полимера с неограниченно развитой пространственной структурой. Поэтому процесс синтеза фенолоформальдегидных олигомеров в кислой среде можно проводить лишь при недостатке формальдегида (т. е. при мольном соотношении  $\text{CH}_2\text{O} / \text{фенол} < 1$ ). В этом случае получают термопластичные фенолоформальдегидные олигомеры, не содержащие в своей структуре метилольных групп. Их обычно называют *новолачными*. Структура новолачного олигомера представляется следующим образом:



Изомерный состав новолачных олигомеров (соотношение о,о-, о,п- и п,п-структурных фрагментов) определяется соотношением скоростей реакций, протекающих по орто- и пара-положениям фенольных ядер. Следует иметь в виду, что реакционная способность пара-положения несколько выше, чем орто-положения. Это различие

особенно значительно в случае реакции конденсации с участием метилольных производных, но с повышением температуры и pH среды оно уменьшается.

Молекулярная масса новолачных олигомеров определяется соотношением мономеров в исходной смеси, составляя 600–700 (среднечисловая ММ). Отношение  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  для этих олигомеров 2,0–2,4, что близко к наиболее вероятному распределению по Флори.

Отсутствие в структуре новолачного олигомера диметилен-эфирных мостиков обусловлено низкой долей реакции из-за избытка фенола и склонностью дигидроксibenзилового эфира к гидролизу и деструкции с выделением формальдегида в кислых средах.

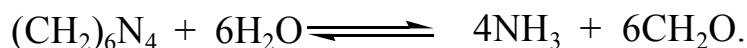
**Новолачные олигомеры.** Спирторастворимые новолачные олигомеры – линейные продукты конденсации фенолов с формальдегидом. Их получают при проведении процесса с избытком фенола в кислой среде. Такие олигомеры не содержат в своей структуре реакционноспособных метилольных групп, их принято рассматривать как термопластичные. Это твердые, хрупкие продукты с температурой размягчения от 70 до 90°C. Небольшая молекулярная масса и относительно высокая доля полярных фенольных гидроксильных групп в структуре молекулы обуславливают хорошую растворимость этих олигомеров в спиртах. В то же время новолачные олигомеры не растворяются в неполярных органических растворителях. Относительно высокие температуры размягчения и растворимость в спиртах позволяют использовать новолачные олигомеры в виде спиртовых лаков и политуры для получения термопластичных покрытий по дереву. Основное достоинство этих материалов – их дешевизна и широкая доступность, однако качество покрытий невысокое: они хрупкие, со временем приобретают красноватый оттенок за счет окисления свободного фенола, всегда присутствующего в небольших количествах (до 7 мас. %) в новолачных олигомерах.

Новолачные олигомеры могут быть использованы и как термореактивные материалы. В этом случае они применяются в сочетании с другими компонентами (мономерными или олигомерными), способными реагировать с ними с образованием трехмерной структуры.

Новолачный олигомер может принимать участие в реакции отверждения за счет фенольных гидроксильных групп, а также за счет о- и п-положений ароматических ядер, оставшихся свободными

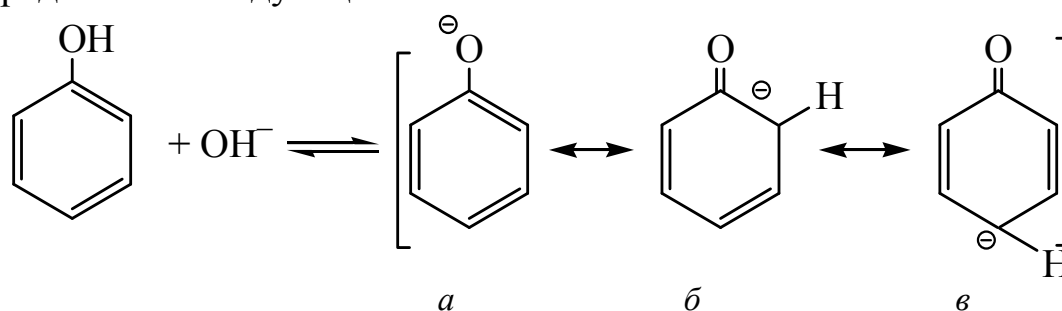


при его синтезе. Так, например, новолачные олигомеры могут быть переведены в трехмерную структуру добавлением к ним уротропина (гексаметилентетраамина), способного разлагаться при повышенных температурах в присутствии воды на формальдегид и аммиак:

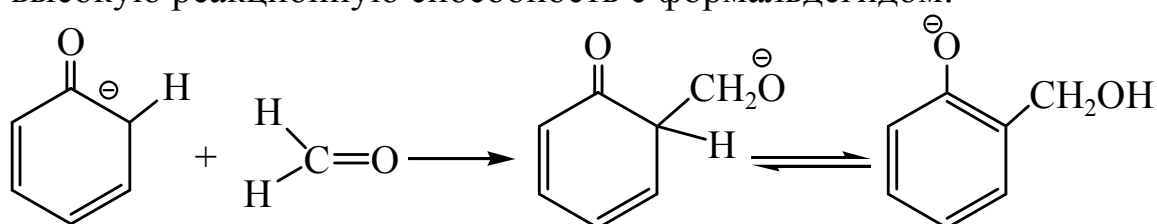


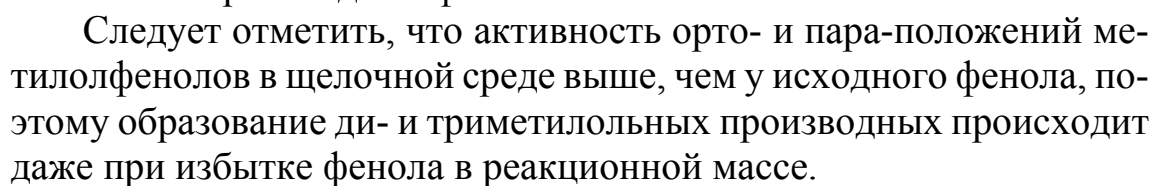
Выделяющийся формальдегид реагирует с новолачным олигомером по о- и п-положениям ароматических ядер, за счет чего образуются метилольные группы, способные в этих условиях к дальнейшей поликонденсации. Данный метод используется в промышленности пластиковых масс. В лакокрасочном производстве для их отверждения применяются эпоксидные олигомеры, которые реагируют с новолачными по фенольным гидроксильным группам. Способность новолачных олигомеров реагировать с эпоксидными положена в основу создания эпоксидно-новолачных ЛКМ, обладающих исключительно высокими механическими, защитно-декоративными свойствами.

9.2.1.2. Поликонденсация фенола с формальдегидом при основном катализе (резолы). Основной катализ сводится к повышению активности фенола в реакции с электрофильными агентами (например, с формальдегидом). Эффективность основного катализа обусловлена в первую очередь способностью фенола реагировать с формальдегидом в форме псевдокислоты (С–Н-кислоты). Образование анионов псевдокислоты с высокой нуклеофильностью можно представить следующей схемой:



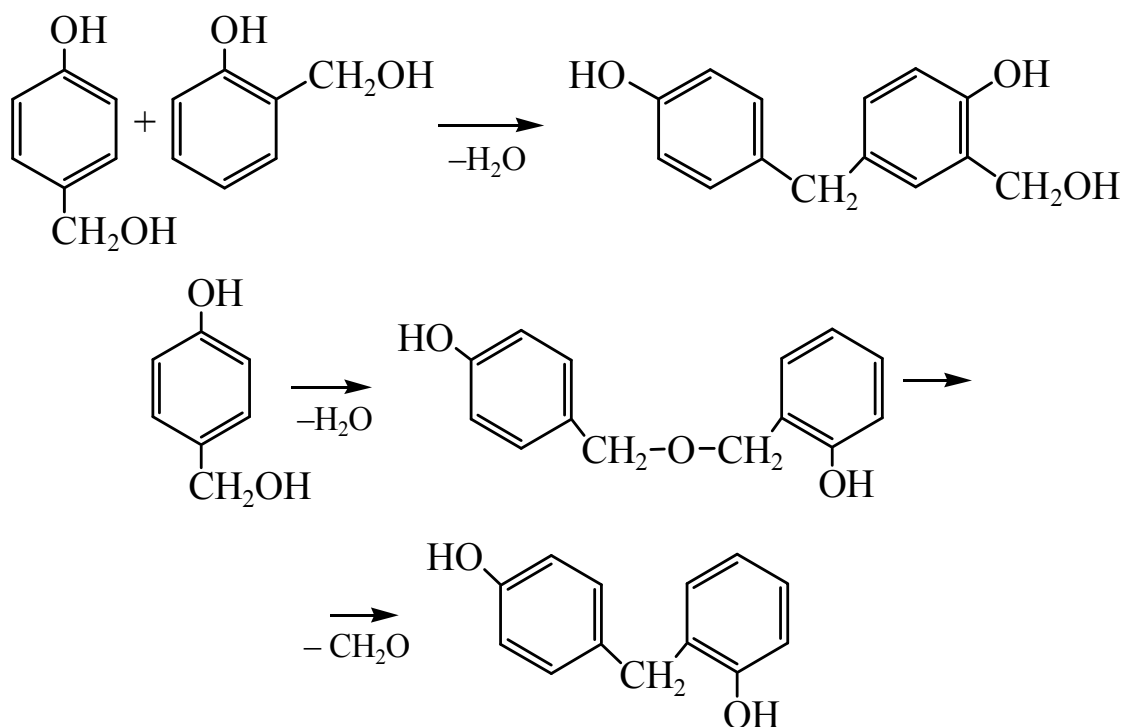
Локализация отрицательного заряда в орто- и пара-положениях соответствующих анионов псевдокислоты (б и в) обеспечивает их высокую реакционную способность с формальдегидом:



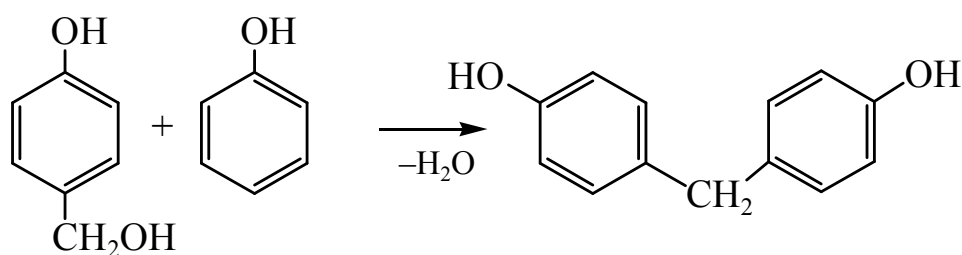


Образующиеся метилольные производные в щелочной среде (в отличие от кислотной) вполне устойчивы до температуры  $\approx 60^\circ\text{C}$  и не подвергаются дальнейшим превращениям. При более высоких температурах с их участием происходят реакции, показанные ниже на примере метилольных производных. Основной катализ эффективен при  $\text{pH} \geq 9$ .

Гомоконденсация метилольных производных:



Конденсация метилольных производных с фенолом:



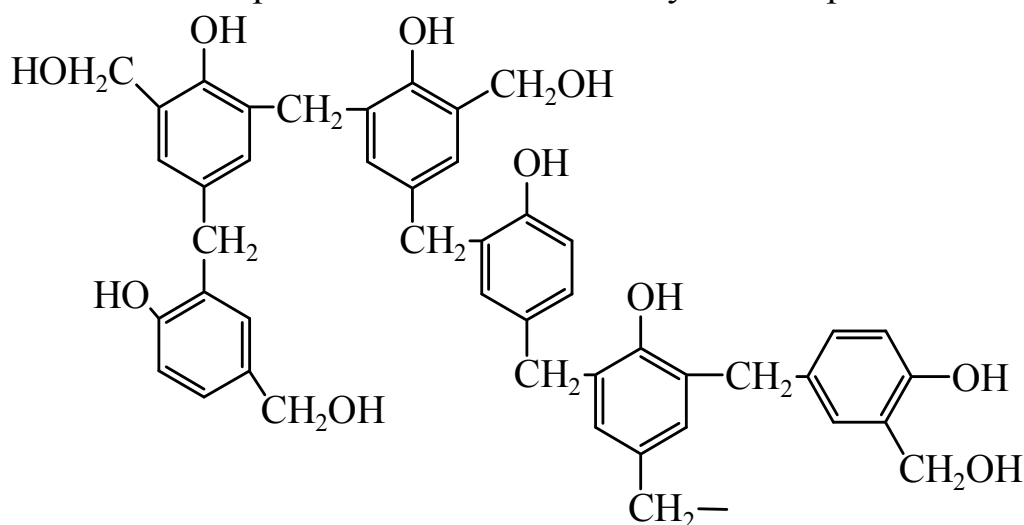
В полученных продуктах ароматические ядра связаны в основном метиленовыми мостиками. Образующиеся наряду с метиленовыми диметиленэфирные мостики в щелочной среде неустойчивы и разлагаются с выделением формальдегида.

Конденсация фенола с формальдегидом в щелочной среде – экзотермическая реакция, однако тепловой эффект ее ( $\approx 58$  кДж/моль фенола) несколько ниже, чем в кислой среде. Относительная устойчивость метилольных производных в щелочной среде, особенно при невысоких температурах, позволяет легко управлять процессом

синтеза олигомеров, останавливая его на любой стадии, вплоть до стадии образования ди- и триметилолфенолов.

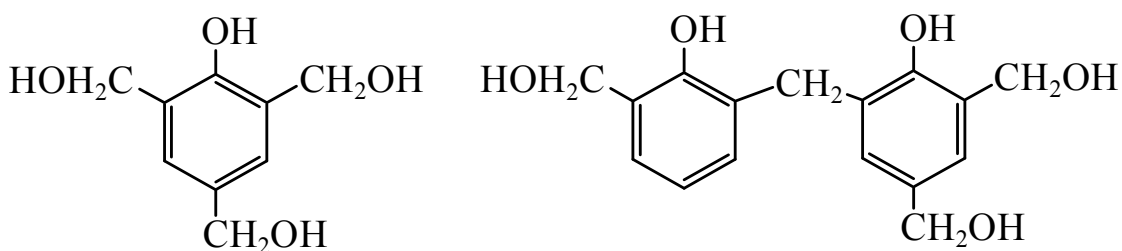
Синтез фенолоформальдегидных олигомеров в щелочной среде ведут обычно в избытке формальдегида (мольное соотношение формальдегид / фенол = 1,2–2,5), при этом получают разветвленные олигомеры, содержащие функциональные метилольные группы:

**Резольные олигомеры.** Спирторастворимые резолы – продукты конденсации фенолов с формальдегидом преимущественно разветвленного строения. Они имеют следующее строение:



Резолы имеют молекулярную массу от 700 до 900. Молекулярно-массовое распределение довольно узкое и соответствует распределению по Флори.

Получают их при проведении процесса с избытком формальдегида в щелочной среде. При использовании бифункциональных фенолов образуются резолы линейного строения с концевыми метилольными группами. Молекулярная масса и физические показатели получаемых продуктов определяются условиями проведения процесса. При сравнительно низких температурах ( $\approx 70^\circ\text{C}$ ) получают жидкие олигомеры с невысокой молекулярной массой. По существу они представляют собой смесь различных одно- и двухъядерных метилолфенолов с высоким содержанием метилольных групп:



Полярность и низкая молекулярная масса этих продуктов обуславливают их способность растворяться даже в воде. При повышении температуры поликонденсации (70–95°C) получают полиядерные олигомеры с молекулярной массой 700–900 и содержанием метилольных групп 10–15%. Это высоковязкие или твердые продукты с температурой размягчения 70–80°C. Резолы хорошо растворяются в спиртах, кетонах, эфирах, но не растворяются в неполярных органических растворителях и маслах. Используются резолы в лакокрасочной промышленности в виде спиртовых лаков с содержанием основного вещества 20–50% (бакелитовые лаки).

Разветвленные резолы – термореактивные олигомеры, они способны переходить при нагревании в трехмерные структуры (отверждаться) за счет дальнейшего углубления реакции поликонденсации. Основные реакции при отверждении – гомоконденсация метилольных групп, а также взаимодействие метилольных групп по орто- и пара-положениям ароматических ядер, оставшихся свободными при синтезе резольных олигомеров. Отверждение протекает при температуре >100°C. При  $T > 200^\circ\text{C}$  покрытия темнеют и их свойства ухудшаются за счет деструктивных процессов.

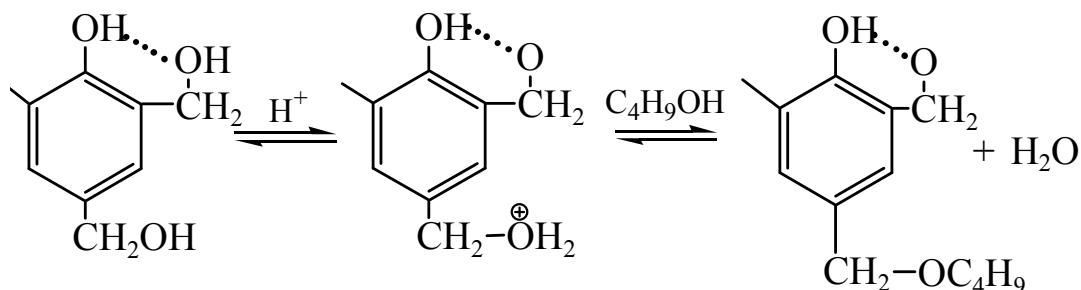
Отверждение резолов можно проводить и при более низкой температуре (до комнатной), в присутствии кислых катализаторов, повышающих реакционную способность метилольных групп. В качестве катализаторов используют соляную, серную, фосфорную, щавелевую кислоты и паратолуолсульфокислоту. Их добавляют до  $\text{pH} \leq 4$  незадолго до нанесения лака во избежание преждевременного отверждения. Наиболее активны серная и соляная кислоты. Но вводить их можно только в композиции, предназначенные для покрытий по дереву. В покрытиях по металлу эти кислоты вызывают коррозию.

Покрытия на основе бакелитовых лаков обладают высокой твердостью, однако другие их механические показатели невысокие. Они отличаются очень хорошей стойкостью к действию органических растворителей и кислотостойкостью. Щелочи разрушают покрытия (образование фенолятных групп). Резолы относительно термостойки, и их можно длительно эксплуатировать при 160–170°C. Атмосферостойкость покрытий невысокая. Под действием солнечного света и высоких температур покрытия темнеют и становятся более хрупкими. Основное применение резолов – антикоррозионная защита черных металлов и электроизоляционные покрытия. Кроме того, бакелитовые лаки используют в качестве клеев и пропиточных материалов.

9.2.2. 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 н-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.

Основная реакция при этерификации – взаимодействие метилольных групп резола с бутанолом. В случае кислотного катализа она идет при 40°C. Наиболее активны при этом метилольные группы п-положения. В о-положении они менее реакционноспособны из-за внутримолекулярной водородной связи:



В случае основного катализа эта реакция протекает при более высокой температуре.

Для бутанолиза используют низкомолекулярные резолы или фенолоспирты, полученные в основном катализе при температуре 20–70°C. Бутанолизацию проводят в кислой среде (при 40°C) или щелочной (при 100–110°C). Способ определяется дальнейшим назначением бутанолизированного олигомера. При этом в обоих случаях протекает и процесс дальнейшей поликонденсации с участием метилольных групп по обычной схеме.

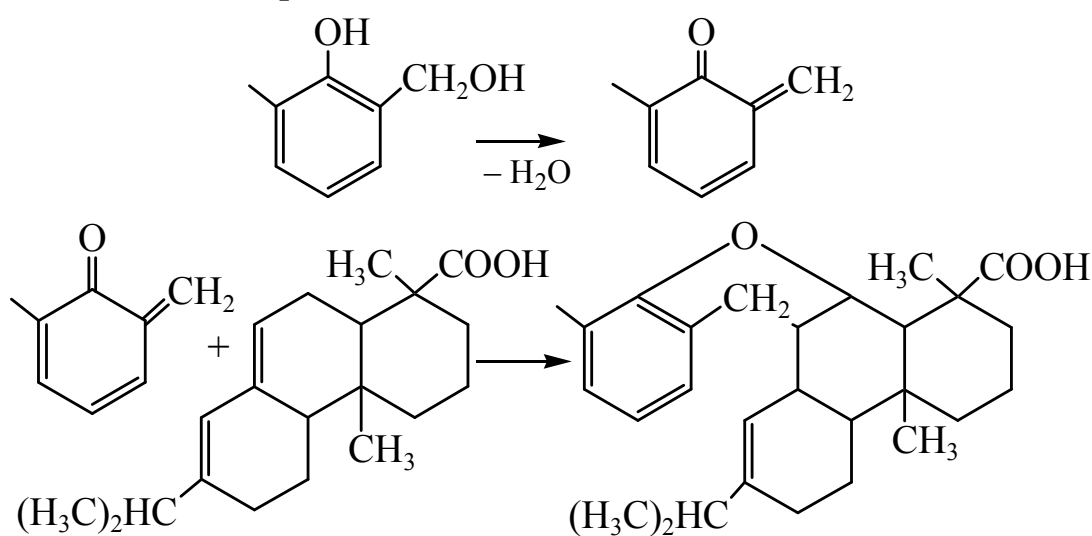
Бутанолизированные фенолоформальдегидные олигомеры получают с использованием самых различных фенолов – фенола, крезолов, ксиленолов, диоксидифенилпропана и их смеси. Этерифицированные спиртами резолы – термореактивные олигомеры. Они, так же как

и немодифицированные резолы, способны отверждаться за счет дальнейшей конденсации с участием свободных метилольных групп. В этой реакции могут принять участие при  $\approx 150^\circ\text{C}$  и алкоксильные группы.

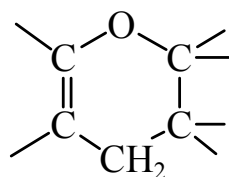
Этерифицированные олигомеры сами по себе не употребляются как пленкообразующие. Их используют в композициях с эпоксидными олигомерами. Такие материалы обладают высокой химической стойкостью в сочетании с хорошей эластичностью. Их применяют для защиты консервной тары и аэрозольных баллонов, предназначенных для продуктов бытовой химии.

При взаимодействии фенолоформальдегидных олигомеров с канифолью получают высокоплавкие твердые продукты ( $T_{\text{пл}} = 100\text{--}135^\circ\text{C}$ ) – 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:



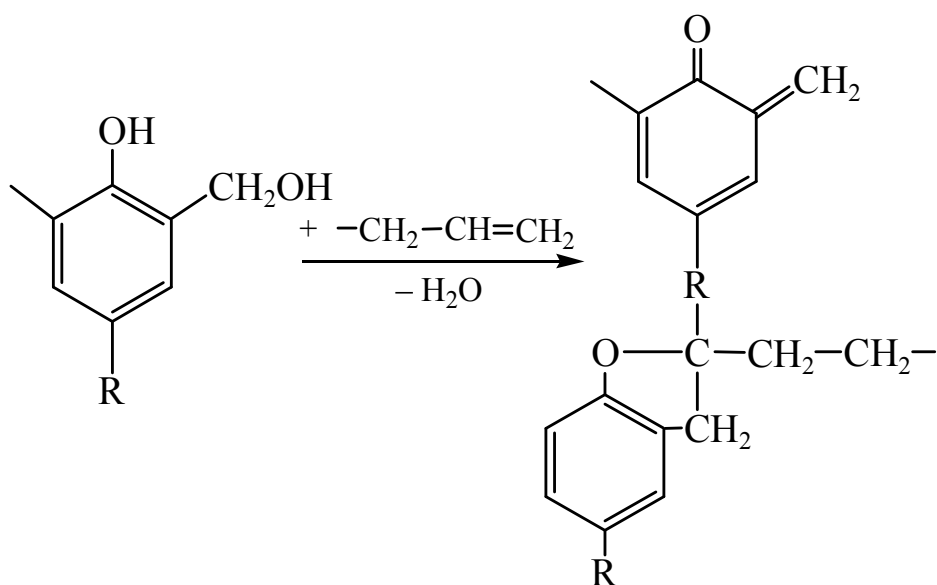
Канифолью обычно модифицируют маслорастворимые резолы. Сплавление резолов с канифолью проводят при большом

избытке последней (до 80–90% от массы резолы), что обуславливает высокое кислотное число полученных продуктов. Для снижения кислотного числа карбоксильные группы смоляных кислот канифоли 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.

Для модификации маслами используются маслорастворимые фенолоформальдегидные олигомеры, как немодифицированные (на п-третбутилфеноле), так и модифицированные (этерифицированные спиртами и продукты взаимодействия с канифолью).

Совмещение с маслами олигомеров резольного типа на основе п-третбутилфенола и этерифицированных спиртами резолов не является простым физическим процессом взаимного растворения, а представляет собой химическое взаимодействие обоих компонентов, протекающее с участием метилольных групп резолы и двойных связей масла. Как и в случае канифоли, эта реакция протекает при 170–180°C (через хинонметидные структуры с образованием хромановых колец):





В маслах в реакцию вступают лишь активированные сопряжением двойные связи. Протекание этих процессов возможно как при получении лакокрасочных материалов (высокотемпературное совмещение компонентов), так и при формировании покрытий на подложке в условиях высокотемпературного отверждения. Во всех случаях процесс отверждения покрытий на основе модифицированных маслами фенолоформальдегидов происходит главным образом за счет окислительной полимеризации по двойным связям растительных масел.

### 9.2.3. Полимеры на основе гомологов фенола и формальдегида

В производстве новолачных и резольных олигомеров широко используют гомологи фенола – крезолы и ксиленолы, представляющие собой техническую смесь изомеров. Ценность этой смеси как исходного сырья для получения олигомеров определяется наличием в ней 3,5-ксиленола и м-крезола, поскольку только эти изомеры являются трифункциональными. Кроме того, данные изомеры обладают более высокой реакционной способностью по отношению к электрофильным реагентам по сравнению с фенолом. Если скорость реакции формальдегида с фенолом принять за единицу, то скорость поликонденсации его гомологов соответственно равна:

3,5-Ксиленол	7,8	2,5-Ксиленол	0,7
м-Крезол	2,9	п-Крезол	0,4
3,4-Ксиленол	0,8	2,6-Ксиленол	0,2
о-Крезол	0,8		

В целом с учетом содержания различных изомеров поликонденсация крезолов и ксиленолов с формальдегидом протекает с меньшей скоростью, чем поликонденсация фенола.

Ксиленолоформальдегидные олигомеры отверждаются медленнее, чем крезолоформальдегидные. Для устранения этого недостатка на практике получают не чистые ксиленолоформальдегидные олигомеры, а продукты совместной поликонденсации фенола и ксиленола (смесь изомеров) с формальдегидом, причем в рецептурах фенолоформальдегидных полимеров обычно до 40% фенола заменяют ксиленолом. Такие смеси используют для получения новолачных олигомеров.

Способность отверждаться крезоло- и фенолоксиленолоформальдегидных олигомеров зависит от содержания в исходном сырье соответственно м-крезола и 3,5-ксиленола. Олигомеры, полученные из смеси только двух изомеров, – м- и п-крезолов, по скорости отверждения не уступают фенолоформальдегидным, а м-крезолоформальдегидные олигомеры по этому показателю даже превосходят фенолоформальдегидные. Присутствие о-крезола в смеси крезолов резко снижает скорость отверждения крезолоформальдегидных олигомеров.

Для получения олигомеров с высокой скоростью отверждения конденсацию крезола с формальдегидом следует проводить так, чтобы в реакции участвовал только один м-крезол, а остальные, не вошедшие в реакцию крезолы, могли быть отогнаны. Однако таким приемом не пользуются вследствие сложности процесса и неизбежности потерь сырья. Кроме того, некоторые свойства резольных крезолоформальдегидных полимеров, в первую очередь механические и электрические, улучшаются, если в полимере остаются менее полярные термопластичные компоненты (на основе п-крезола), действующие как пластификаторы при отверждении. Этим объясняются большая эластичность и лучшие диэлектрические свойства пленок крезольных полимеров по сравнению с фенольными.

В промышленности выпускаются крезолоформальдегидные и фенолокрезолоформальдегидные полимеры новолачного и резольного типов. В целом технология получения крезоло-, фенолокрезоло- и фенолоксиленолоформальдегидных полимеров не отличается от технологии производства фенолоформальдегидных полимеров.

**Резорциноформальдегидные полимеры.** Из трех изомерных одноядерных двухатомных фенолов (о-, м, и п-дигидроксибензолов) только м-дигидроксибензол – резорцин – способен образовывать пространственные полимеры при поликонденсации с формальдегидом. Пирокатехин (о-дигидроксибензол) и гидрохинон (п-дигидроксибензол) образуют олигомеры, которые медленно переходят в неплавкое, нерастворимое состояние только при высоких температурах. Это объясняется тем, что второй фенольный гидроксил активирует водород в метаположениях о- и п-дигидроксибензолов и делает возможным присоединение формальдегида в жестких условиях. В молекуле резорцина вторая гидроксильная группа в значительной степени активирует водород в орто- и пара-положениях. Кроме того,

вследствие наличия второго гидроксила возможно образование кислородных эфирных мостиков между бензольными ядрами. Поэтому резорцин гораздо более энергично, чем фенол, взаимодействует с формальдегидом, и реакция поликонденсации может протекать без катализатора даже при комнатной температуре.

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 не только с высокой скоростью, но и сопровождается образованием сильно разветвленных олигомеров. Это диктует необходимость проведения поликонденсации при большом избытке резорцина (1 моль резорцина на 0,5–0,6 моля формальдегида). Реакцию проводят в водной среде с добавлением до 20% (от массы резорцина) спирта, который вводят для уменьшения скорости реакции. Такие водно-эмульсионные олигомеры используют для изготовления клеев холодного отверждения, герметиков и пропиточных составов для шинного корда. Высушенные под вакуумом олигомеры, представляющие собой твердые хрупкие продукты, смешивают с гексаметилентетраминем (10–15% от массы резорцина) и растворяют в ацетоне или спирте (этиловом или бутиловом). Полученный раствор используют для склеивания фанеры и как связующее в производстве слоистых пластиков. В сухом олигомере содержится 27–28% резорцина. Температура каплепадения по Уббеллоде 85–90°C.

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.

Особое место занимают продукты конденсации бисфенолов. Продукты конденсации бисфенолов с формальдегидом, например 4,4'-дигидроксидифенилметан или фенолфталеин, образуют разветвленные олигомеры, дающие после отверждения полимеры, отличающиеся повышенной тепло- и термостойкостью, высокими значениями коксового остатка. Конденсация при избытке формальдегида приводит к образованию ди-, три- и тетрагидроксиметильных производных. Часто для улучшения тепло- и термостойкости осуществляют совместную конденсацию фенола и бисфенолов с формальдегидом.

#### 9.2.4. Полимеры на основе фенолов и других альдегидов

Производство фенолоформальдегидных олигомеров (вместе с гомологами фенола) составляет более 95% от общего объема производства всех фенолоальдегидных олигомеров. При взаимодействии фенола с ацетальдегидом, масляным и бензальдегидом образуются лишь термопластичные низкомолекулярные продукты. Они имеют низкие температуры размягчения и высокую хрупкость, поэтому не нашли практического применения. Ограниченно используются фенолоацетальдегидные олигомеры в сочетании с этилцеллюлозой (20%) и канифолью (15%) для приготовления спиртовых лаков. Несколько большее применение получили фенолофурфурольные олигомеры.

**Фенолофурфурольные полимеры.** 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 / 0,90–0,95. При избытке фурфурола в присутствии щелочного катализатора образуются олигомеры, способные при температурах выше 180°C переходить в неплавкое нерастворимое состояние.

Технологический процесс получения фенолофурфурольных олигомеров новолачного типа состоит в следующем. Смесь фенола,

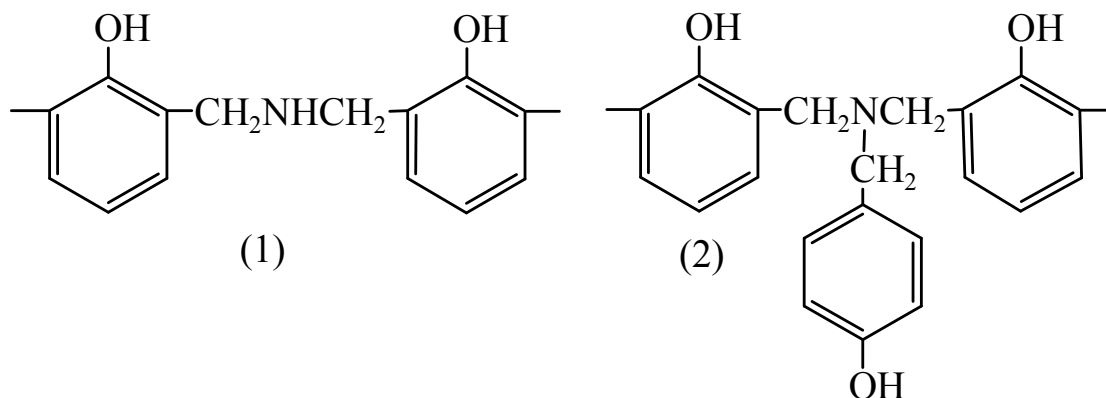
фурфурола и катализатора, например едкого натра и гидроксида бария (соответственно 1,5 и 1 мас. ч. на 100 мас. ч. фенола), загружают в реактор и при перемешивании нагревают в течение 20–40 мин до кипения. При температуре кипения (92–110°C) смесь выдерживают 5–6 ч с работающим обратным холодильником. Для удаления воды из сферы реакции и сокращения продолжительности поликонденсации спустя 2 ч после начала кипения холодильник периодически (на 10–15 мин) включают как прямой. По достижении вязкости реакционной массы 3 кПа·с и выше начинают сушку олигомера, для чего температуру в аппарате повышают до 125–130°C, непрерывно удаляя из него летучие продукты. Нагревание прекращают при 130°C, но за счет тепловой инерции аппарата температура реакционной массы может повыситься до 140°C. Об окончании сушки судят по температуре каплепадения, которая должна составлять 85–105°C. Фенолофурфурольные олигомеры используют только в производстве прессовочных порошков, поэтому перед сливом из аппарата в них вводят смазывающие вещества (кислоты растительного происхождения), перемешивают в течение 5–10 мин и сливают олигомер.

Фенолофурфурольные 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. Например, фенолофурфурольные олигомеры с 10% гексаметилентетрамина отверждаются при 150°C за 200–400 с, а при 180°C – за 40–60 с. 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).

При конденсации с фенолом вместо альдегидов можно использовать гексаметилентетрамин. Поликонденсацию проводят при большом мольном избытке фенола (3–6/1) в водном или спиртовом растворе при температуре кипения массы либо в расплаве при 115°C. Получаемые фенологексаметилентетраминовые олигомеры

содержат до 8% связанного азота в виде дигидроксидибензиламинов (1) или тригидрокситрибензиламинов (2):



Отверждение олигомеров сопровождается выделением аммиака и превращением лабильных аминометиленовых групп в термически более стойкие метиленовые. Фенологексаметилентетрааминовые олигомеры применяют в качестве связующих в производстве прессовочных порошков, слоистых пластиков, а также лакокрасочных материалов.

#### 9.2.5. Совмещенные фенолоформальдегидные полимеры

*Полимеры, совмещенные с полиамидами.* Для получения полимеров с высокими тепло-, водостойкостью, эластичностью фенолоформальдегидные олигомеры совмещают с полиамидами. В промышленности такие совмещенные полимеры получают сплавлением полиамидов с новолачными фенолоформальдегидными олигомерами. Их используют, в частности, в качестве связующих в производстве прессовочных порошков.

*Полимеры, совмещенные с поливинилхлоридом.* Продукты совмещения новолачных фенолоформальдегидных олигомеров с поливинилхлоридом отличаются повышенной водо- и химстойкостью, особенно к кислотам, а в сочетании с наполнителем – виброизмельченным коксом – высокой стойкостью к действию оснований (растворы щелочных мыл, разбавленные содовые растворы и т. д.). Совмещенные полимеры этого типа используют главным образом в качестве связующих в производстве прессовочных порошков (фенолит, декоррозит и др.).

Совмещение новолачных фенолоформальдегидных олигомеров с поливинилхлоридом проводят на вальцах при температуре холостого валка 55–85°C и рабочего 100–130°C. При этом олигомер

химически взаимодействует с поливинилхлоридом. В совмещенном полимере остается некоторое количество свободного поливинилхлорида.

*Полимеры, совмещенные с каучуками.* Для получения прессовочных порошков с высокой ударной вязкостью фенолоформальдегидные олигомеры совмещают с каучуками. Тщательно измельченные новолачные олигомеры сплавляют в смесителях с 15–25% бутадиеннитрильного каучука при 60–80°C. Сплав смешивают с гексаметилентетрамином и другими добавками и подвергают дополнительной термообработке на вальцах.

*Полимеры, совмещенные с поливинилбутиралем.* Фенолоформальдегидные олигомеры резольного типа совмещают с поливинилбутиралем для получения полимеров с высокой адгезией к коже, хлопчатобумажным и стеклянным тканям, древесине и т. д. Такие полимеры используют в качестве клеев в промышленности и быту. Они выпускаются под разными марками (БФ-1, БФ-2, БФ-3 и т. д.), различающимися соотношением фенолоформальдегидного олигомера и поливинилбутирала.

Технологический процесс получения клея БФ-3, используемого в производстве стеклотекстолитов, состоит из двух основных стадий: приготовления спиртового раствора поливинилбутирала и смешения его со спиртовым раствором фенолоформальдегидного олигомера.

В вакуум-варочный аппарат загружают спирт, а затем порциями во избежание комкования вводят поливинилбутираль. По окончании загрузки содержимое аппарата нагревают до 50–60°C и поддерживают температуру на этом уровне до окончания растворения поливинилбутирала (7–8 ч). Затем загружают дополнительное количество поливинилбутирала или спирта и доводят вязкость раствора до нормы. После этого при энергичном перемешивании к раствору добавляют спиртовой раствор фенолоформальдегидного олигомера. Перемешивание продолжают в течение 40–60 мин при температуре не выше 65°C. Клей охлаждают и сливают из аппарата через сетчатый фильтр.

При покрытии серебряной амальгамы зеркал применяют зеркальную эмаль, представляющую собой фенолоформальдегидные олигомеры резольного типа с добавками небольшого количества поливинилбутирала (1 мас. ч. на 5 мас. ч. олигомера). Технология производства зеркальной эмали не отличается от технологии изготовления клеев.

Кроме поливинилбутирала, в производстве клеев находит применение поливинилформальэтилаль. Поливинилформальэтилаль

растворяют при 45–55°C в смеси спирта с ацетоном. К полученному раствору добавляют стабилизатор – этиловый эфир ортокремневой кислоты, после чего вводят водно-спиртовой раствор резольного фенолоформальдегидного олигомера. Клей используют в качестве связующего в производстве стеклопластиков.

*Полимеры, совмещенные с эпоксидными олигомерами.* Для получения лаковых покрытий с высокой кислото- и щелочестойкостью, а также слоистых пластиков с повышенной термостойкостью (по сравнению с пластиками только на эпоксидном связующем) используют эпоксидные олигомеры, совмещенные с фенолоформальдегидными. При этом фенолоформальдегидные олигомеры как новолачного, так и резольного типа играют роль отвердителей для эпоксидных олигомеров. Отверждение происходит при 175–200°C в течение 20–30 мин за счет взаимодействия между гидроксильными и эпоксидными группами олигомеров. Температуру отверждения можно понизить до 150°C при использовании в качестве катализаторов третичных аминов, например 0,5%  $\alpha$ -метилбензилдиметиламина или 1–2% фосфорной кислоты. Как добавки к эпоксидным олигомерам чаще всего применяют резольные феноло- или крезолоформальдегидные олигомеры (25–40%).

*Полимеры, совмещенные с карбаминоформальдегидными и другими олигомерами.* В промышленности широко используют продукты совмещения фенолоформальдегидных олигомеров с карбамино- и меламинаформальдегидными, получаемые совмещением соответствующих готовых олигомеров и совместной поликонденсацией фенола, карбамида, меламина или анилина с формальдегидом.

#### 9.2.6. Технология производства новолачных и резольных олигомеров

Промышленность выпускает новолачные и резольные олигомеры в большом ассортименте. Несмотря на определенные отличия отдельных марок олигомеров (характер исходных фенольных компонентов, мольное соотношение фенола и формальдегида), в обобщенном виде их рецептуры могут быть представлены следующим образом:

	Новолачные олигомеры	Резольные олигомеры
Фенолы	7(100)	6(100)
Формальдегид, 100%	6(27)	7(37)
Кислота	(0,2–1,5)	–
Щелочь	–	(1,2–2)



Цифры в скобках – мас. ч., без скобок – моли; рН при синтезе новолачных олигомеров составляет 1,5–1,8; резольных олигомеров – 8,5–9,0.

Рассмотрим технологический процесс получения резольного олигомера на п-третбутилфеноле.

п-Третбутилфенол плохо растворим в формалине, поэтому синтез олигомеров на его основе ведут в присутствии больших количеств щелочи, чем синтез спирторастворимых резолов. За счет этого значительная доля п-третбутилфенола переводится в фенолят, что способствует гомогенизации системы. Кроме того, синтез можно осуществлять эмульсионным способом в присутствии эмульгаторов (карбоксиметилцеллюлозы и поливинилового спирта). Состав основных исходных компонентов для двух вариантов технологического процесса представлен ниже:

	В растворе	В эмульсии
п-Третбутилфенол	1,0 (100)	1,0 (100)
Формальдегид (37%-ный водный раствор)	1,6 (87)	1,8 (97,5)
Едкий натр (10%-ный водный раствор)	0,2 (53)	0,064 (17,4)

Цифры в скобках – мас. ч., без скобок – моли.

Процесс, как правило, проводят периодическим методом. На рис. 84 приведена схема синтеза в растворе. В реакторе 8 растворяют при нагревании до 92°C п-третбутилфенол в растворе щелочи. Полученную гомогенную массу охлаждают до 50–55°C, из мерника 3 загружают формалин и ведут процесс конденсации в течение 3 ч. При этом в основном образуются метилольные производные п-третбутилфенола. Затем при этой же температуре реакционную массу постепенно подкисляют раствором серной кислоты, после чего смесь расслаивается.

Расслоение обусловлено переводом фенолят-ионов в ОН-форму, а также увеличением молекулярной массы продукта за счет дальнейшей поликонденсации с участием метилольных групп в кислой среде. Кроме того, улучшению расслоения способствует добавление некоторого количества воды ( $\approx 20\%$  от реакционной массы). Добавка воды осуществляется обычно перед подкислением реакционной массы. После отстаивания олигомер отделяют от водного слоя (маточника) и проводят его осушку азеотропным способом. Осушенный олигомер, представляющий собой густую вязкую массу, передают в горизонтальный смеситель 16, в котором растворяют его в толуоле. Растворение олигомера в толуоле обусловлено необходимостью его очистки от остатков сульфата натрия.

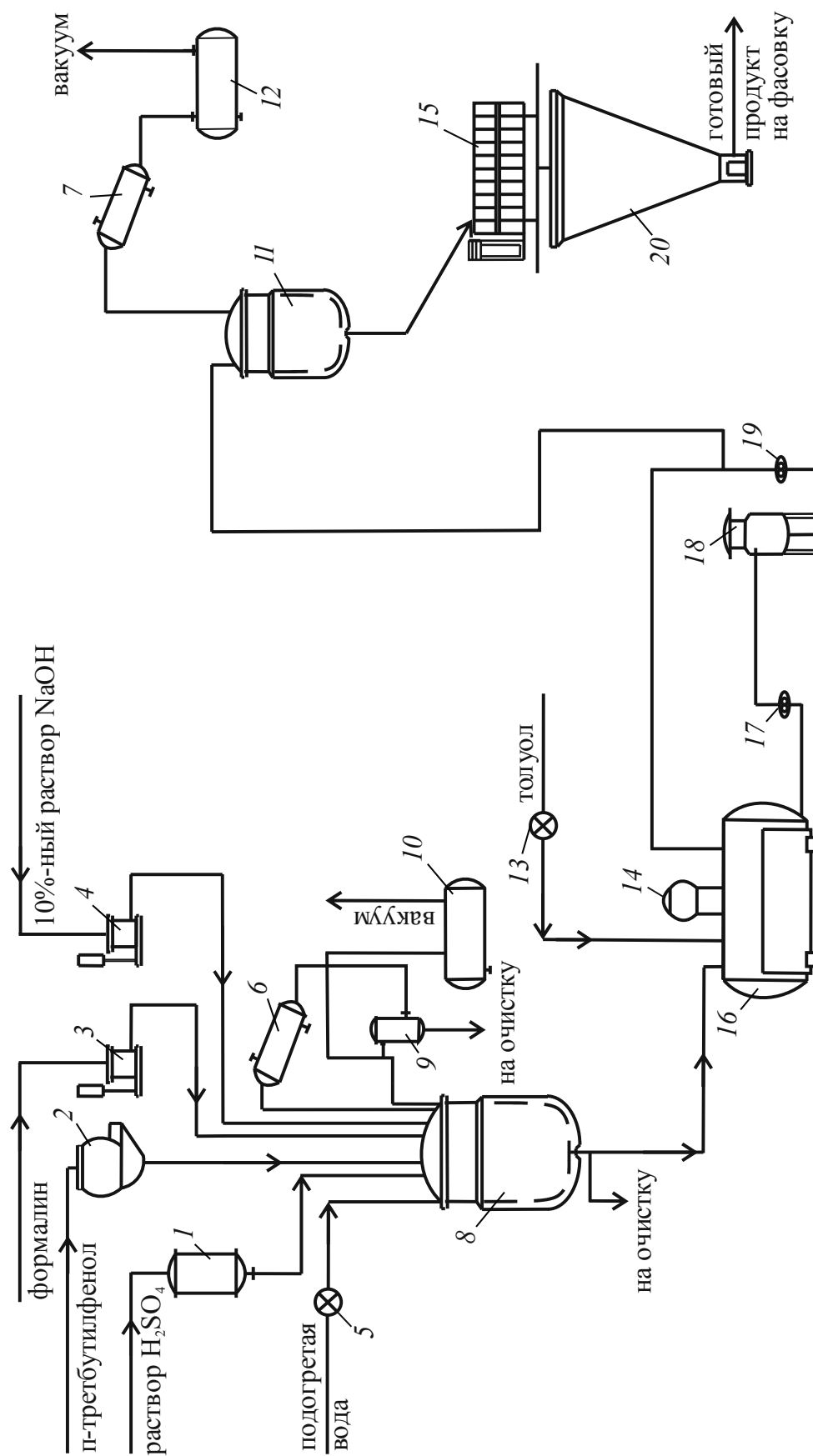


Рис. 16. Технологическая схема производства п-третбутилфенолоформальдегидного олигомера в водном растворе:

1 – объемный мерник; 2 – автоматические порционные весы; 3, 4 – весовые мерники; 5, 13 – жидкостные счетчики; 6, 7, 14 – конденсаторы; 8 – реактор; 9 – раздельный сосуд; 10, 12 – приемники; 11 – аппарат для отгонки растворителя; 15 – вагон-холодильник; 16 – горизонтальный смеситель; 17, 19 – шестеренчатые насосы; 18 – тарельчатый фильтр; 20 – бункер

Очистку олигомера осуществляют фильтрацией на фильтре 18. Фильтрацию проводят многократно до отсутствия ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в растворе. Очищенный раствор олигомера поступает в аппарат 11, в котором последовательно проводятся отгонка растворителя в приемник 12 и термообработка олигомера. Цель термообработки – повышение молекулярной массы олигомера за счет дальнейшей поликонденсации. При термообработке, проводимой при 115–135°C, температура размягчения олигомера повышается до 55–70°C. Готовый олигомер из аппарата 11 выливают в горячем состоянии в вагон-холодильник 15, откуда он ссыпается в бункер 20 и поступает на фасовку.

Синтез эмульсионным способом может быть осуществлен по схеме, представленной на рис. 85.

Вначале в реакторе 9 готовят «водную фазу» добавлением к воде, выполняющей роль дисперсионной среды, раствора эмульгаторов карбоксиметилцеллюлозы (5%-ного) и поливинилового спирта (10%-ного). Затем при 70–75°C загружают при перемешивании п-третбутилфенол, после чего постепенно повышают температуру до 95–96°C и выдерживают смесь до получения однородной эмульсии. К эмульсии добавляют при этой же температуре вначале раствор щелочи, а затем – формалин. Конденсацию ведут при 95–96°C до получения олигомера с температурой размягчения 40–45°C ( $\approx 3\text{--}4$  ч). По окончании поликонденсации добавляют серную кислоту (до расслоения реакционной массы на два слоя), после чего содержимое реактора охлаждают и дают ему отстояться. Затем маточник (верхний слой) отделяют сифонированием, а олигомер в виде мелких гранул промывают водой до отсутствия ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и подают на ленточный вакуум-фильтр 11 для отжима.

Отжатый олигомер сушат в сушилке «кипящего слоя» 13, куда он поступает по наклонному шнеку 12. Высушенный олигомер ссыпается в бункер 16 и направляется на фасовку.

Технологическая схема производства бутанолизированного фенолоформальдегидного олигомера, модифицированного маслом, приведена на рис. 86.

Синтез низкомолекулярного резолы проводят в реакторе 9, куда подается смесь формалина и аммиака из аппарата 15 и расплавленный фенол из обогреваемого весового мерника 3.

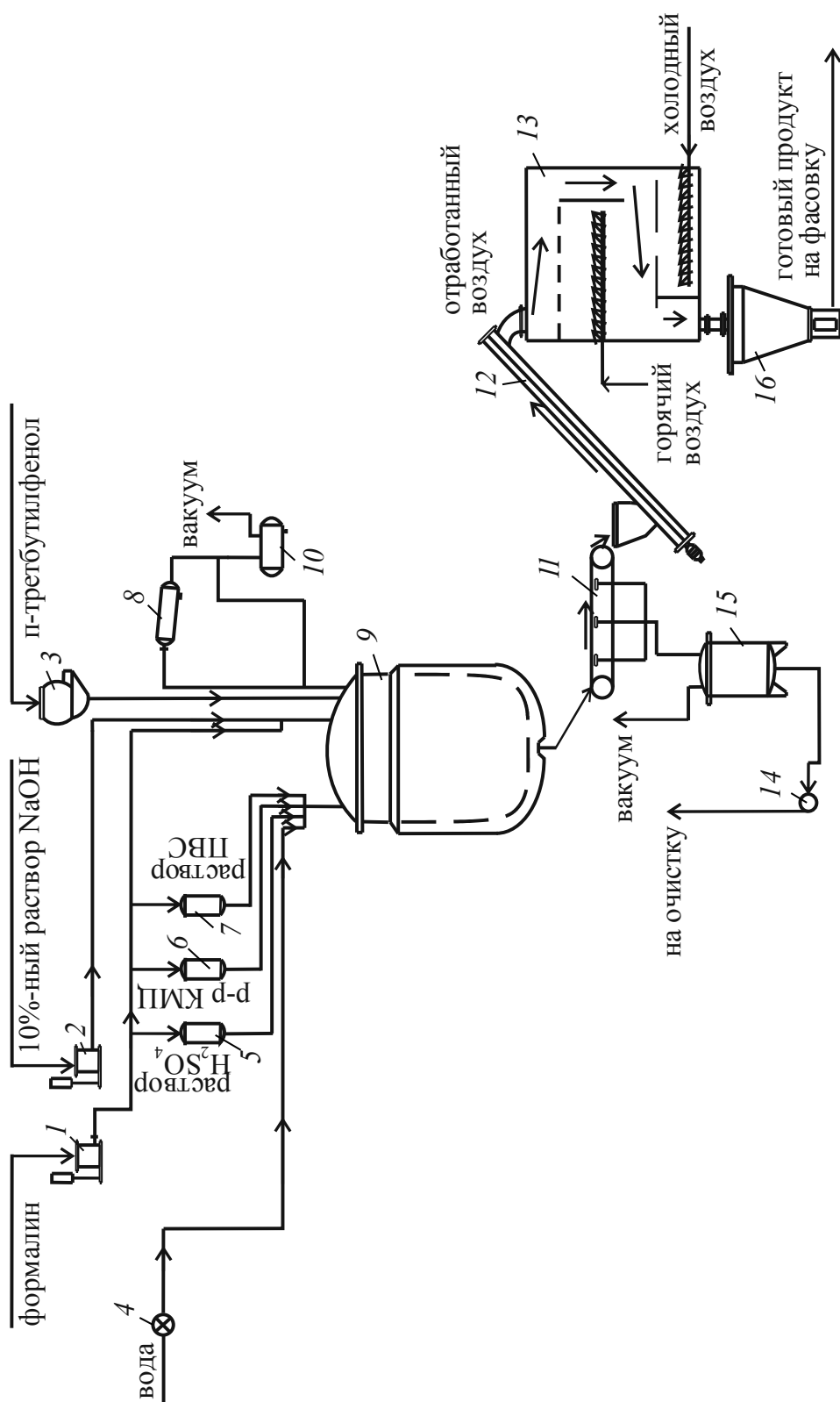


Рис. 85. Технологическая схема производства п-третбутилфенолформальдегидного олигомера в эмульсии:  
 1, 2 – весовые мерники; 3 – автоматические порционные весы; 4 – жидкостный счетчик; 5–7 – объемные мерники;  
 8 – конденсатор; 9 – реактор; 10 – приемник; 11 – ленточный вакуум-фильтр; 12 – наклонный шнек;  
 13 – сушилка «кипящего слоя»; 14 – центробежный насос; 15 – приемник фильтра; 16 – приемный бункер

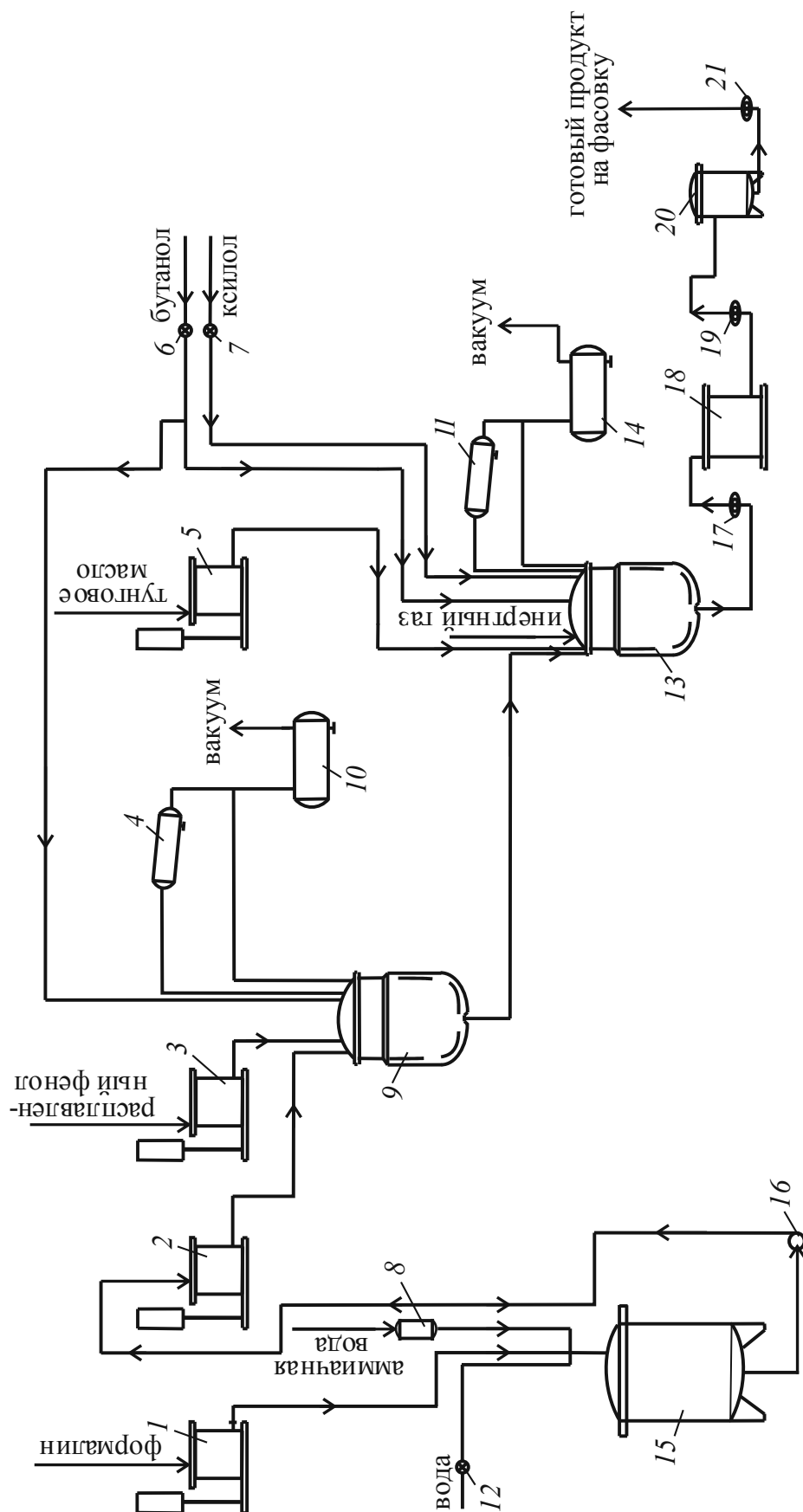


Рис. 86. Технологическая схема производства

бутанолизированного фенолформальдегидного олигомера, модифицированного маслом:

1, 2, 3, 5 – весовые мерники; 4, 11 – конденсаторы; 6, 7, 12 – жидкостные счетчики; 8 – объемный мерник;

9, 13 – реакторы; 10, 14 – приемники; 15 – аппарат для приготовления смеси формалина и аммиака;

16 – центробежный насос; 17, 19, 21 – шестеренчатые насосы; 18 – промежуточная емкость; 20 – тарельчатый фильтр

Продукт растворяют в бутаноле и передают в реактор 13, в котором проводят одновременно бутанолизацию метилольных производных, дальнейшую поликонденсацию и модификацию маслом.

Образующуюся воду отгоняют в виде водно-бутанольного дистиллята в приемник 14; при этом периодически производят подпитку реакционной массы бутанолом. В том же аппарате 13 полученный модифицированный олигомер растворяют в ксилоле и раствор олигомера очищают фильтрацией на тарельчатом фильтре 20.

Технологический процесс производства модифицированного тунговым и подсолнечным маслами фенолоформальдегидного олигомера с использованием маслорастворимого олигомера на п-третбутилфеноле и фенольно-канифольного аддукта проводится по схеме, представленной на рис. 87.

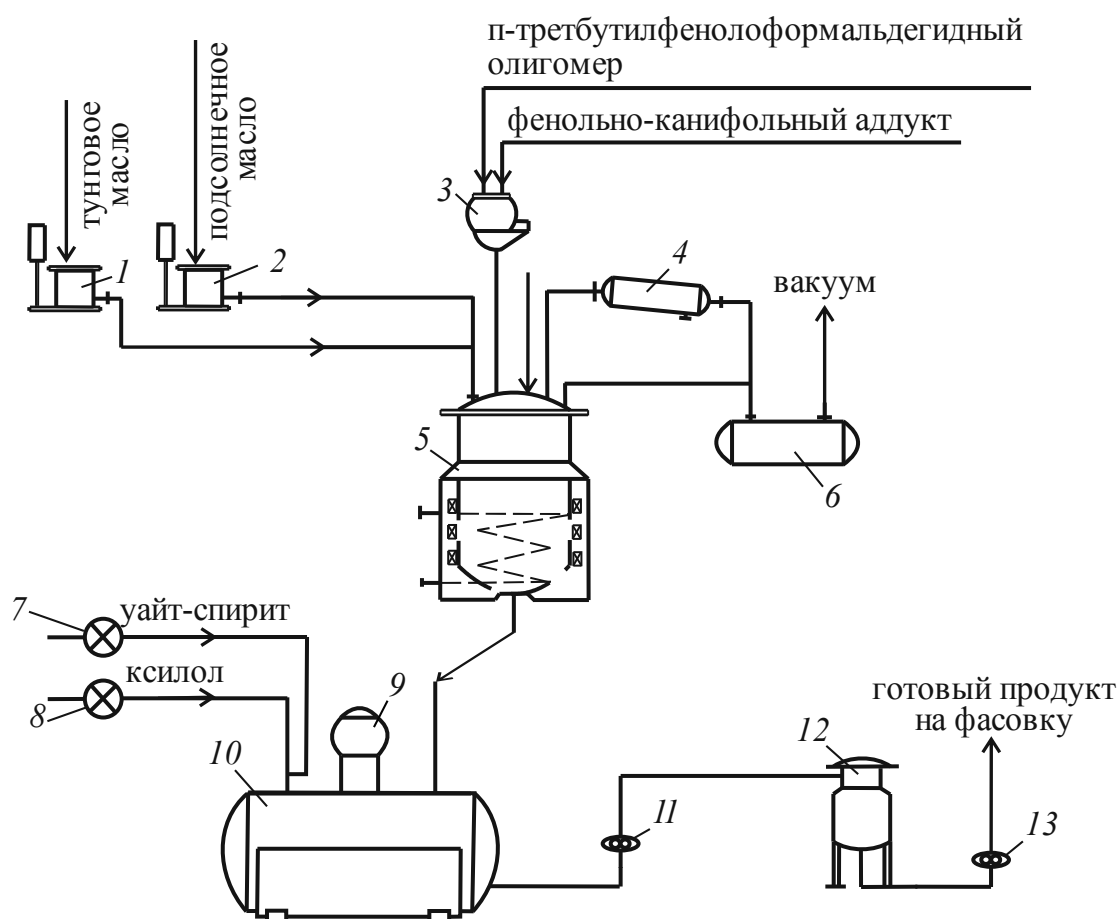


Рис. 87. Технологическая схема производства модифицированного маслами фенолоформальдегидного олигомера на основе фенольно-канифольного аддукта и п-третбутилфенолоформальдегидного олигомера:

1, 2 – весовые мерники; 3 – автоматические порционные весы; 4, 9 – конденсаторы; 5 – реактор; 6 – приемник; 7, 8 – жидкостные счетчики; 10 – горизонтальный смеситель; 11, 13 – шестеренчатые насосы; 12 – тарельчатый фильтр

В реакторе с индукционным обогревом 5 растворяют в масле предварительно полученные исходные фенолоформальдегидные олигомеры и затем проводят процесс модификации при температуре порядка  $180^{\circ}\text{C}$ . Образующуюся при реакции воду отгоняют в приемник 6. Полученный модифицированный маслом олигомер растворяют в ксилоле в смесителе 10 и очищают фильтрацией на тарельчатом фильтре 12.

Технологическая схема производства водоразбавляемого фенолоформальдегидного олигомера приведена на рис. 88.

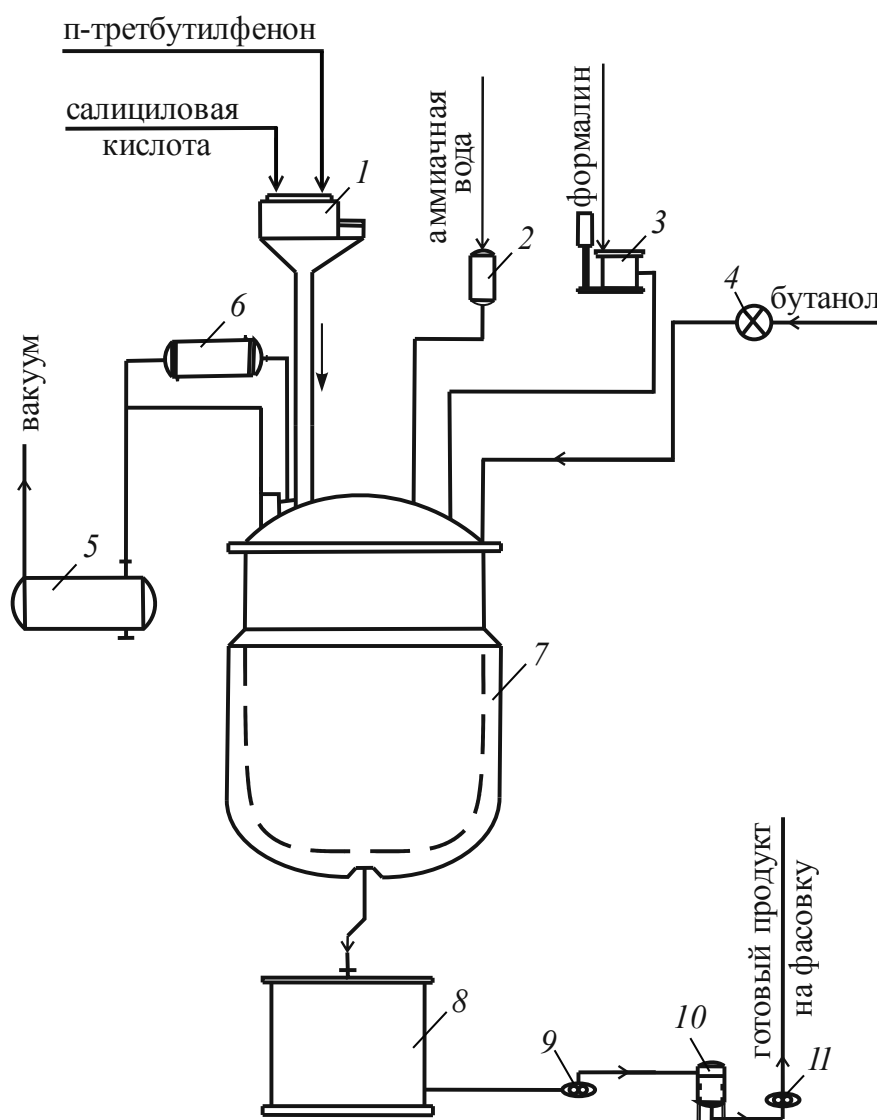


Рис. 88. Технологическая схема производства водоразбавляемого фенолоформальдегидного олигомера:

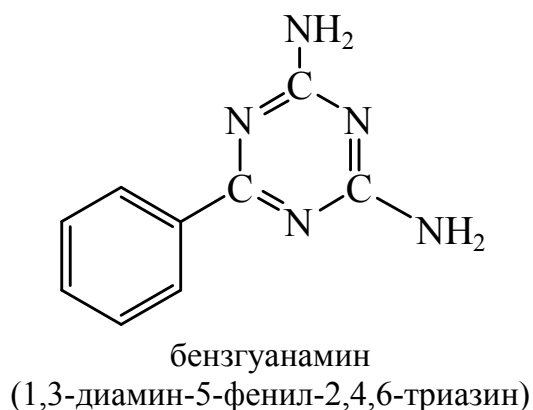
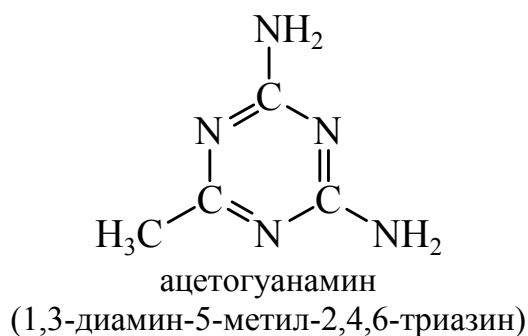
- 1 – автоматические порционные весы; 2 – объемный мерник; 3 – весовой мерник;  
4 – жидкостный счетчик; 5 – приемник; 6 – конденсатор; 7 – реактор;  
8 – промежуточная емкость; 9, 11 – шестеренчатые насосы; 10 – тарельчатый фильтр

В реактор 7 загружают все исходные компоненты и проводят процесс конденсации при 90°C. В этом же аппарате по окончании синтеза осушивают олигомер под вакуумом, отгоняя воду в приемник 5, а затем – термообработку олигомера для повышения степени поликонденсации при температуре 105–110°C. Полученный олигомер с температурой размягчения 75°C растворяют в бутаноле и нейтрализуют водным раствором аммиака до pH = 7,0–7,5. Раствор очищают фильтрацией. Разбавление его водой до нужной вязкости осуществляется у потребителя.

### 9.3. Аминоальдегидные пленкообразователи

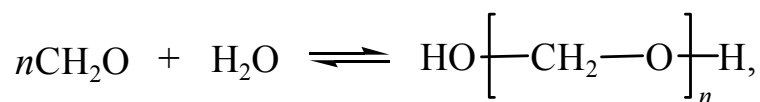
Аминоальдегидные пленкообразователи включают в себя карбамидо- и меламинаформальдегидные олигомеры. Это продукты конденсации соответственно карбамида и меламина с формальдегидом. Они широко применяются в лакокрасочной промышленности как составная часть многих ЛКМ.

**Исходное сырье.** Исходным сырьем являются карбамид и меламина. Реже используются производные меламина – его аналоги, в которых одна аминогруппа замещена на ароматический или алифатический радикал:



Олигомеры, полученные с использованием этих замещенных меламинов, называют гуанаминоформальдегидными олигомерами.

Формальдегид применяется в виде формалина и иногда параформа:



где  $n$  – от 12 до 100.



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

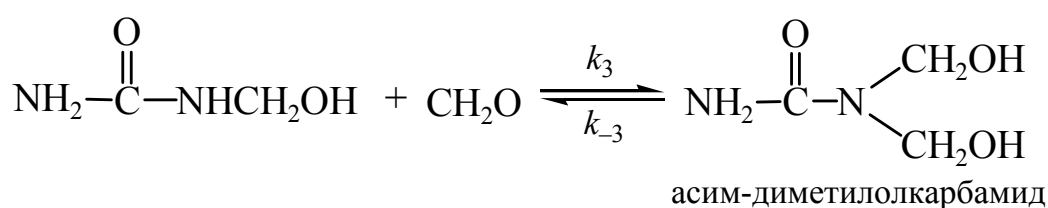
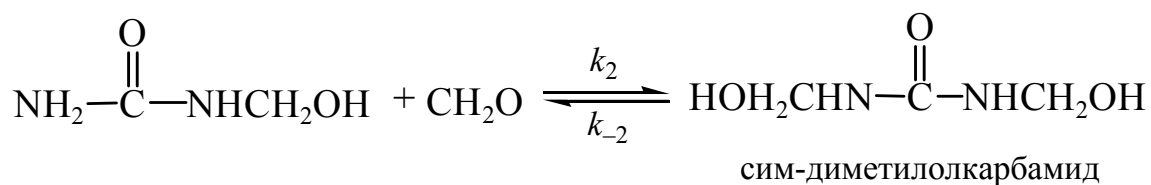
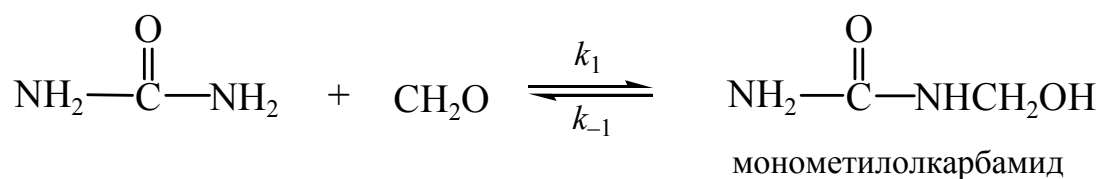
В зависимости от растворимости карбамидо- и меламиноформальдегидные олигомеры делят на следующие группы: водорастворимые, органорастворимые и водоразбавляемые. К водорастворимым относятся, как правило, немодифицированные олигомеры. Модифицированные олигомеры могут быть органорастворимыми или водоразбавляемыми в зависимости от характера спирта-модификатора.

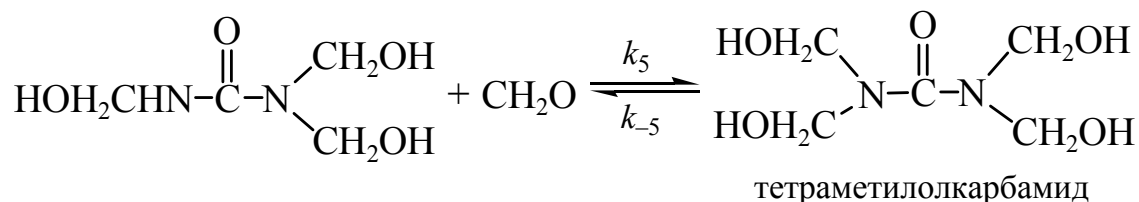
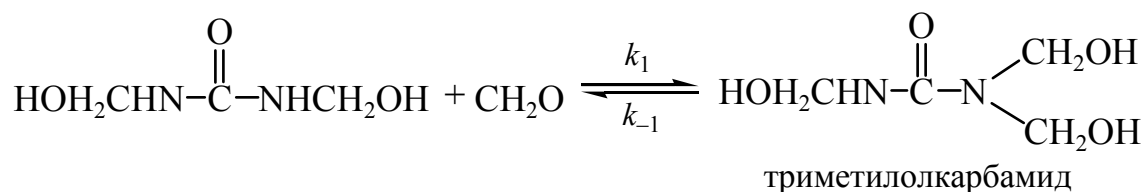
### 9.3.1. Основные закономерности синтеза карбамидоформальдегидных олигомеров

Поликонденсация карбамида с формальдегидом проходит в несколько стадий: присоединение формальдегида к карбамиду (гидроксиметилирование) 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:



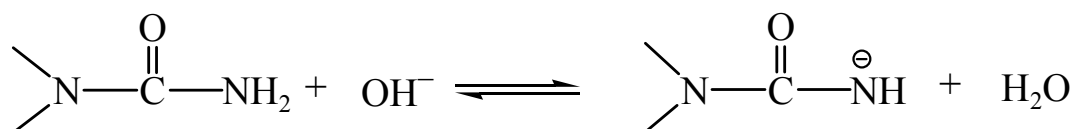


При 40°C (pH = 7) константы равновесия, л/моль:

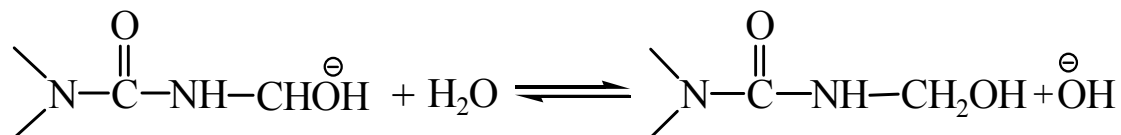
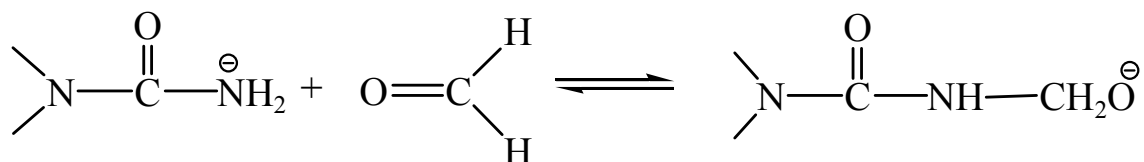
$$k_1 = 1 \cdot 10^{-3}; \quad k_2 = 2,5 \cdot 10^2; \quad k_3 = 0,2 \cdot 10^2; \quad k_4 = 0,2 \cdot 10^2; \quad k_5 = 2 \cdot 10^2; \\ k_6 \ll k_4.$$

Как видно, все эти реакции (кроме образования монометилолкарбамида) являются практически обратимыми. Из-за низкой величины константы равновесия  $k_6$  вероятность образования тетраметилолкарбамида невелика.

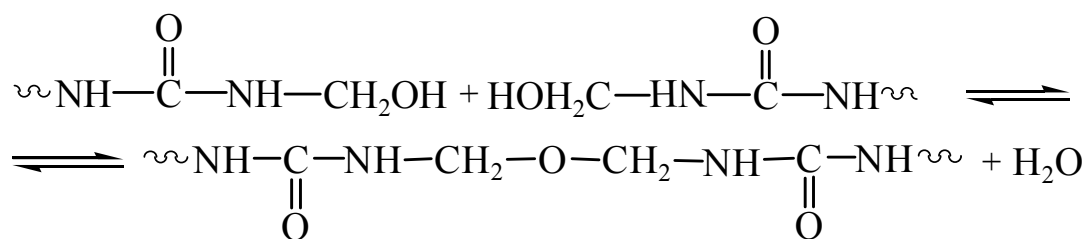
Основной катализ взаимодействия карбамида с формальдегидом особенно эффективен при pH > 8. Он сводится к активированию низкомолекулярного агента (карбамида) за счет отрыва протона от атома азота с образованием соответствующего аниона:



который затем легко реагирует с формальдегидом:

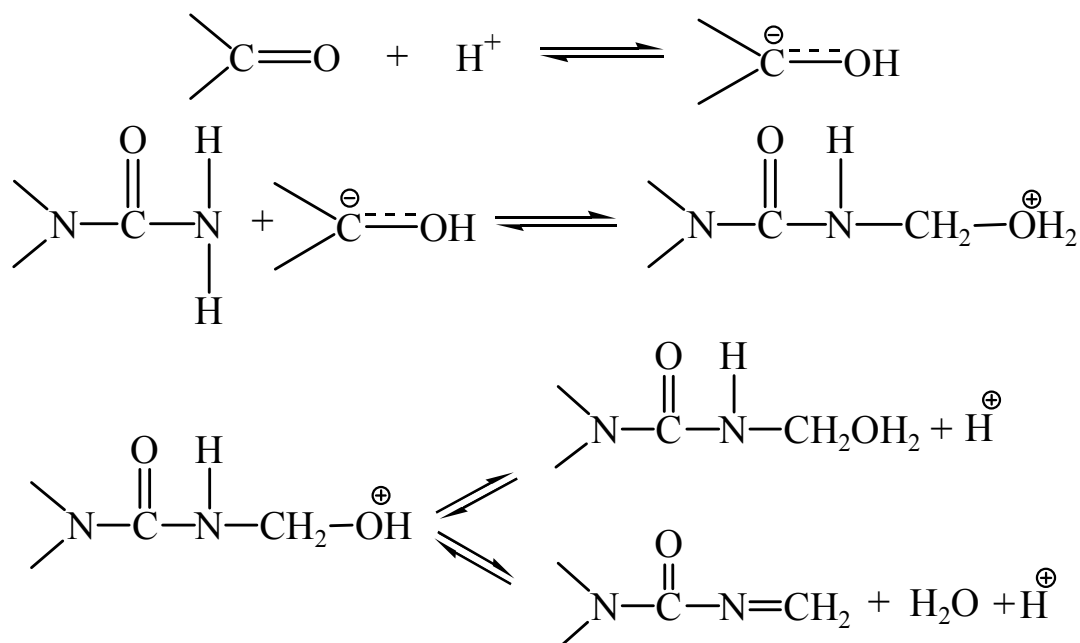


Метилольные производные карбамида при pH ≥ 7 относительно устойчивы вплоть до температуры порядка 60°C. При более высокой температуре они конденсируются с образованием диметиленэфирной связи:



Эта реакция не подвержена основному катализу.

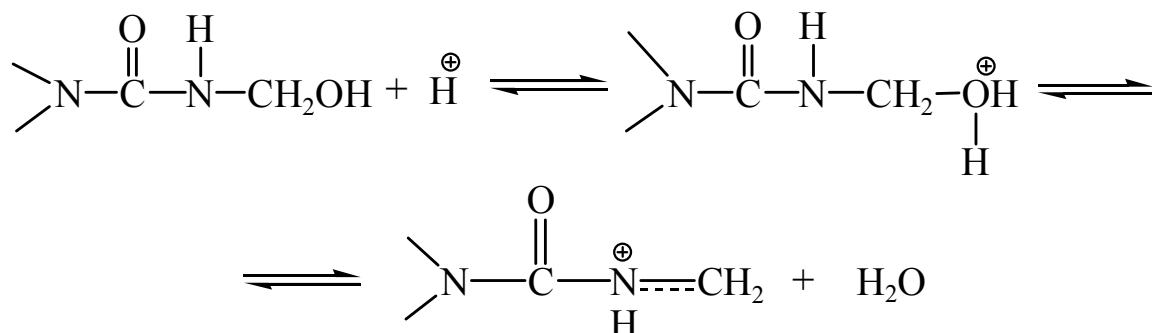
Принципиально возможен кислотный катализ реакции карбамида с формальдегидом. Карбамид реагирует с протонированной молекулой формальдегида. При этом могут образоваться не только метилольные производные карбамида, но и метиленкарбамид:



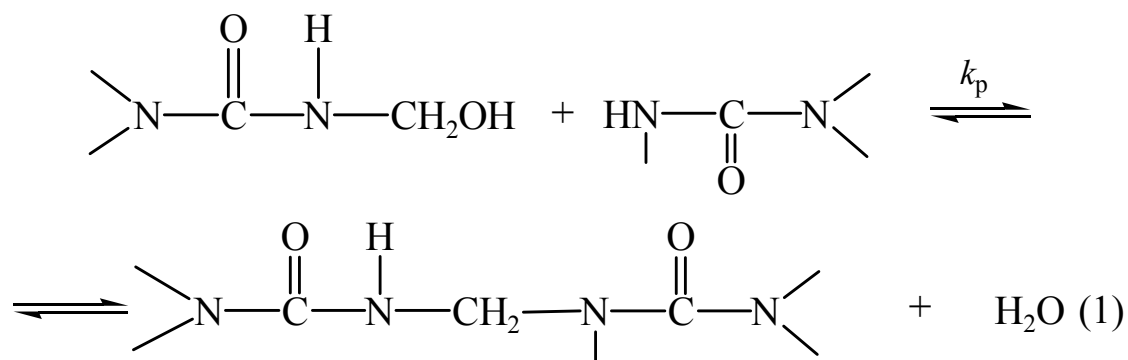
Метиленкарбамид – побочный продукт, не участвующий в образовании олигомера, содержание его в составе продуктов реакции определяется величиной рН и типом растворителя. В безводных средах и при низких величинах рН метиленкарбамид – основной продукт реакции. При проведении реакции в водной среде и при более высоких значениях рН (рН = 4) доля метиленкарбамида снижается, но все же остается довольно высокой. В водной среде возможен гидролиз метиленкарбамида, но степень его незначительна из-за плохой растворимости в воде.

В то же время образующиеся метилольные производные в кислой среде являются соединениями неустойчивыми и легко конденсируются. Конденсация метилольных производных подвержена кислотному катализу, и скорость ее резко возрастает при снижении рН от 7 до 2.

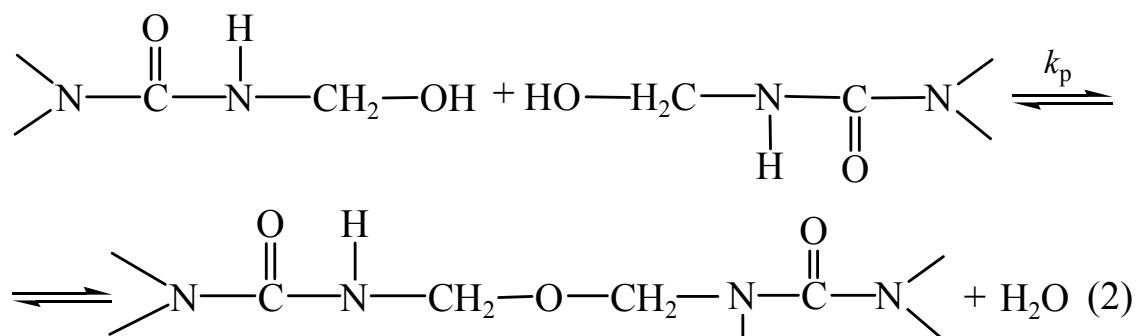
Сущность кислотного катализа сводится к протонированию метилольной группы и образованию катиона с делокализованным положительным зарядом, способного легко реагировать с амино-, имино- и метилольными группами:



Реакция с амино- и иминогруппами карбамида приводит к образованию продуктов с метиленовыми мостиками (1):



А реакция с метилольными группами – к образованию продуктов с метиленэфирными мостиками (2):



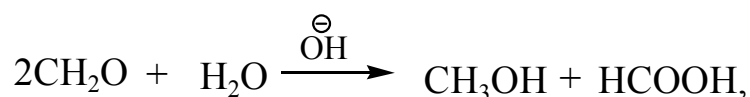
При  $\text{pH} < 4$  преобладает реакция (1), приводящая к возникновению метиленовых связей, а при  $4 < \text{pH} < 7$  образуются как метиленовые, так и диметиленэфирные связи (1, 2).

Рассмотренные закономерности реакции карбамида с формальдегидом лежат в основе технологии процессов получения карбамидоформальдегидных олигомеров.

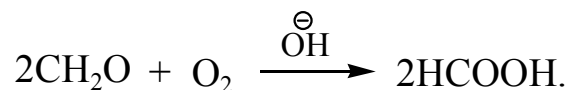
Синтез олигомеров проводят в две стадии.

На первой стадии получают метилольные производные карбамида. Исходные вещества – формальдегид и карбамид – берут в мольном соотношении 2,5 / 1,0, при котором карбамид полностью вступает в реакцию, причем основными продуктами гидроксиметилирования являются три- и диметилolkарбамиды. Формальдегид обычно используют в виде водного раствора – формалина. Реакцию ведут в нейтральной или слабощелочной среде.

При проведении процесса необходимо тщательно следить за величиной pH, поскольку может произойти довольно быстрое его снижение до 6 за счет протекания побочных реакций с участием формальдегида, особенно легко происходящих в щелочной среде: реакция Канниццаро



а также окисление формальдегида кислородом воздуха:



В средах, близких к нейтральным, доля таких реакций сводится к минимуму. Поэтому pH обычно поддерживают на уровне 7,0–7,5 добавлением аммиака или триэтанолamina. Гидроксиметилирование карбамида проводят при температуре до 60°C, при которой 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.

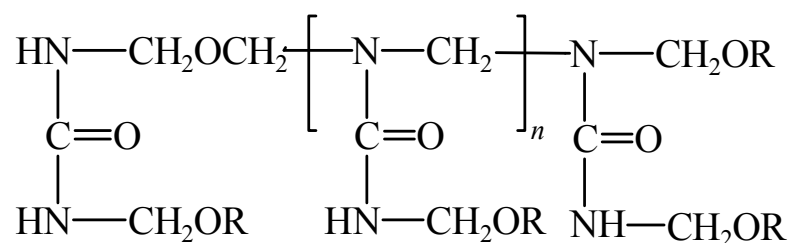
Вторую стадию процесса – конденсацию метилольных производных – проводят при pH < 7 (кислотный катализ, эффективный при этой реакции). Поскольку при низких значениях pH конденсация протекает слишком быстро даже при комнатной температуре и трудно поддается контролю, чаще всего ее выполняют при pH 4,5–6,0 и умеренных температурах (70–90°C). Подкисление реакционной массы, учитывая относительно высокую величину pH, проводят слабыми карбоновыми кислотами – щавелевой, муравьиной и др.

Равновесный характер реакций конденсации метилольных производных обуславливает необходимость достаточно полного

удаления воды из реакционной системы. Удаление воды осуществляется отгонкой, причем эту операцию нельзя считать только осушкой, поскольку при ее проведении происходит дальнейшее углубление процесса поликонденсации олигомера за счет сдвига равновесия реакций (1) и (2) в правую сторону.

### 9.3.2. Структура и свойства карбамидоформальдегидных олигомеров

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



где R = H или алкил;  $n = 5-8$ .

Немодифицированные карбамидоформальдегидные олигомеры растворяются в воде (наличие гидрофильных метилольных групп; невысокая молекулярная масса олигомеров).

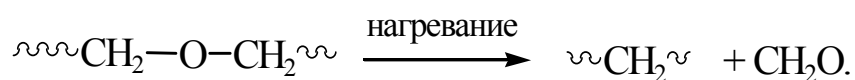
Свойства модифицированных олигомеров определяются главным образом природой спирта-модификатора. При использовании в качестве модификатора метанола, этанола и этилцеллозольва получают олигомеры, хорошо растворимые в воде и спиртах, но нерастворимые в углеводородах. При увеличении длины алкильного радикала спирта-модификатора растворимость олигомеров в воде ухудшается, но улучшается растворимость в углеводородах. Олигомеры, модифицированные н-бутанолом, хорошо растворяются в углеводородах, но не смешиваются с водой. Спирты с большой длиной радикала обычно для модификации карбамидоформальдегидных смол не применяются, поскольку этерификация этими спиртами затруднительна ввиду их плохой растворимости в реакционной смеси.

Различие в растворимости отдельных видов карбамидоформальдегидных олигомеров позволяет использовать их для получения как органо-, так и водорастворимых (водоразбавляемых) ЛКМ.

Карбамидоформальдегидные олигомеры являются термореактивными. *Отверждение* – это дальнейший этап поликонденсации,

протекающий с образованием нерастворимого и неплавкого полимера с пространственной структурой. Процесс отверждения ускоряется катализаторами кислого характера. Так, в присутствии HCl отверждение возможно при комнатной температуре.

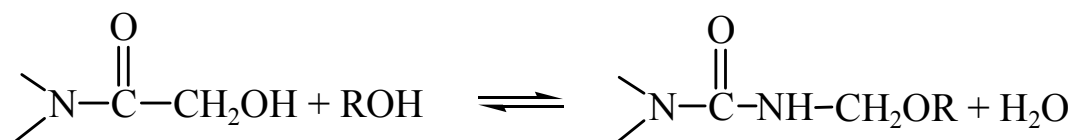
При нагревании в отсутствие катализатора процесс отверждения достаточно быстро (в течение 1 ч) проходит при температуре 120°C. Одновременно с дальнейшей конденсацией метилольных групп протекает и процесс деструкции диметиленэфирных мостиков с выделением свободного формальдегида:



В отверждении при нагревании также принимают участие и этерифицированные метилольные группы. Однако такая реакция протекает значительно медленнее реакции с участием неэтерифицированных метилольных групп. Поэтому степень этерификации олигомера оказывает большое влияние на его склонность к отверждению. Олигомеры с низкой степенью этерификации отверждаются быстрее и в более мягких условиях, чем с высокой степенью этерификации. При прочих равных условиях олигомеры, этерифицированные низшими спиртами, отверждаются легче, чем олигомеры, модифицированные бутанолом.

### 9.3.3. Модифицированные карбаминоформальдегиды

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



Реакция идет как в кислой, так и в щелочной среде. Но практическое значение имеет проведение ее в кислой среде. Механизм этой реакции аналогичен механизму конденсации метилолкарбамида с образованием диметиленэфирных связей (2).

При синтезе модифицированных карбаминоформальдегидных олигомеров на первой стадии получают метилольные производные в нейтральной или слабощелочной среде. Полученные метилольные производные этерифицируют спиртами при  $\text{pH} < 7$  ( $\text{pH} = 4,5\text{--}5,5$ ,

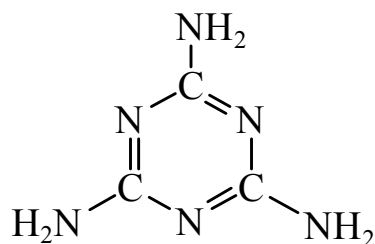
температура 90°C). Для подкисления реакционной массы используют муравьиную, щавелевую кислоты, фталевый ангидрид. Спирты берут в избытке, обеспечивающем необходимую степень этерификации олигомера. Сразу после подкисления происходит быстрая этерификация метилольных групп вплоть до приближения к состоянию равновесия. Далее преобладает реакция поликонденсации, которую чаще всего проводят с отгонкой воды. Скорость обезвоживания оказывает большое влияние на соотношение скоростей этерификации и поликонденсации, а следовательно, и на свойства олигомера.

В реакции поликонденсации участвуют свободные неэтерифицированные метилольные группы. Этерифицированные группы менее реакционноспособны и в условиях синтеза олигомера обычно не принимают участия в реакциях роста.

#### 9.3.4. Основные закономерности синтеза меламинаформальдегидных олигомеров

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

Гидроксиметилирование меламина происходит по аминогруппам. Меламин – амид циануровой кислоты (1,3,5-триамино-2,4,6-триазин):



$T_{пл} = 351^{\circ}\text{C}$ .

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

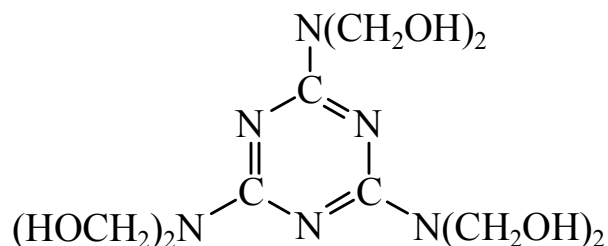
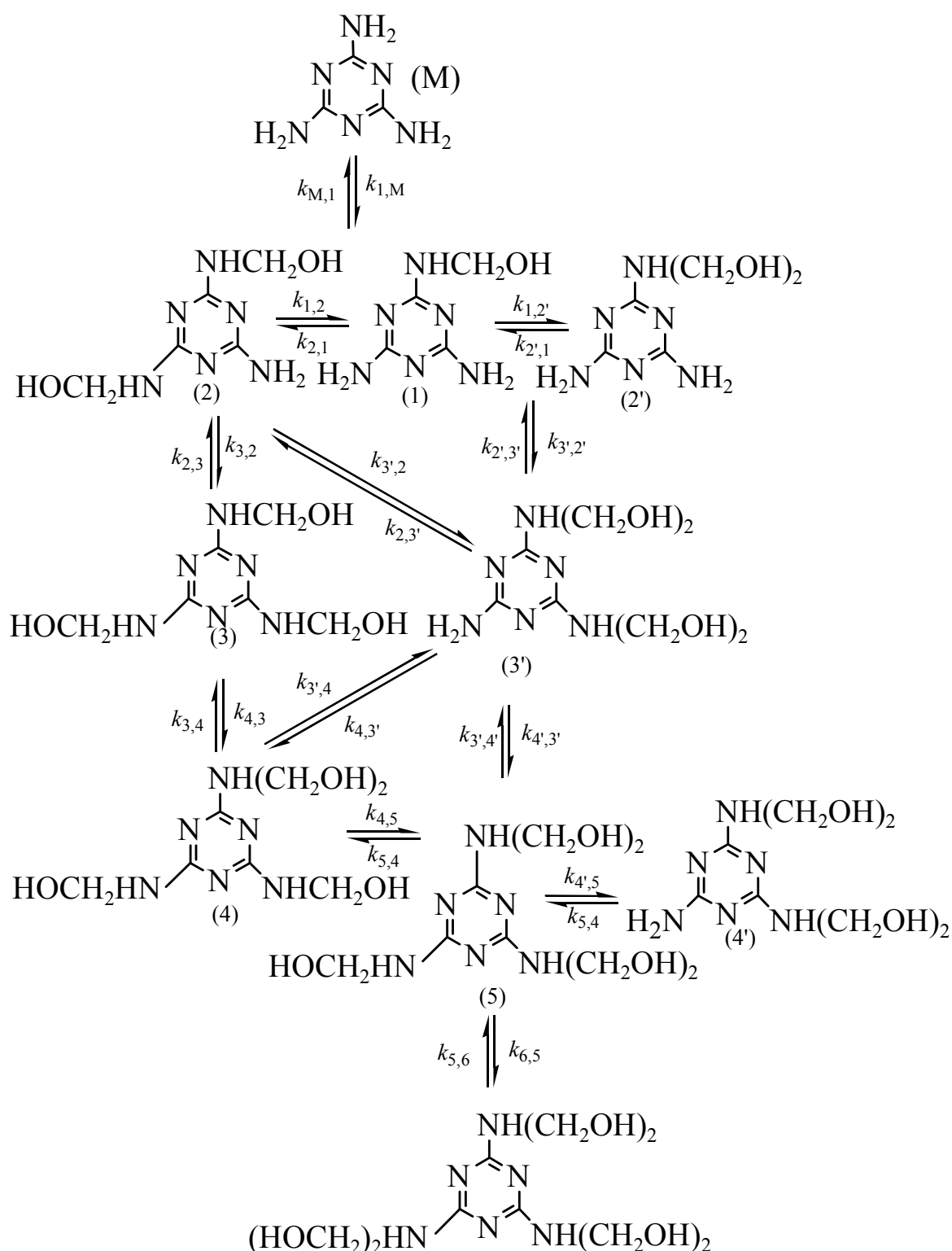




Схема последовательно-параллельных реакций гидроксиметилирования меламина включает образование продуктов с различной степенью замещения. Все реакции в схеме равновесные и протекают с небольшим экзотермическим эффектом ( $-\Delta H = 13$  кДж/моль формальдегида):



Константы равновесия реакций гидроксиметилирования меламина ( $t = 48^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 9$ ):

$$\begin{array}{llll} k_{\text{M},1} = 26,5 & k_{2,3} = 4,4 & k_{3,4} = 2,9 & k_{4,5} = 1,3 \\ k_{1,2} = 12,0 & k_{2,3'} = 1,8 & k_{3',4'} = 0,47 & k_{4',5} = 21,0 \\ k_{1,2'} = 0,85 & k_{2',3'} = 24,5 & k_{3',4} = 7,2 & k_{5,6} = 0,6 \end{array}$$

Уменьшение констант равновесия в ряду  $k_{\text{M},1}$ ;  $k_{1,2}$ ;  $k_{2,3}$ ;  $k_{4,5}$ ;  $k_{5,6}$  (соответственно 26,5; 12,0; 4,4; 2,9; 1,3 и 0,6) свидетельствует о затруднении гидроксиметилирования с увеличением степени замещения.

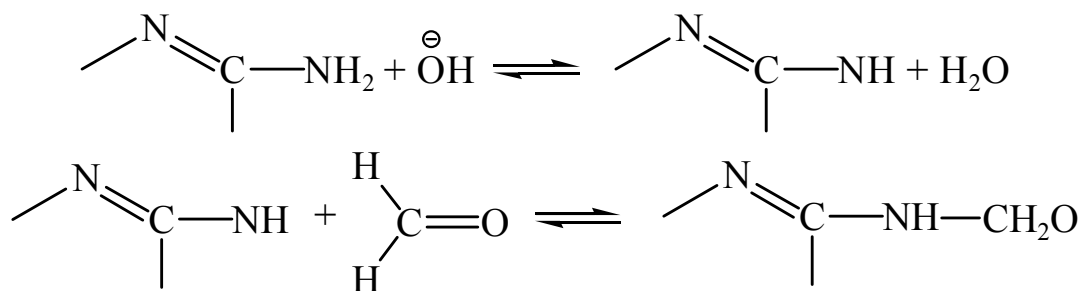
В результате гидроксиметилирования обычно образуется смесь продуктов с различным числом метилольных групп в молекуле. Состав смеси в значительной степени зависит от исходного соотношения формальдегида и меламина в реакционной системе.

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. Гексаметилолмеламина обнаруживается в составе продуктов лишь при соотношении формальдегид / меламина  $> 10$ , но доля его остается невысокой; даже при увеличении этого соотношения до 30 гексаметилолмеламина образуется лишь около 12%.

Причиной значительного содержания в составе продуктов производных с невысокой степенью метилирования являются низкие значения констант равновесия реакций гидроксиметилирования. Поэтому для получения продуктов с достаточно большим числом метилольных групп в молекуле необходим значительный избыток формальдегида. За счет такого избытка удается получать продукты реакции, не содержащие непрореагировавший меламина. Меламина полностью вступает в реакцию лишь при соотношении формальдегид / меламина  $\geq 7$ .

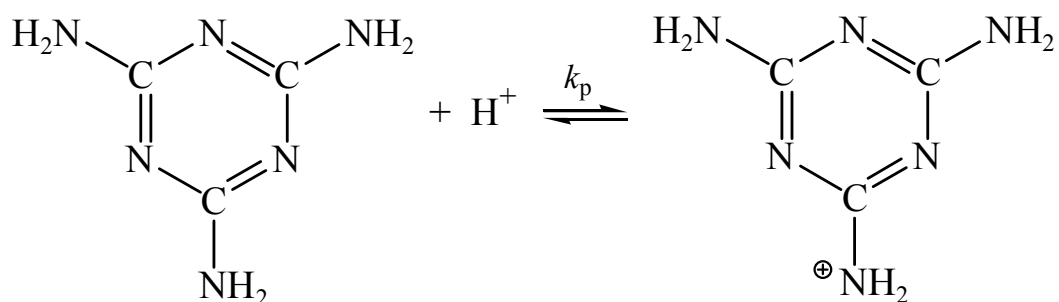
Гидроксиметилирование меламина с заметной скоростью протекает даже в отсутствие катализатора при температурах  $35\text{--}50^\circ\text{C}$ . Реакция подвержена катализу кислотами и основаниями.

Основной катализ сводится к повышению нуклеофильности меламина за счет отрыва протона от одной из  $\text{NH}_2$ -групп:



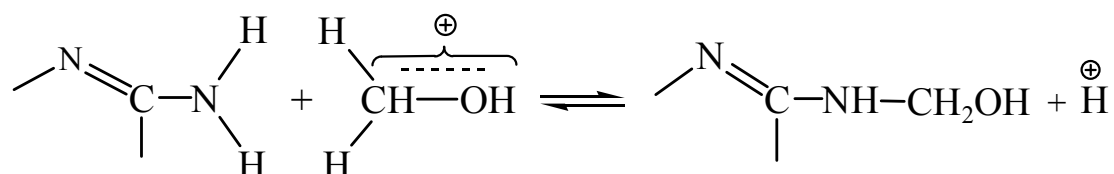
Трудность отрыва протона от такого сильного основания, каким является меламина, обуславливает эффективность основного катализа лишь при высоких значениях pH ( $\geq 9$ ).

Специфика меламина как сильного одноосновного основания особенно проявляется при кислотном катализе. В присутствии кислоты меламина практически полностью превращается в одноосновную сопряженную кислоту:



Константа равновесия этой реакции  $k_p \approx 10^5$ . Поэтому добавление кислоты в количестве до 1 моль на 1 моль меламина (pH в области  $\geq 2$ ) не только не приводит к увеличению скорости реакции, а наоборот, замедляет ее из-за низкой активности протонированной формы меламина.

Поэтому кислотный катализ эффективен лишь при условии, что соотношение кислота / меламина  $> 1$  (pH  $< 2$ ). В этом случае возможно активирование формальдегида по механизму кислотного катализа с последующим взаимодействием с меламином:



Поэтому скорость реакции гидроксиметилирования при pH  $< 2$  резко возрастает.

При конденсации метилольных производных меламина происходит образование олигомерных продуктов за счет следующих реакций:

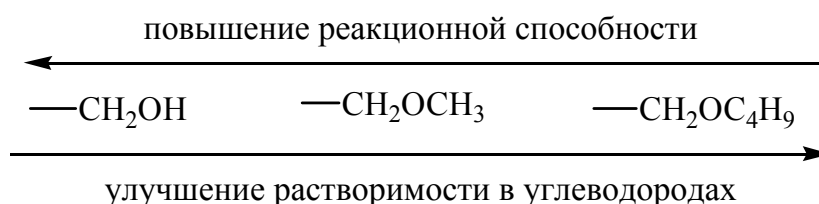


Поэтому конденсация метилольных производных в кислой среде может идти за счет взаимодействия нейтральных молекул, сопряженных кислот, а также сопряженных кислот с нейтральными молекулами с образованием метиленовых связей.

### 9.3.5 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.

Бутанолизированные аминформальдегиды выпускаются в виде 50–60%-ных растворов (лаков) в смесях ароматических растворителей со спиртами или этилцеллозольвом. Низкорекционноспособные олигомеры отверждаются в алкидных композициях при 120°C и выше, а высокорекционноспособные (малобутанолизированные) – при 80°C. В качестве катализатора процесса отверждения обычно применяют п-толуолсульфокислоту. При одинаковой степени этерификации с ростом длины алкильного радикала спирта улучшается растворимость в углеводородах, но понижается реакционная способность алкоксильной группы, что ухудшает способность аминформальдегида к отверждению:



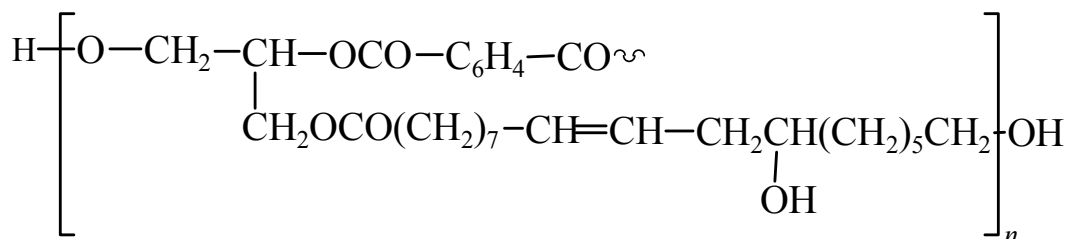
В зависимости от содержания бутоксильных групп различают аминформальдегиды:

- 1) высокорекционные (К-411-02, К-423-02);
- 2) средней активности (К-421-02КБ);
- 3) низкорекционные (К-421-02).

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.

Для модификации аминформальдегидных пленкообразователей используют резиловые смолы – это невысыхающие алкиды на основе касторового масла. Их получают в одну стадию при 200°C

из касторового масла, глицерина и фталевого ангидрида. Но можно получить резилы и без глицерина. В этом случае в реакции этерификации будет участвовать гидроксильная группа ацильного остатка рицинолевой кислоты. Общая формула резиллов



здесь  $n = 2-3$ .

Невысыхающие алкиды на основе касторового масла используются в качестве пластификаторов хлорсодержащих пленкообразователей, нитрата целлюлозы, мочевиноальдегидов и др.

Лакокрасочные составы на основе модифицированных мочевиноформальдегидных пленкообразователей обеспечивают получение свето- и атмосферостойких, глянцевых, твердых покрытий с хорошей адгезией к металлам, которые отверждаются в зависимости от реакционной способности исходных продуктов либо при нагревании выше  $100^\circ\text{C}$  (обычно  $140-160^\circ\text{C}$ ), либо без повышения температуры в присутствии кислот ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , щавелевой,  $\text{HCl}$  и др.). Эмали белого цвета на основе мочевиноформальдегидных пленкообразователей сохраняют высокую белизну при «горячем» отверждении и широко применяются для атмосферостойких покрытий. Лаки кислотного отверждения образуют покрытия с худшими свойствами и используются главным образом для лакирования древесины.

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

Наиболее часто мочевино- и меламиноформальдегидные олигомеры используют в комбинации с алкидами. На такой основе готовят эмали для окраски автомобилей, велосипедов, приборов, холодильников и пр. При этом предпочтение отдается более светлым алкидам, синтезируемым жирно-кислотным методом. Комбинируют их также с акриловыми и некоторыми другими пленкообразователями.

9.3.6. Технология получения аминформальдегидных олигомеров  
Бутанолизированные мочевиноформальдегиды получают по технологической схеме, включающей следующие стадии:

- 1) взаимодействие мочевины с формальдегидом в нейтральной или слабощелочной среде с образованием метилольных производных;
- 2) отгонка под вакуумом воды (сушка олигомера);
- 3) этерификация олигомера бутиловым спиртом.

Аппаратурно-технологическая схема производства карбамидо- и меламинаформальдегидных олигомеров периодическим способом приведена на рис. 89.

В реакторе 8, снабженном паровой рубашкой, растворяют карбамид (меламин) в предварительно нейтрализованном аммиачной водой формалине ( $\text{pH} = 7,0\text{--}7,5$ ). Меламин растворяют при температуре не ниже  $46\text{--}60^\circ\text{C}$  из-за его плохой растворимости. В процессе растворения карбамида (меламина) образуются соответствующие метилольные производные. Далее при  $50\text{--}60^\circ\text{C}$  под вакуумом ( $85\text{--}180$  кПа) в приемник 9 отгоняют примерно половину воды, введенной в реакционную массу с формалином. Вместе с водой удаляется и метанол (из формалина). Поэтому эту воду часто называют метанольной. Затем вакуум снимают и в реактор 8 при работающей мешалке загружают н-бутанол и фталевый ангидрид, доводя  $\text{pH}$  до  $4,5\text{--}6,0$ . При  $90^\circ\text{C}$  проводят бутанолизацию и частичную поликонденсацию. Далее реакционную смесь шестеренчатым насосом 13 перекачивают в реактор 10, в котором при постепенном повышении температуры от  $50$  до  $100^\circ\text{C}$  при вакууме  $85\text{--}100$  кПа проводят глубокую поликонденсацию с отгонкой воды азеотропным способом в разделительный сосуд 11, причем в случае необходимости подпитывают реакционную массу сухим бутанолом. После обезвоживания избыточный бутанол частично отгоняют в приемник 12 при  $90\text{--}94^\circ\text{C}$  и в вакууме  $53\text{--}73$  кПа.

Полученный продукт сливают в смеситель 15, в котором его разбавляют ксилолом или сольвентом до получения раствора с заданным содержанием основного вещества (чаще всего  $48\text{--}52\%$ ). Очистку раствора олигомера проводят на фильтре 18.

Водорастворимые аминформальдегиды получают аналогично, но частичную этерификацию метилольных производных этиловым спиртом или этилцеллозольвом и одновременно поликонденсацию проводят при  $\text{pH} = 5,4\text{--}5,6$  (катализатор – органическая кислота). Процесс поликонденсации прерывают охлаждением реактора на  $20\text{--}30^\circ\text{C}$  и добавлением азотистого основания (например, триэтаноламина) до  $\text{pH} = 7,2\text{--}7,0$ .

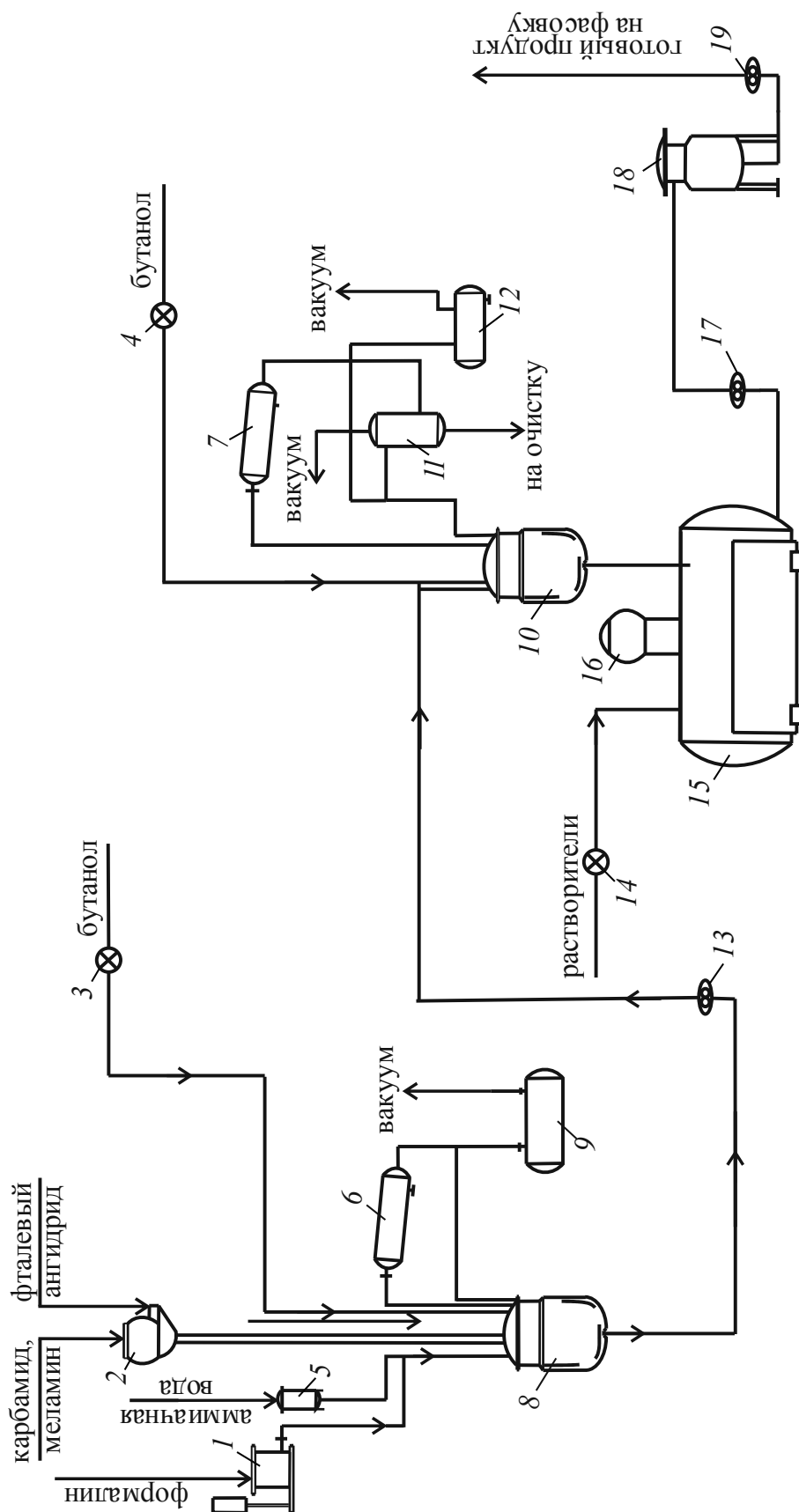


Рис. 89. Технологическая схема производства

меламино- и мочевиноформальдегидных олигомеров, модифицированных бутанолом:

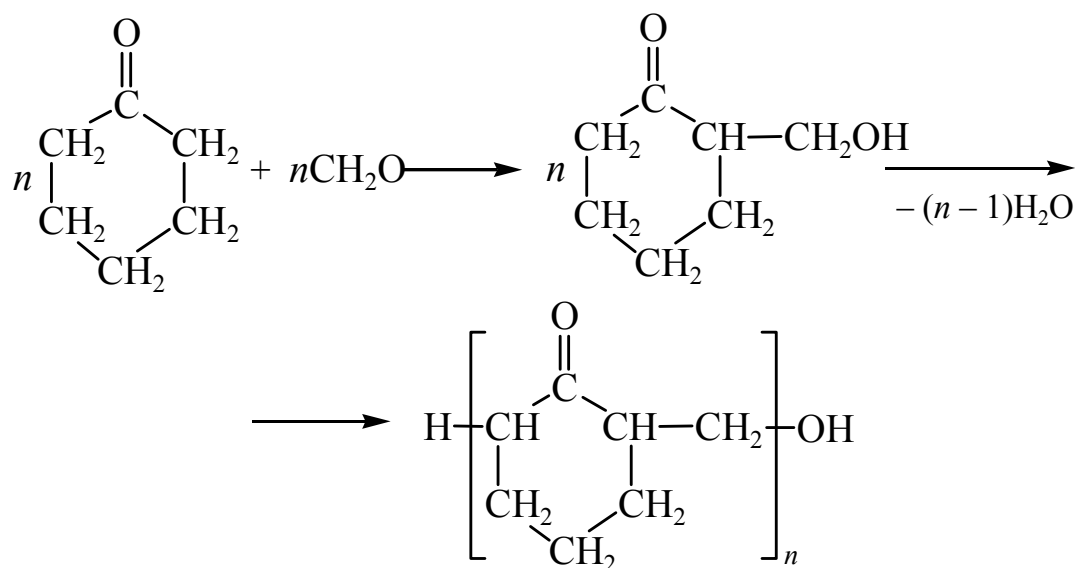
1 – весовой мерник; 2 – автоматические порционные весы; 3, 4, 14 – жидкостные счетчики; 5 – объемный мерник; 6, 7, 16 – конденсаторы; 8, 10 – реакторы; 9, 12 – вакуум-приемники; 11 – разделительный сосуд; 13, 17, 19 – шестеренчатые насосы; 15 – смеситель; 18 – тарельчатый фильтр



### 9.4. Циклогексаноновые и циклогексанонформальдегидные пленкообразователи

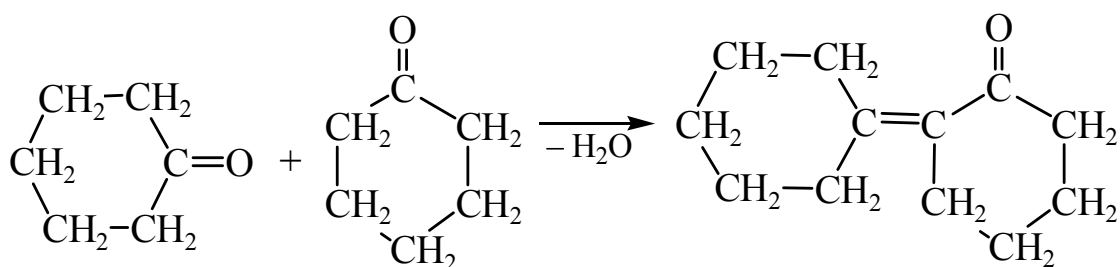
*Циклогексанон* – это кетон с активными водородными атомами в  $\alpha$ -положении. Благодаря этому он может конденсироваться с формальдегидом или гомоконденсироваться с образованием олигомеров – циклогексанонформальдегидов и полициклогексанонов.

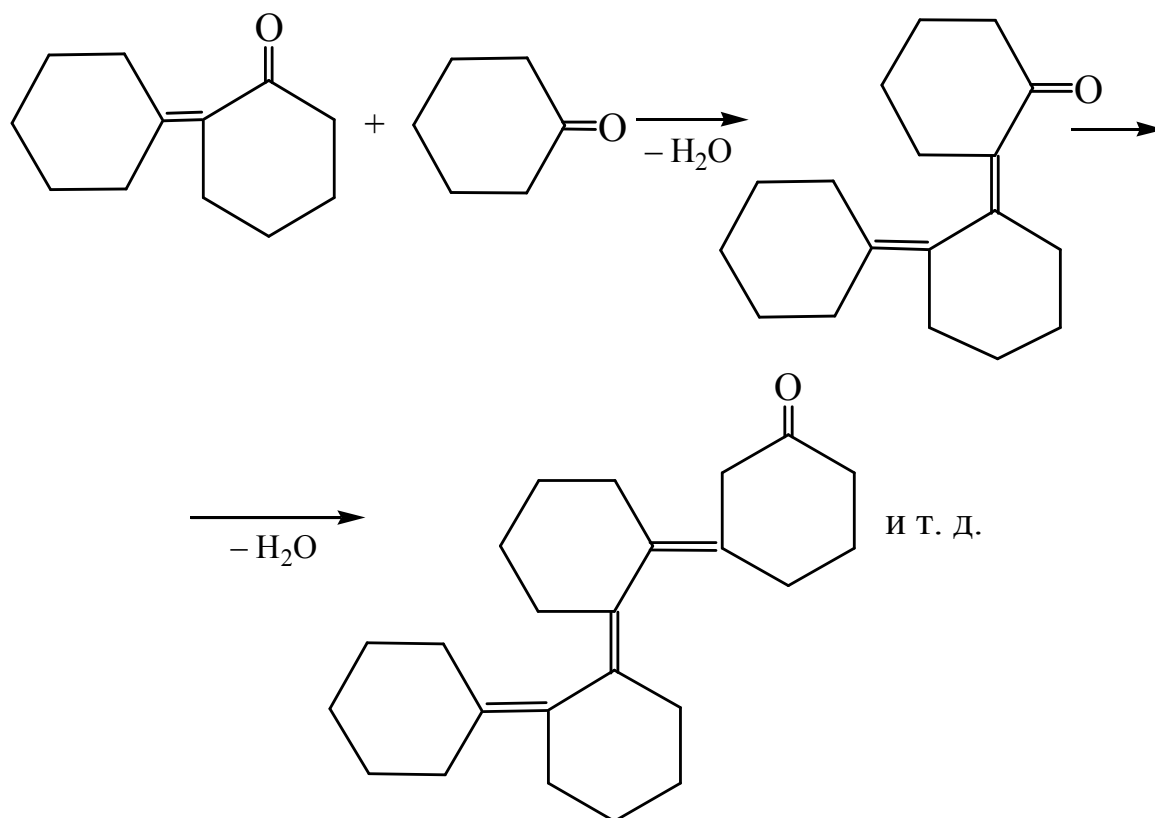
Циклогексанонформальдегиды получают взаимодействием циклогексанона с формальдегидом в щелочной среде при  $90^\circ\text{C}$ :



Степень поликонденсации для циклогексанонформальдегидных олигомеров составляет 10–15. Эти продукты имеют температуру размягчения  $105\text{--}115^\circ\text{C}$ , растворяются в спиртах, кетонах и эфирах, образуя бесцветные высококонцентрированные растворы (50% и выше). Хорошо совмещаются с нитратом целлюлозы, поливинилхлоридом и другими пленкообразователями. Они используются в качестве самостоятельных пленкообразователей, в том числе и взамен природного шеллака, но преимущественно в смеси с нитратом целлюлозы или этилцеллюлозой для лаков по дереву и бумаге соответственно.

*Полициклогексаноны* получают гомоконденсацией циклогексанона в спиртовом растворе щелочи при  $130\text{--}140^\circ\text{C}$ :





Полициклогексаноны имеют температуру размягчения  $120\text{--}130^\circ\text{C}$ ; растворяются в бензине, бензоле и некоторых других растворителях; совмещаются с растительными маслами, алкидами, нитратом целлюлозы, для которых они служат модифицирующими добавками. В частности, добавка полициклогексанонов к алкидам повышает глянец и твердость покрытий, а модификация ими нитрата целлюлозы – адгезию к металлу.

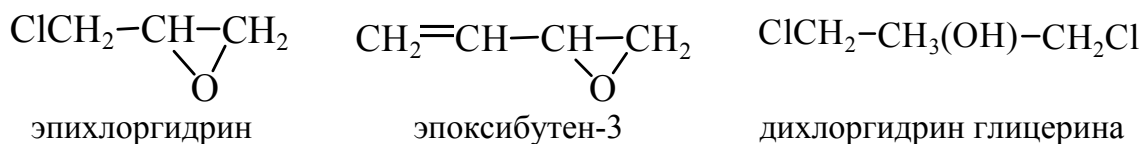
## 9.5. Пленкообразователи эпоксидного типа

### 9.5.1. Общие понятия и способы получения эпоксидных олигомеров

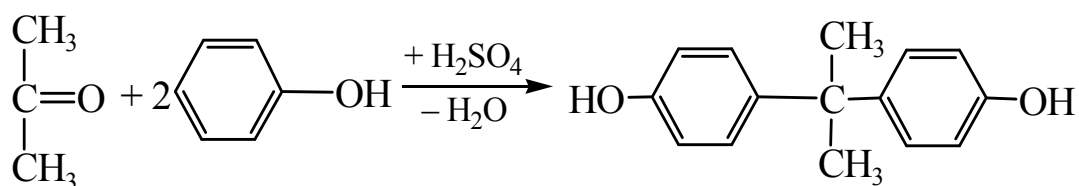
*Эпоксидные пленкообразующие* – это полимеры, олигомеры или мономеры, содержащие в молекуле не менее двух эпоксидных или глицидных групп, за счет которых происходит образование пространственного (сетчатого) полимера.

Поли- и олигоэпоксиды (их называют также эпоксидами или эпоксидными смолами) – это гетероцепные полимеры с молекулярной массой  $300\text{--}4000$ . Образуются они при взаимодействии эпоксидных производных с двух- или многоатомными спиртами, в том

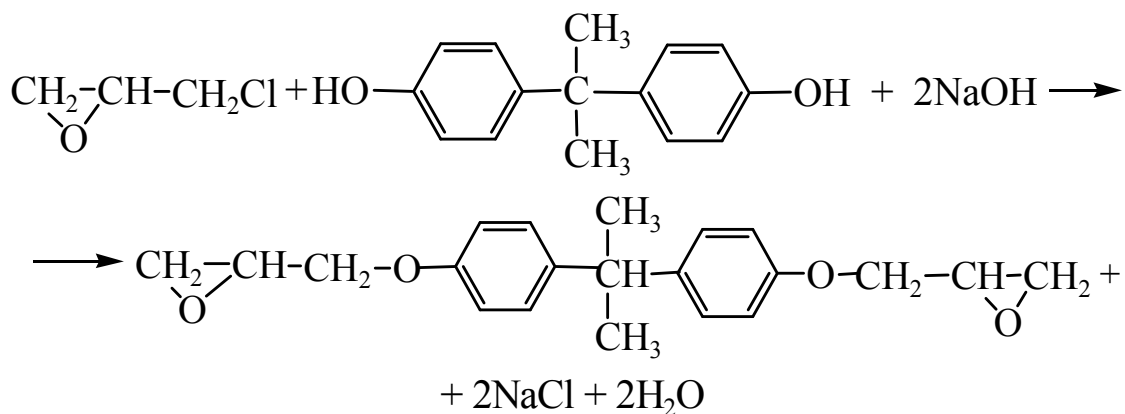
числе с двухатомными фенолами и бисфенолами. В качестве компонентов с эпоксигруппой для получения эпоксидов используют



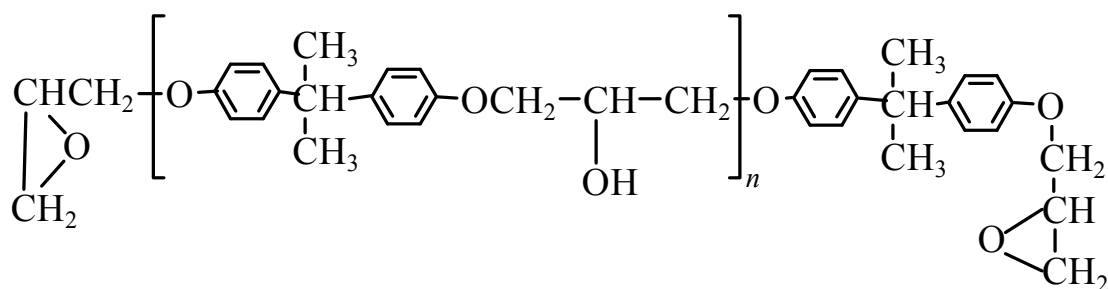
Спиртовым компонентом могут служить гидрохинон, резорцин, пирокатехин, новолаки, резола, дифенилолпропан (4,4'-диоксидифенил-2-пропан, бисфенол А, диан). Он легко получается конденсацией фенола с ацетоном:



ЛКМ 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 олигоэпоксиды с  $MM \leq 4600$  ( $n \leq 16$ ) и  $T_{разм} \leq 150^\circ\text{C}$ . Более высокомолекулярные олигомеры пока не получают.

Часть эпоксидных групп при синтезе взаимодействует с гидроксильными. При этом молекулярная масса возрастает, а цепь олигомера становится разветвленной. Условно принято называть эпоксиды с  $MM$  300–600 – низкомолекулярными; 600–1500 – среднемолекулярными; 1500 и выше – высокомолекулярными.

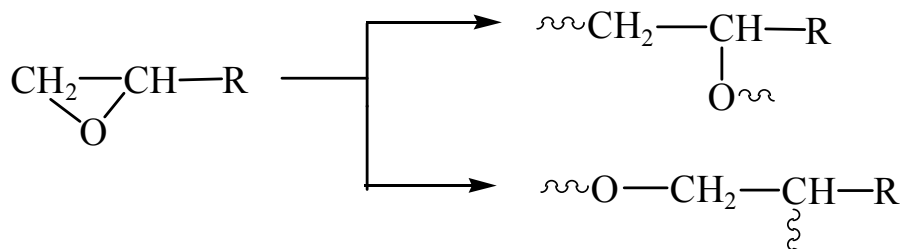
Независимо от молекулярной массы каждая молекула олигоэпоксида обычно содержит две эпоксигруппы (по концам цепи). Поэтому относительное содержание эпоксигрупп, выражаемое эпоксидным числом, в диановых олигомерах падает (от 30 до 2%) по мере возрастания молекулярной массы, при этом снижается и реакционная способность эпоксида в реакциях отверждения. С другой стороны, эпоксиды с высокой молекулярной массой позволяют получать более стабильные композиции.

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.

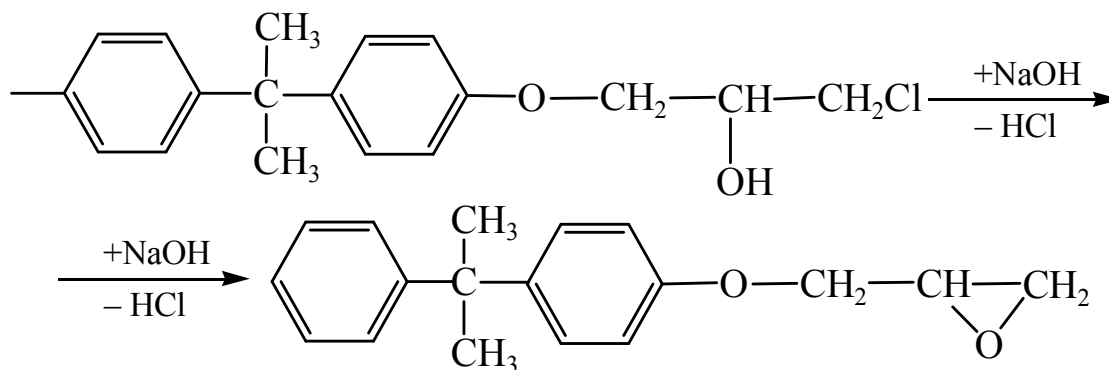
В настоящее время объем производства и ассортимент эпоксидных пленкообразователей очень большой. Половина всех эпоксидов используется в лакокрасочной промышленности, остальное количество – при производстве стеклопластиков, клеев и пр.

Эпоксидные соединения очень реакционноспособны из-за относительной нестойкости трехчленного гетероцикла, способного

разрываться двояко в зависимости от того, какая из связей (1) или (2) оказывается менее прочной:

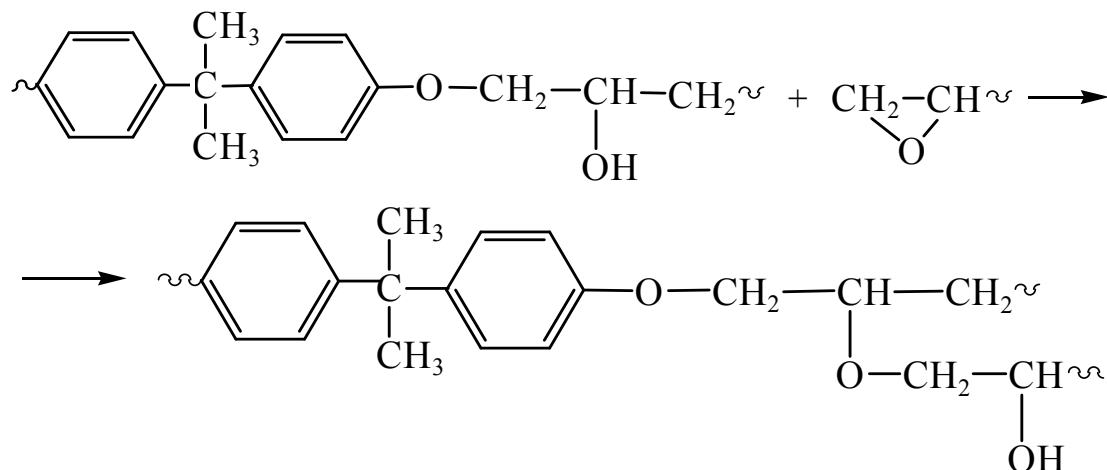


Направление реакции зависит от условий и природы заместителя R. Например, электроотрицательный хлор в эпихлоргидрине упрочняет связь (2), и реакция идет по схеме А. Ведут ее при 90–100°C в присутствии щелочи:

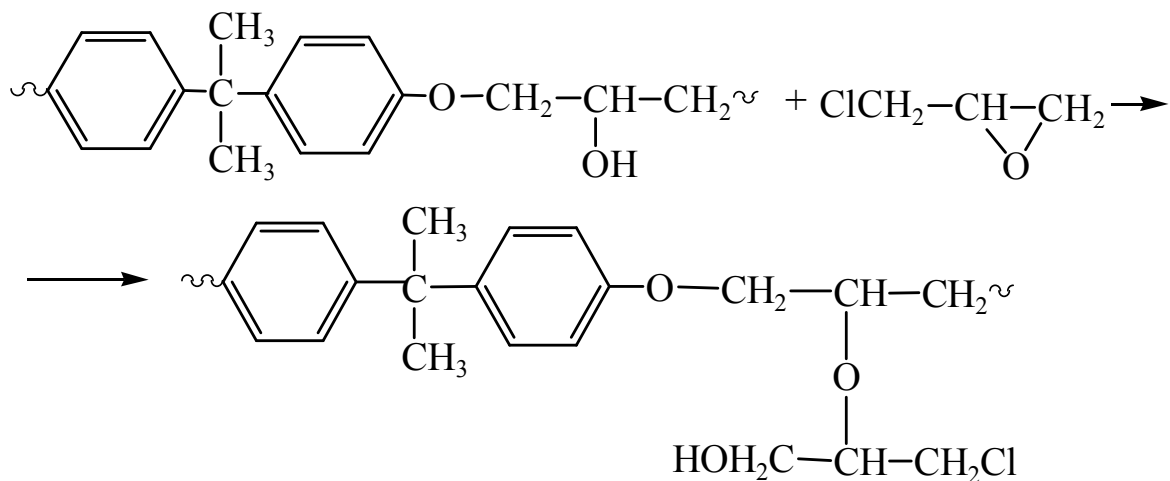


При избытке эпихлоргидрина первоначально образуются продукты типа диглицидилового эфира, а затем олигомеры и полимеры.

Основная масса макромолекул содержит на обоих концах эпоксигруппы, и только немногие оканчиваются дифенилолпропаном. При температурах выше 100°C возможно протекание побочной реакции эпоксигруппы с гидроксильной группой:



Взаимодействовать с олигоэпоксидом может и исходный эпихлоргидрин:



Поэтому эпоксины обычно слегка разветвлены и содержат не-много хлора.

В реакции образования олигоэпоксидов участвует  $n$  молекул дифенилолпропана и минимум  $(n + 1)$  молекул эпихлоргидрина. Чем больше избыток эпихлоргидрина по сравнению со стехиометрическим количеством, тем ниже степень поликонденсации и молекулярная масса олигомера.

При производстве и применении эпоксинов необходимо соблюдать технику безопасности. Следует герметизировать и механизировать все операции, поскольку эпихлоргидрин, частично остающийся в олигомере, обладает высокой токсичностью (вызывает отравления и дерматиты).

Под действием катализаторов эпоксины способны полимеризоваться за счет раскрытия эпоксидного цикла. Но образующиеся простые полиэфиры не обладают пленкообразующими свойствами и поэтому не используются в лакокрасочных композициях.

Наиболее распространено применение эпоксинов в следующих комбинациях:

а) с отвердителями. Отвердители при формировании покрытия переводят олигомер в пространственный полимер и придают ему ряд ценных свойств (нерастворимость, твердость, химическую стойкость и др.);

б) с модификаторами (полиамидами, фенолоальдегидами, алкидами и другими олигомерами), которые одновременно выполняют и функцию отвердителя.

### 9.5.2. Отверждение эпоксидных олигомеров

Эпоксидные олигомеры представляют собой термопластичные вязкие жидкости плотностью 1150–1210 кг/м<sup>3</sup> 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 содержится по одной эпоксидной группе, то эпоксидный эквивалент равен 1/2 средней молекулярной массы олигомера. *Эпоксидное число* – число эпоксидных групп, содержащихся в 100 г олигомера.

Эпоксидные олигомеры приобретают ценные технические свойства (механическую прочность, диэлектрические свойства, химическую стойкость, малую усадку и др.) после создания в них пространственной структуры, т. е. после проведения отверждения.

В настоящее время разработаны различные отверждающие системы для эпоксидных олигомеров, эффективные в широком интервале температур (от 0 до 200°C). По механизму действия все отвердители эпоксидных олигомеров можно разделить на две группы:

1) сшивающие, отверждающее действие которых основано на химическом взаимодействии функциональных групп отвердителя и эпоксидного олигомера;

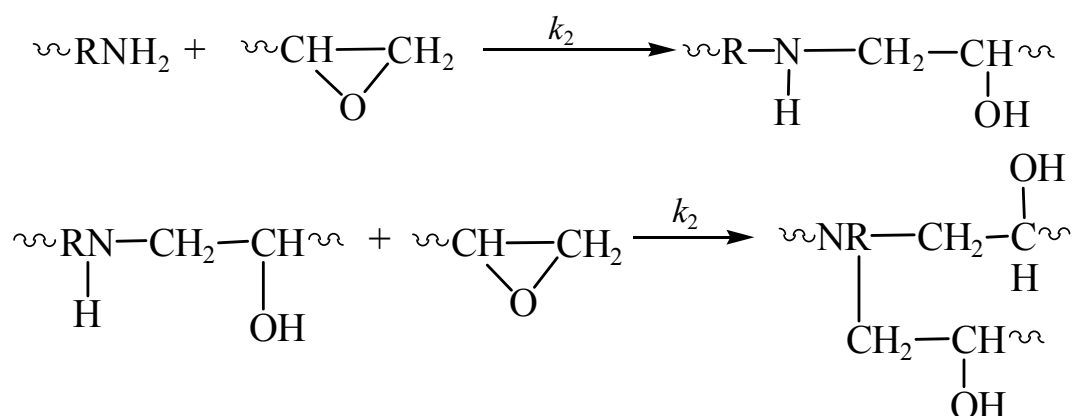
2) отвердители, под действием которых образование трехмерной структуры происходит за счет реакции полимеризации с раскрытием эпоксидного цикла.

В присутствии сшивающих отвердителей эпоксидные олигомеры приобретают пространственное строение благодаря химическому взаимодействию как с эпоксидными, так и с гидроксильными группами. В качестве сшивающих отвердителей применяют ди- и полифункциональные соединения с амино-, карбоксильными, ангидридными, изоцианатными, метильными и другими группами.

9.5.2.1. Отверждение аминами. К отвердителям аминного типа относятся различные соединения, содержащие свободные аминогруппы.

Амины взаимодействуют с концевыми эпоксидными группами за счет миграции подвижного атома водорода аминогруппы, при этом происходит размыкание  $\alpha$ -оксидного цикла. Реакция с первичными аминами протекает с большой скоростью и сопровождается выделением теплоты. Аминными отвердителями можно отверждать все типы эпоксидных олигомеров, за исключением эпоксиэфиров, в молекуле которых отсутствуют эпоксидные группы, и циклоалифатических эпоксиэпидов из-за низкой реакционной способности по отношению к аминам.

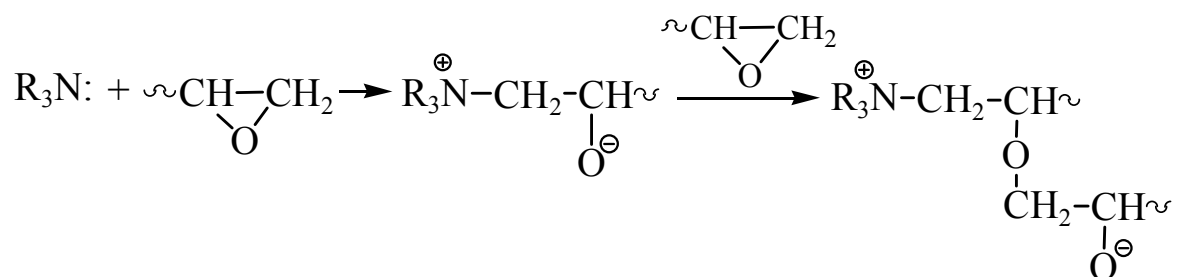
Взаимодействие эпоксидных олигомеров с аминами протекает по схеме



Отношение скоростей реакций на первой и второй стадиях определяется природой аминного компонента. Для алифатических аминов оно составляет примерно 2 / 1, для ароматических – (3–5) / 1.

На конечных стадиях процесса образуется третичный амин, каталитическое влияние которого мало из-за пространственных затруднений, обусловленных размерами этих молекул.

При отверждении третичными аминами происходит полимеризация  $\alpha$ -оксидного цикла, протекающая по ионному механизму:



и т. д.



Отвердители аминного типа используются для отверждения в области рабочих температур 0–150°C. Практически для протекания реакции на каждую эпоксигруппу требуется один атом водорода аминогруппы. Алифатические амины легко реагируют с эпоксиолигомерами при 20–50°C, ароматические – при 80–120°C.

Отверждение при 20°C заканчивается за 24–48 ч, а при нагревании – за 10–20 ч. Смеси эпоксиолигомеров с полиаминами не могут длительно храниться, и их готовят перед непосредственным применением.

К недостаткам отверждения аминами следует отнести их токсичность, большой экзотермический эффект, который приводит к местным перегревам и образованию внутренних напряжений или пузырей. Для устранения этих недостатков отверждение проводят *аддуктами* (продуктами взаимодействия избытка амина с эпоксидными олигомерами), которые не только облегчают работу, но и улучшают некоторые свойства продуктов реакции (например, эластичность).

Алифатические амины (диэтилентриамин, триэтилентетрамин, полиэтиленполиамин и др.) реагируют очень энергично. Ароматические амины менее реакционноспособны в силу меньшей основности (отверждение ими проводится при нагревании).

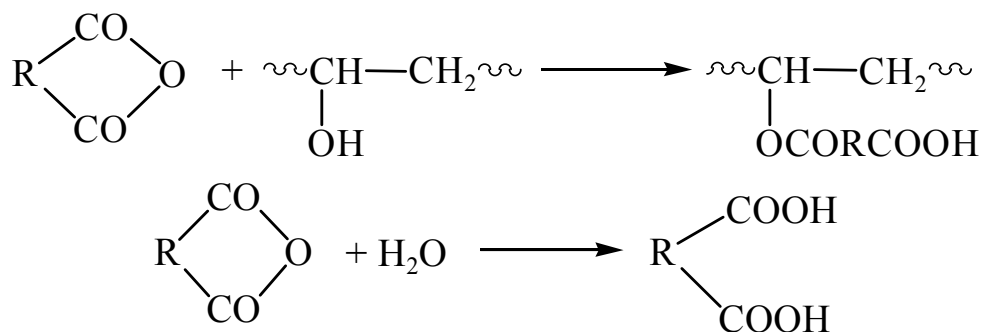
В результате получают продукты с хорошими механическими свойствами. Чаще всего применяют м-фенилендиамин, бензидин, пиперидин и др.

Смешение аминов с эпоксидными олигомерами должно проводиться в жидкой фазе.

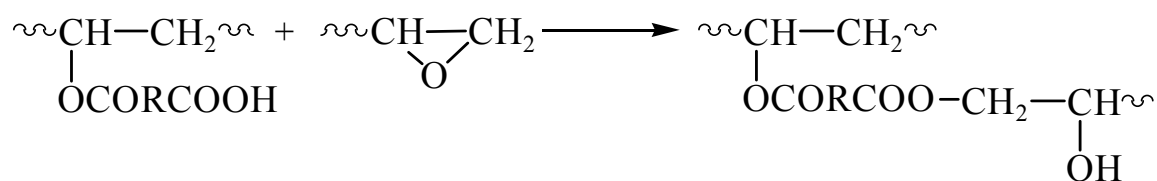
9.5.2.2. Отверждение дикарбоновыми кислотами и их ангидридами. Для отверждения эпоксидных олигомеров часто используют ангидриды дикарбоновых кислот. Ангидриды, взаимодействуя с гидроксильными группами макромолекул, образуют сложноэфирную связь. При этом возникает свободная карбоксильная группа, которая содержит подвижный атом водорода, способный реагировать с эпоксидной группой, образуя новую гидроксильную группу. В качестве отвердителей можно использовать также дикарбоновые кислоты и олигоэфиры с концевыми карбоксильными группами. 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 эпоксигруппами:



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 олигомера должно приходиться 0,85 моль ангидрида. Отверждение проводят при 150–200°C в течение 10–18 ч.

**9.5.2.3. Каталитическое отверждение.** Отверждение эпоксидных олигомеров в присутствии каталитически действующих отвердителей происходит по механизму ионной или ионно-координационной полимеризации, что обусловлено высокой напряженностью  $\alpha$ -оксидных циклов. В качестве катализаторов при катионной полимеризации применяются кислоты Льюиса ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  и др.). Широко используются также комплексы трифторида бора, например  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Такие комплексы, содержащие свободные орбитали в наружной оболочке атома металла, присоединяются к атому кислорода, обладающему повышенной электронной плотностью, и вызывают



### 9.5.3. Свойства и применение эпоксидных олигомеров

Эпоксидные олигомеры используются не только в лакокрасочном производстве, но и в других отраслях народного хозяйства, что обусловлено сочетанием несложной технологии переработки с высокими физико-механическими, диэлектрическими показателями, теплостойкостью и адгезией к различным материалам, стойкостью ко многим агрессивным средам, а также способностью отверждаться при атмосферном давлении с малой усадкой.

Эпоксидные олигомеры широко применяются как высокопрочные конструкционные материалы в ракетной и космической технике, авиации, судо- и машиностроении. В качестве электроизоляционных и герметизирующих материалов они используются в радиоэлектронике, приборостроении, электротехнике. Очень эффективно применение эпоксидных композиций для изготовления технологической оснастки, в качестве изоляционных и антифрикционных покрытий, связующих для полимербетонов и т. д.

Благодаря хорошей адгезии к стеклу, керамике, дереву, пластмассам, металлам эпоксидные полимеры пригодны для изготовления клеев. Клеевые швы устойчивы к действию воды, неполярных растворителей, кислот и щелочей и характеризуются высокой механической прочностью.

Пленки из эпоксидных полимеров отличаются высокой механической прочностью, химической стойкостью и стойкостью к атмосферным воздействиям.

Эпоксидные полимеры – хорошие связующие для стеклопластиков. Они обладают высокой смачивающей способностью, хорошей адгезией, химической стойкостью, малым водопоглощением и высокими электроизоляционными показателями.

Большое распространение получили газонаполненные материалы на основе эпоксидных полимеров, а также эпоксидно-новолачные пенопласты. Низкая теплопроводность и звукопроницаемость, хорошие диэлектрические свойства и высокая адгезия пенопластов дают возможность использовать их как изолирующие материалы различного назначения.

Эпоксидные олигомеры применяются в качестве стабилизаторов при переработке поливинилхлорида, так как эпоксидные соединения являются идеальными акцепторами хлористого водорода: они легко присоединяют хлористый водород, образуя стабильные

продукты – хлоргидрины, которые не влияют на свойства стабилизированного материала.

На основе эпоксидных полимеров изготавливают компаунды горячего и холодного отверждения. *Компаунды* – это эпоксидные полимеры, модифицированные пластификаторами, ненасыщенными полиэфирами, мономерами, жидкими каучуками и другими соединениями. Компаунды можно использовать с наполнителями и без них. Ненаполненные эпоксидные полимеры хрупки. В ряде случаев, например при наложении электрической изоляции, решающее значение имеет химическая инертность. Высокие показатели свойств наполненных эпоксидных полимеров сохраняются в течение продолжительного времени. При введении наполнителя существенно понижается стоимость композиции. В зависимости от степени наполнения свойства компаунда изменяются в широких пределах. Механические и электрические характеристики компаундов ухудшаются под влиянием длительного воздействия воды, газов и т. д.

Ниже приведены показатели основных физико-механических свойств эпоксидных полимеров (табл. 12).

Таблица 12

**Основные физико-механические свойства эпоксидных полимеров**

Параметры	Отверждение аминами	Отверждение ангидридами
Теплостойкость, °С:		
по Вика	50–60	120–130
по Мартенсу	60	100–120
Диэлектрическая проницаемость при $10^6$ Гц	3,9–4,2	4,0–4,3
Тангенс угла диэлектрических потерь при $10^6$ Гц	0,05–0,1	0,01–0,02
Удельное электрическое сопротивление, Ом:		
поверхностное	– $2 \cdot 10^{14}$	$10^{11}$ – $10^{12}$ $10^{13}$
объемное	15–16	15–16
Электрическая прочность, кВ/мм	1200–1250	1200–1250
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	43–65	45–75
Разрушающее напряжение, МПа:		
при растяжении	80–110	100–150
при изгибе	150–230	120–150
при сжатии	1–2	2–3
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	5–8	15–18
Твердость по Бринеллю, МПа	110–120	120–150
Водопоглощение, %	0,05	0,03

При выборе наполнителя для композиций на основе эпоксидных полимеров большое значение имеют свойства самих наполнителей, в качестве которых применяют минеральные и органические вещества. Наиболее широко используются такие мелкодисперсные наполнители, как тальк, кварцевая, фарфоровая, слюдяная мука, измельченное стекло, кизельгур, маршалит, цемент, асбест, диоксид титана, виброизмельченный кокс, металлические порошки, древесная мука и др. Тонкодисперсные наполнители, которые можно вводить в количестве до 100% от массы полимера, улучшают механическую прочность полимеров и повышают стабильность их свойств.

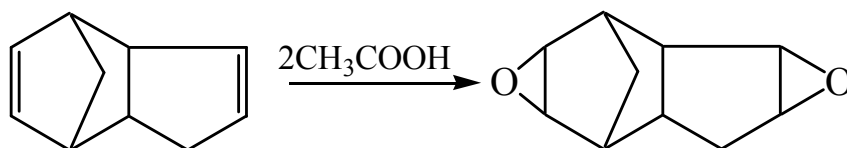
Значительный интерес представляет модификация эпоксидных олигомеров термопластами (полиацеталями, полиолефинами, поливиниловым спиртом, фторопластами, каучуками). Такие модифицированные эпоксидные композиции обладают комплексом ценных свойств.

#### 9.5.4. Циклоалифатические эпоксидные олигомеры

Циклоалифатические эпоксидные соединения отличаются от классических олигомеров на основе дифенилолпропана как строением, так и методом получения. В неотвержденном состоянии они представляют собой низкомолекулярные индивидуальные соединения с двумя и более оксидными циклами, которые под влиянием ангидридов дикарбоновых кислот переходят в неплавкое и нерастворимое состояние, образуя сшитые полимеры с высокой, тепло- и дугоустойчивостью, стойкостью к действию ультрафиолетовых лучей.

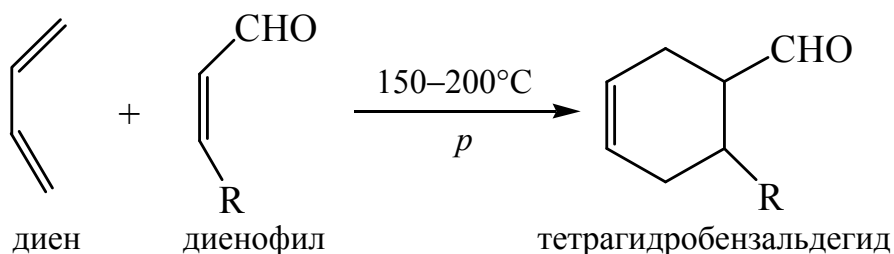
Сырьем для получения таких полимеров служат различные ненасыщенные циклоалифатические соединения, содержащие две или более олефиновых связей. Эпоксидные группы вводят путем электрофильного окисления, для чего используют в основном органические надкислоты.

Простейшим представителем таких соединений является дициклопентадиен, эпоксициклованный надуксусной кислотой:



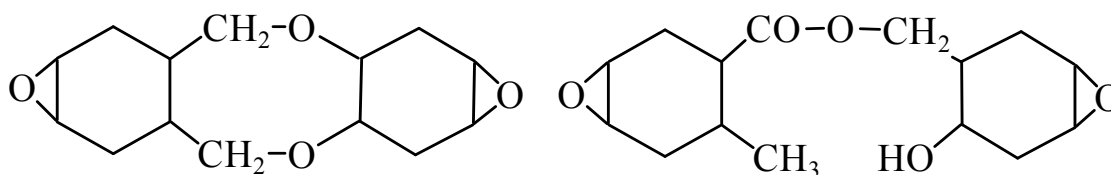
Диэпоксид дициклопентадиена – кристаллический продукт с  $T_{\text{пл}} = 183^\circ\text{C}$  и содержанием эпоксидных групп 48–52%.

Циклоолефины получают через аддукты по реакции Дильса – Альдера. В качестве диена чаще всего используют бутadiен, а диенофила – ненасыщенные соединения (кротоновый альдегид, акролеин):



Здесь R – H или алкил.

На основе тетрагидробензальдегида в присутствии триизопропилата аммония по реакции Тищенко получают диолефин, который после эпоксидирования надуксусной кислотой образует циклоалифатические диэпоксиды, содержащие ацетальные или сложноэфирные группы типа



Циклоалифатические соединения – вязкие жидкости, которые могут быть использованы для растворения олигомеров на основе дифенилолпропана или в качестве активных разбавителей. Отверждение ангидридами проводят при нагревании до 170–210°C.

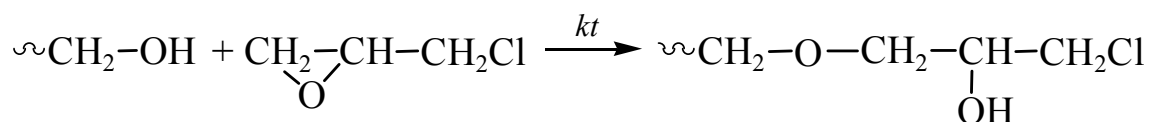
Недостатком циклоалифатических пленкообразующих соединений является их повышенная хрупкость, которую устраняют путем модификации каучуками.

#### 9.5.5. Алифатические эпоксидные олигомеры

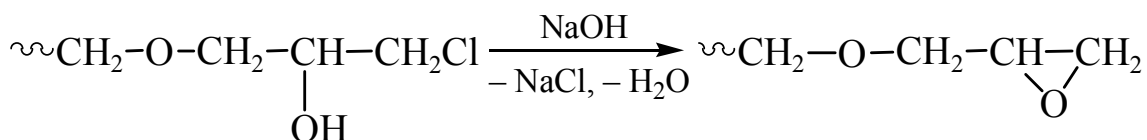
Алифатические эпоксидные олигомеры представляют собой глицидиловые эфиры гликолей и многоатомных спиртов.

Сырьем служат этиленгликоль, ди- и триэтиленгликоль, глицерин, триэтаноламин, эпихлоргидрин.

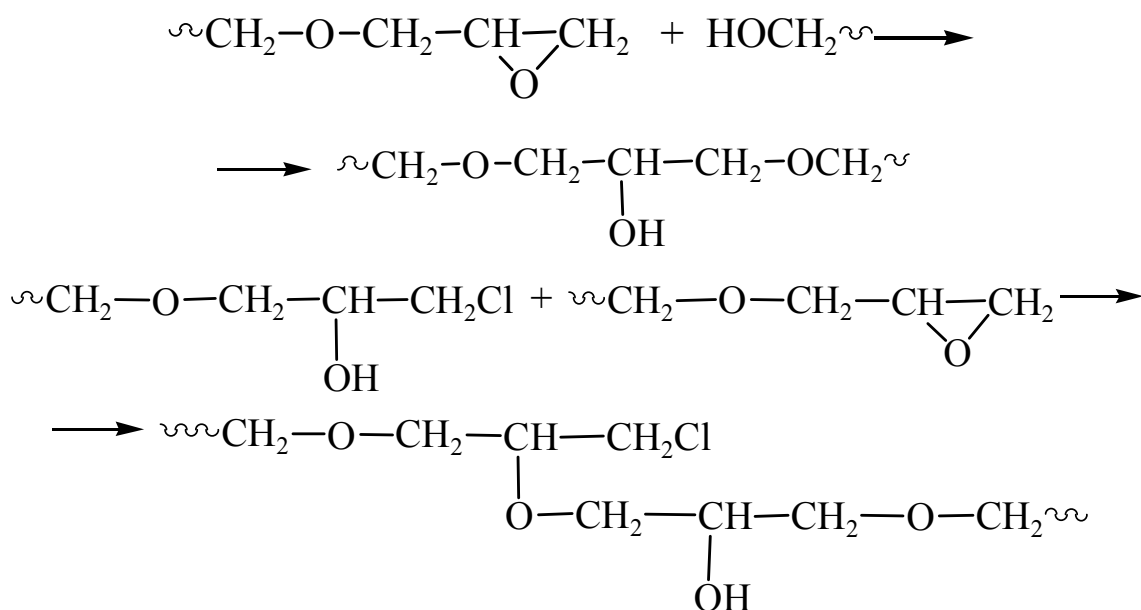
При получении этих олигомеров на первой стадии образуются хлоргидриновые эфиры:



На второй стадии происходит дегидрохлорирование с образованием эпоксидной группы:



Эта группа с одинаковой скоростью может взаимодействовать как с исходным спиртом, так и с гидроксильной группой хлоргидринового эфира, приводя к образованию разветвленного олигомера с высоким содержанием неомыленного хлора:



В промышленности алифатические олигомеры получают одностадийным методом в присутствии катализатора – твердой щелочи или ее концентрированного (50%-ного) водного раствора – при пятикратном избытке эпихлоргидрина для подавления вторичных процессов. При этом резко снижается количество воды в реакционной системе и уменьшается гидролиз эпоксидных групп. Температура реакции 80–100°C.

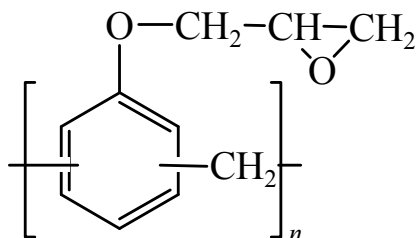
Алифатические эпоксиолигомеры представляют собой низковязкие жидкости с высоким содержанием эпоксидных групп. Они используются для снижения вязкости пленкообразующих эпоксидных композиций и придания им эластичных свойств.

#### 9.5.6. Эпоксидированные новолачные олигомеры

При получении эпоксиноволачных олигомеров (полиэпоксидов) в качестве фенольного компонента используют фенолоформальдегидные



олигомеры новолачного типа, которые эпоксидируют эпихлоргидрином. В общем виде строение таких олигомеров можно представить формулой



где  $n = 0-10$ .

Взаимодействие фенолоформальдегидного олигомера с эпихлоргидрином протекает в две стадии: присоединение эпихлоргидрина к фенольному гидроксилу и дегидрохлорирование образовавшихся хлоргидриновых эфиров.

Процесс проводят при шестикратном избытке эпихлоргидрина по отношению к фенольной гидроксильной группе в присутствии твердого едкого натра или его 20–40%-ного водного раствора для предотвращения протекания побочных реакций, вызванных наличием воды в реакционной системе.

Свойства полиэпоксидов определяются строением фенолоформальдегидных олигомеров.

Недостатком таких пленкообразующих является их хрупкость, обусловленная высокой степенью структурирования материала.

#### 9.5.7. Технология производства эпоксидных олигомеров

Синтез средне- и высокомолекулярных олигомеров методом гетерофазной конденсации эпихлоргидрина и дигидроксидифенилпропана в настоящее время осуществляется периодическим и непрерывным способами, причем первый является более распространенным. Периодическая технологическая схема производства среднемолекулярного эпоксидного дианового олигомера гетерофазной конденсацией в отсутствие растворителя приведена на рис. 90.

В реактор 9, снабженный пароводяной рубашкой, загружают дигидроксидифенилпропан и эпихлоргидрин. Реакционную массу нагревают до 50°C и постепенно, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше указанной, добавляют едкий натр в виде 15%-ного водного раствора. Из-за возможного перегрева реакционной массы (реакция экзотермична) реактор при этом охлаждают водой.

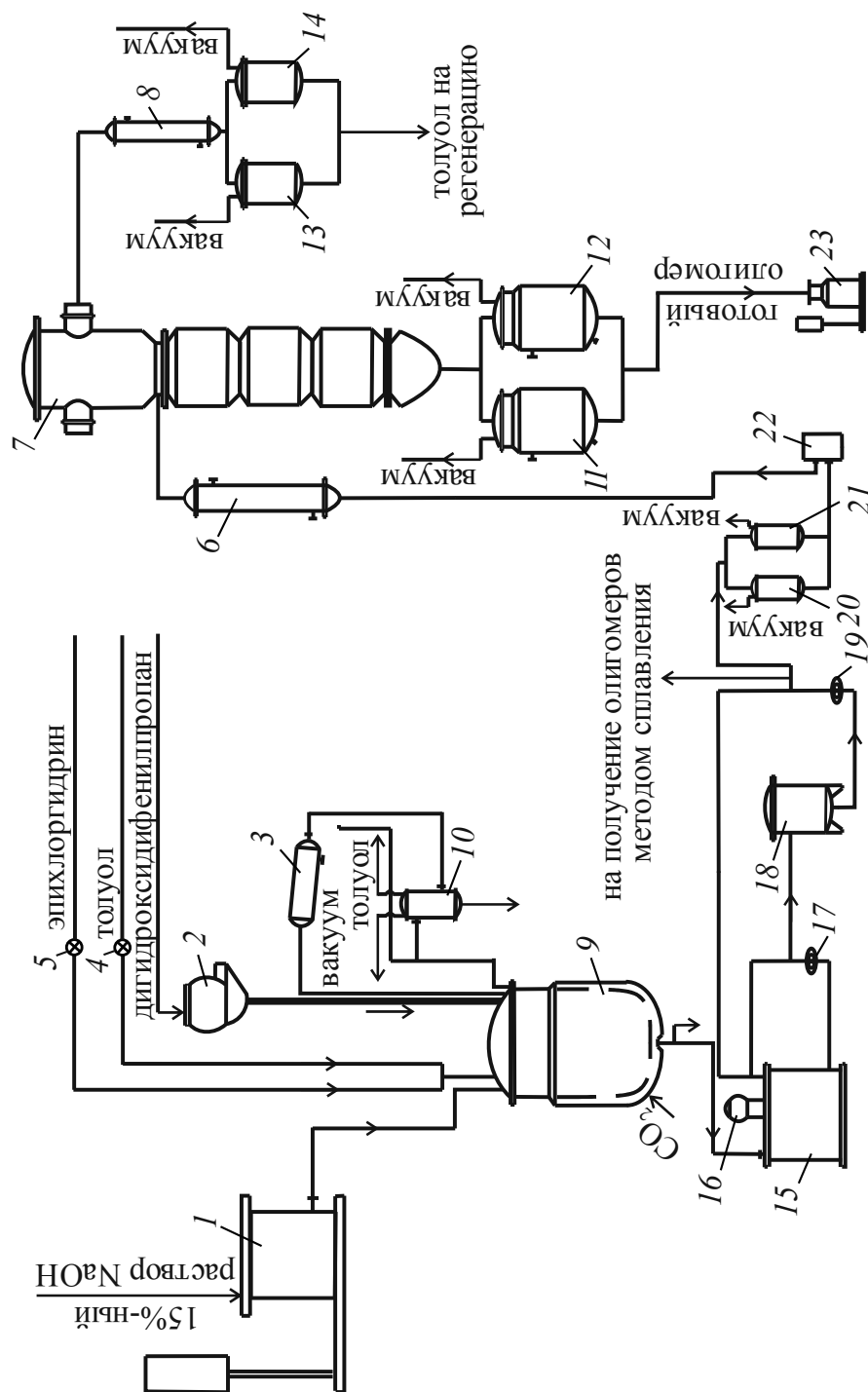


Рис. 90. Технологическая схема производства диановых эпосидных олигомеров

методом конденсации эпихлоргидрина и дигидроксидифенилпропана периодическим способом:

1 – весовой мерник; 2 – автоматические порционные весы; 3, 8, 16 – конденсаторы; 4, 5 – жидкостные счетчики; 6 – водоподогреватель; 7 – тонкопеночный ротаторный испаритель; 9 – реактор с паровой рубашкой; 10 – разделительный сосуд; 11, 12 – сборники; 13, 14 – вакуум-приемники; 15 – промежуточная емкость; 17, 19 – шестеренчатые насосы; 18 – тарельчатый фильтр; 20, 21 – сборники фильтрованного раствора олигомера; 22 – насос-дозатор; 23 – тара

По окончании загрузки NaOH температуру постепенно повышают до 70–80°C и ведут процесс в течение заданного времени. Затем в реактор 9 добавляют толуол, перемешивают при температуре 30–55°C (до полного растворения олигомера) и дают отстояться реакционной массе, в результате чего она расслаивается: верхний слой – раствор олигомера в толуоле, нижний – водно-солевой слой. Нижний слой отделяют, а оставшийся раствор олигомера нейтрализуют диоксидом углерода. Далее проводят осушку раствора олигомера отгонкой из него оставшейся воды в разделительный сосуд 10 в виде азеотропной смеси с толуолом. Осушенный олигомер сливают из реактора в емкость 15 и оттуда насосом 17 передают на фильтрацию (схема предусматривает возможность многократной фильтрации до отсутствия ионов хлора). Для выделения олигомера из толуольного раствора толуол отгоняют в тонкопленочном роторном испарителе 7, работающем в непрерывном режиме под вакуумом при 120°C. В испаритель раствор олигомера подают из сборников 20 и 21 посредством дозировочного насоса 22 через подогреватель 6. Отогнанный толуол собирают в приемниках 13, 14, а олигомер – в сборниках 11 и 12, из которых он направляется на фасовку.

На рис. 91 представлена технологическая схема производства среднемолекулярного эпоксидного олигомера методом сплавления.

По этой схеме синтез олигомера проводят в реакторе с электроиндукционным обогревом 6. В качестве исходных компонентов при синтезе олигомера используют дигидроксидифенилпропан и раствор олигомера с молекулярной массой 600 ( $n = 1$ ) в толуоле. Использование олигомера в виде раствора облегчает его загрузку в аппарат. Обычно применяют осушенный и отфильтрованный 40%-ный раствор олигомера, который является промежуточным продуктом технологического процесса получения этого олигомера. Первой операцией технологического процесса является отгонка толуола из раствора исходного эпоксидного олигомера. Для этого в реактор 6 загружают необходимое количество раствора олигомера из весового мерника 4 и при температуре до 120°C отгоняют толуол в приемник 5. Для более полного удаления толуола процесс можно вести под вакуумом.

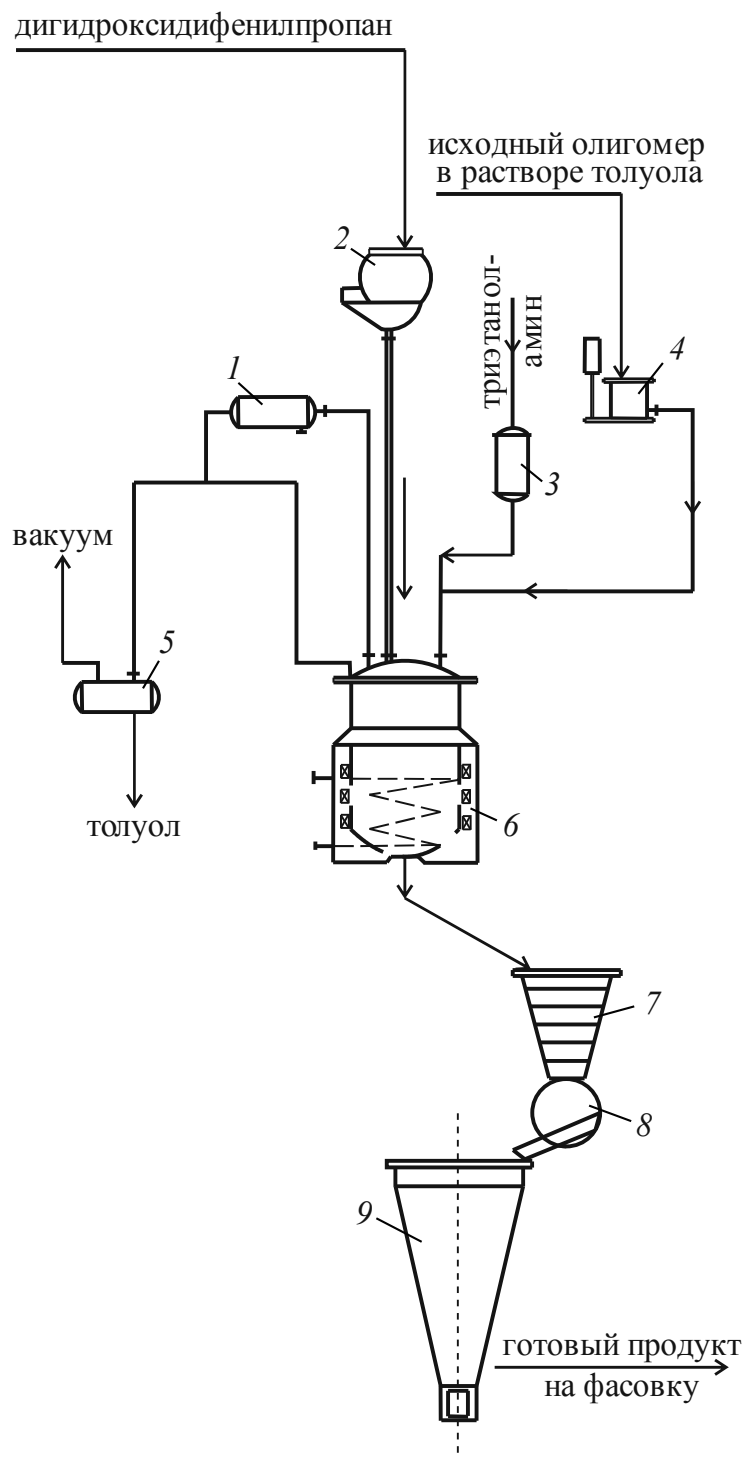


Рис. 91. Технологическая схема производства диановых эпоксидных олигомеров методом сплавления:

- 1 – конденсатор; 2 – автоматические порционные весы;  
 3 – объемный мерник; 4 – весовой мерник; 5 – вакуум-приемник;  
 6 – реактор с электроиндукционным обогревом;  
 7 – обогреваемый приемник расплава олигомера;  
 8 – барабан-кристаллизатор; 9 – приемный бункер

После отгонки толуола в реактор вводят дигидроксидифенилпропан, катализатор (триэтаноламин) и ведут «сплавнение», осуществляя контроль по температуре размягчения продукта реакции. По окончании процесса олигомер сливают через обогреваемый приемник 7 на барабан-кристаллизатор 8, с которого он сыпается в приемный бункер 9 и направляется на фасовку.

#### 9.5.8. Лакокрасочные материалы на основе эпоксидных олигомеров

На основе эпоксидных олигомеров и применяемых отвердителей создано большое количество ЛКМ различного назначения. Эти материалы классифицируют:

- 1) по типу эпоксидного связующего и отвердителя;
- 2) температурным условиям отверждения;
- 3) признаку преимущественного назначения материала;
- 4) виду дисперсионной среды.

В зависимости от температурных условий отверждения различают материалы холодного и горячего отверждения. К первым относятся эпоксидные композиции, отверждаемые алифатическими полиаминами, кислотами и основаниями Льюиса, изоцианатами, а также эпоксиэфирами. Ко вторым – композиции, отверждаемые ангидридами, феноло-, карбамидо- и меламиноформальдегидными олигомерами и др.

ЛКМ на основе эпоксидных олигомеров применяют для получения ответственных покрытий различного назначения – химически стойких, водостойких, электроизоляционных и теплостойких. Их характеризует высокая адгезия к металлическим и неметаллическим поверхностям, стойкость к действию воды, щелочей, кислот, ионизирующих излучений, малая пористость, незначительная влагопоглощаемость и высокие диэлектрические показатели.

Наиболее применяемы растворы эпоксидных олигомеров в органических растворителях. Растворители – простые эфиры гликолей (этилцеллозольв), ароматические углеводороды, кетоны, спирты. Выбор органических растворителей специфичен для каждой конкретной системы эпоксидный олигомер – отвердитель. Например, эпоксидно-аминные системы растворяют, как правило, в смеси растворителей из спиртов (н-бутиловый, диацетоновый), кетонов (ацетон, метилизобутилкетон, метилэтилкетон, циклогексанон),

ароматических углеводородов (толуол, ксилол) и целлозольвов. Растворители для эпоксидно-изоцианатных композиций не должны содержать спиртов. Эти композиции растворяют чаще всего в кетонах. Эпоксифиры растворяют в ксилоле и уайт-спирите.

К новым материалам на основе эпоксидных олигомеров относятся порошки, системы без растворителей, а также водоразбавляемые и водно-дисперсионные материалы.

*Порошковые материалы* – это одноупаковочные системы, отверждаемые при повышенных температурах (150–220°C). Покрытия из них обладают высокой адгезией, термостойкостью до 200°C, химической стойкостью, хорошими декоративными свойствами.

В состав эпоксидной порошковой композиции входят эпоксидный олигомер, отвердитель, пигменты, наполнители, поверхностно-активные вещества, тиксотропные добавки и др. Такие смеси должны обладать высокой жизнеспособностью и не агломерироваться при хранении, но достаточно быстро отверждаться при 150–200°C. Эти специфические характеристики системы обуславливают определенные требования к подбору компонентов. В качестве эпоксидного пленкообразующего чаще всего используют эпоксидные диановые олигомеры с молекулярной массой 1400–2500 и температурой размягчения 75–90°C. Для обеспечения высокой жизнеспособности отвердитель должен быть инертным по отношению к эпоксидному олигомеру при комнатной температуре и иметь высокую реакционную способность при температуре пленкообразования. Он может быть твердым или жидким.

Наиболее широко применяется в качестве отвердителя дициандиамид. Его реакционная способность низка до 100–130°C, поэтому порошковые системы в его присутствии стабильны при хранении. При 200°C отверждение происходит за 30 мин. Но при такой температуре покрытия темнеют. Для снижения температуры отверждения используют ускорители, в том числе третичные амины.

Недостаток дициандиамида – его трудно растворить или равномерно диспергировать в эпоксидных олигомерах.

Более высокой реакционной способностью, чем дициандиамид, обладает комплекс трифторида бора с амином, например с бензиламином  $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . Его  $T_{\text{разл}} = 110^\circ\text{C}$ . Процесс отверждения протекает при 150°C. Порошковые системы с этим отвердителем стабильны при хранении.

Из ароматических аминов чаще используют 4,4'-диаминодифенилметан. Покрытия, отвержденные диаминодифенилметаном, отличаются прекрасной химической и механической стойкостью, но стабильность порошковых систем очень низкая. Это объясняется высокой активностью аминных отвердителей.

Для отверждения порошковых эпоксидных систем используют также ароматические ангидриды и их аддукты с гликолями. Отверждение таких покрытий проводят при температурах 200–230°C.

Эпоксидные порошковые краски готовят методами сплавления и сухого смешения. Выбор метода определяется молекулярной массой олигомера и типом отвердителя. Сплавление применяют при использовании эпоксидных олигомеров с высокой молекулярной массой и отвердителей с низкой реакционной способностью. При этом все компоненты плавятся и перемешиваются при температуре более низкой, чем температура, при которой проводят отверждение. Метод сухого смешения используется для высокореакционноспособных отвердителей (ангидриды карбоновых кислот, ароматические амины). При этом эпоксидный олигомер плавится и перемешивается со всеми компонентами, кроме отвердителя. Расплав охлаждается, измельчается и затем перемешивается на холоде с отвердителем.

Порошковые эпоксидные материалы используются для защиты химического оборудования, различной радио- и электротехнической аппаратуры, трубопроводов и т. д.

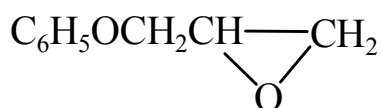
*Эпоксидные лакокрасочные материалы без растворителей* используют в основном для получения защитных покрытий, отверждаемых без нагревания. Эти системы обладают повышенной скоростью отверждения по сравнению с системами растворного типа. С ними можно работать в закрытых помещениях и получать непористые однослойные покрытия с толщиной до 200 мкм, что обуславливает эффективную защиту металла от коррозии.

Критериями выбора компонентов эпоксидных систем без растворителей являются низкая вязкость и высокая реакционная способность как эпоксидного пленкообразующего, так и отвердителя. Для этого используют низкомолекулярные диановые эпоксидные олигомеры с низкой вязкостью. Для понижения вязкости иногда диановые эпоксиды комбинируют с алифатическими эпоксидными олигомерами, полученными из двухатомных спиртов. Но введение алифатических олигомеров приводит к уменьшению водостойкости покрытий.

Можно использовать также смесь эпоксидно-диановых и эпоксидно-новолачных олигомеров (их количество не должно превышать 5–15% для предотвращения хрупкости покрытий). Такие композиции очень реакционноспособны и образуют покрытия с высокой химической стойкостью.

Для отверждения эпоксидных систем без растворителей применяют обычно низковязкие аминные отвердители, работающие в области невысоких температур. К таким отвердителям относятся алифатические полиамины и олигоамидамины. Твердые отвердители можно использовать в том случае, если они образуют жидкие эвтектические смеси с другими компонентами, например ускорителями отверждения. Твердый отвердитель с высокой реакционной способностью можно вводить также в виде тонкодисперсного порошка вместе с наполнителями или пигментами. Например, раствор ароматического амина 4,4'-диаминодифенилметана в феноле или гликолях используют в системах без растворителей при низких температурах отверждения вплоть до 0°C.

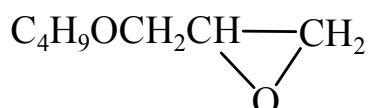
Для снижения вязкости эпоксидных систем без летучих растворителей в их состав вводят реакционноспособные растворители – монофункциональные эпоксидные мономеры с высокой температурой кипения, например:



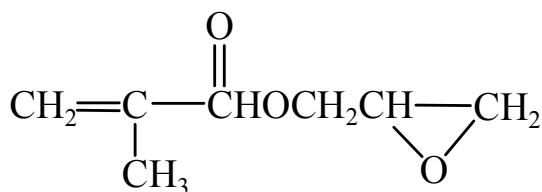
фенилглицидиловый эфир



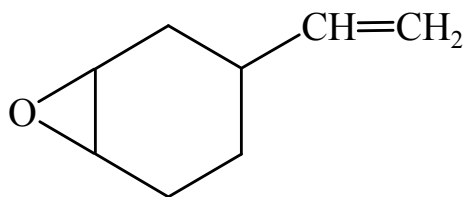
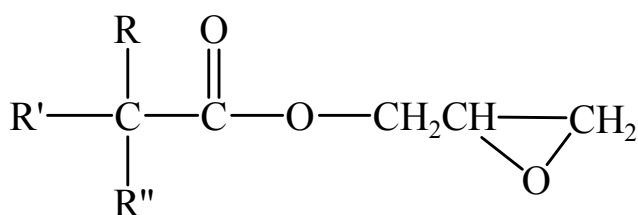
аллилглицидиловый эфир



бутилглицидиловый эфир



глицидилметакрилат

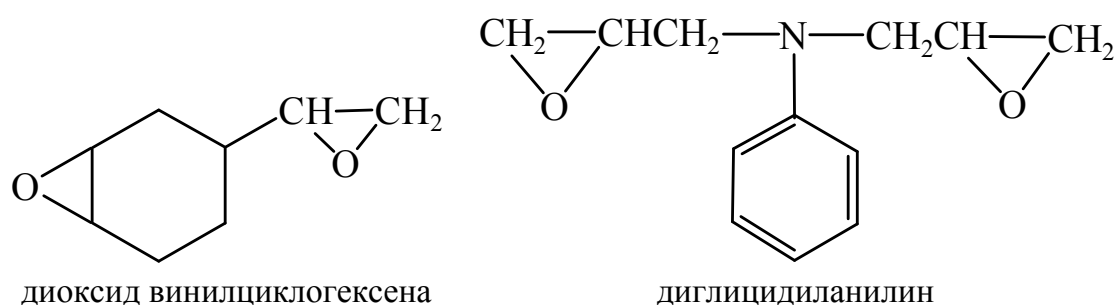
монооксид  
винилциклогексенаглицидиловые эфиры  
α-разветвленных жирных кислот



Эти монофункциональные эпоксидные мономеры значительно уменьшают вязкость системы. Но такие соединения нельзя вводить в большом количестве, поскольку они являются агентами, обрывающими цепь, понижают функциональность системы и частоту сшивки.

Этих недостатков лишены низковязкие бифункциональные эпоксидные олигомеры и мономеры. К низковязким эпоксидным олигомерам относятся продукты эпоксидирования алифатических спиртов, которые уже были рассмотрены ранее.

Примером низковязких мономерных диэпоксидов может служить



Эпоксидные системы без растворителей используются в условиях их жесткой эксплуатации: в судостроении для покрытий подводных частей судов, подводных лодок и гидросооружений; в нефтеперерабатывающей, нефтедобывающей и химической промышленности для защиты оборудования, металлических конструкций, стальных и бетонных резервуаров, труб и магистральных трубопроводов; в пищевой промышленности; автомобилестроении и авиации.

*Водоразбавляемые материалы* в настоящее время готовят на основе водоразбавляемых эпоксиэфиров. Их отверждение происходит за счет окислительной полимеризации по двойным связям жирнокислотных остатков в присутствии сиккативов. Отверждение проводят обычно при повышенных температурах (130°C). Такие материалы используют в качестве грунтов различного назначения.

*Водно-дисперсионные материалы* получают путем эмульгирования раствора эпоксидного олигомера в воде. Для создания дисперсионных материалов используют органорастворимые эпоксиэфиры или диановые олигомеры с молекулярной массой до 1000. При приготовлении дисперсий диановых олигомеров раствор олигомера и полиаминного отвердителя (чаще олигоамидамина)

в виде уксусно-кислой соли диспергируют в воде. Получение таких дисперсий возможно в отсутствие эмульгаторов, и потому они называются самоэмульгирующимися. Отверждение покрытий на основе таких дисперсий может происходить как при комнатной, так и при повышенной температуре. Их жизнеспособность составляет до 12 ч.

Дисперсии эпоксиэфиров готовят эмульгированием их ксилольных растворов в воде в присутствии эмульгаторов (соли жирных кислот растительных масел или карбоксиметилцеллюлозы). Их отверждают в присутствии сиккативов. Материалы на основе таких дисперсий образуют покрытия с хорошей адгезией и высокой твердостью. Они используются для грунтования металлов и внутренней отделки жилых помещений.

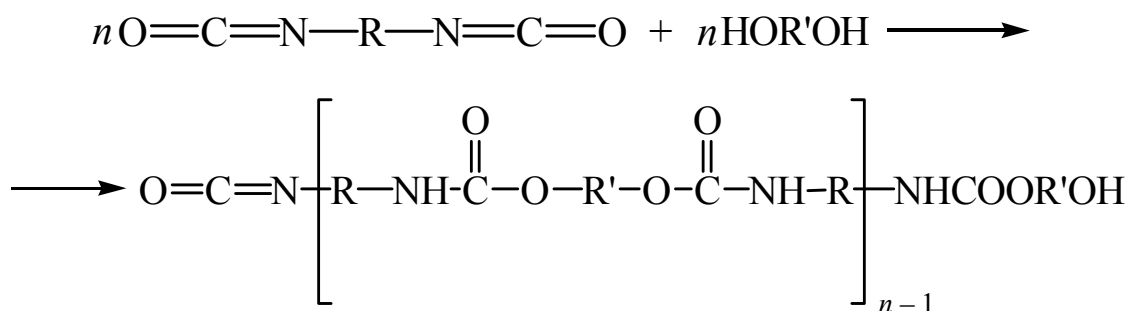
Следует отметить, что покрытия на основе самоэмульгирующихся дисперсий характеризуются лучшей водостойкостью из-за отсутствия в них эмульгаторов. По своим свойствам они не уступают покрытиям, формируемым из растворных эпоксидно-полиамидных систем.

## 9.6. Пленкообразователи полиуретанового типа

### 9.6.1. Общие понятия и способы получения полиуретанов

*Полиуретаны* – это гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи повторяющиеся уретановые группы  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ . Их получают взаимодействием полиатомных спиртов с полиизоцианатами.

В простейшем виде структуру линейного полиуретана на основе бифункциональных мономеров можно представить следующим образом:



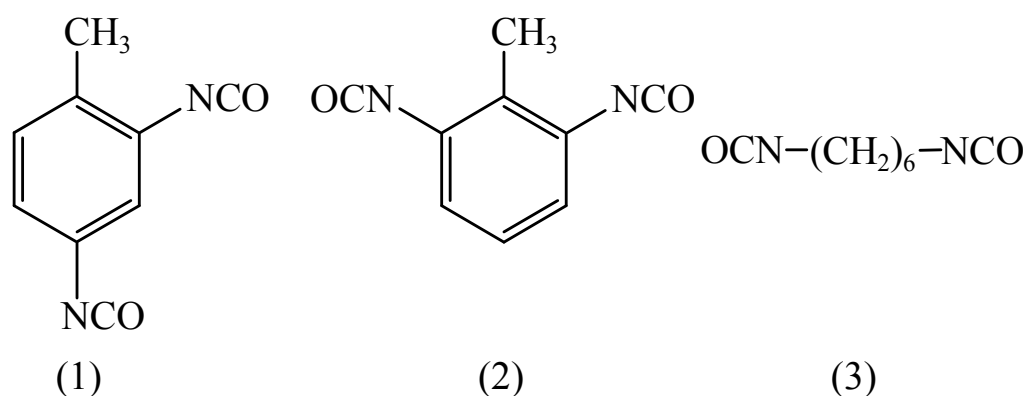
При использовании мономеров с более высокой функциональностью образуются разветвленные (или сшитые) полиуретаны.

Для получения полиуретановых покрытий в качестве пленкообразующего применяют, как правило, смесь исходных компонентов, т. е. полиизоцианатов и полиолов. Образование собственно полиуретана происходит лишь в процессе формирования покрытия. Такие пленкообразующие и составляют основу большинства лакокрасочных материалов, которые называют полиуретановыми. Этот термин в достаточной степени условный.

В качестве полиолов в полиуретановых пленкообразующих нашли применение гидроксилсодержащие сложные и простые олигоэфиры, касторовое масло и продукты его переэтерификации, эпоксидные и алкидные олигомеры и т. д.

Изоцианатным компонентом служат мономерные диизоцианаты и продукты их превращения различной структуры, содержащие две или более изоцианатные группы, – так называемые полиизоцианаты.

*Сырьевые ресурсы.* Основным изоцианатным сырьем для синтеза полиуретановых пленкообразующих служат 2,4-толуилендиизоцианат (1) и его смесь с 2,6-изомером (2), а также 1,6-гексаметилендиизоцианат (3):



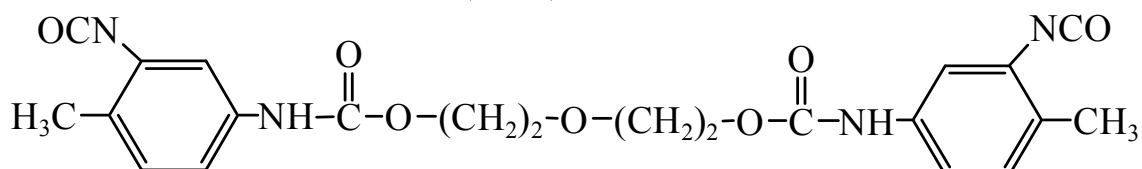
Сами эти мономеры имеют ограниченное применение непосредственно для получения полиуретановых покрытий из-за высокой токсичности и летучести.

В промышленности получают их производные – полиизоцианаты. Они обладают пониженной токсичностью за счет большей молекулярной массы.

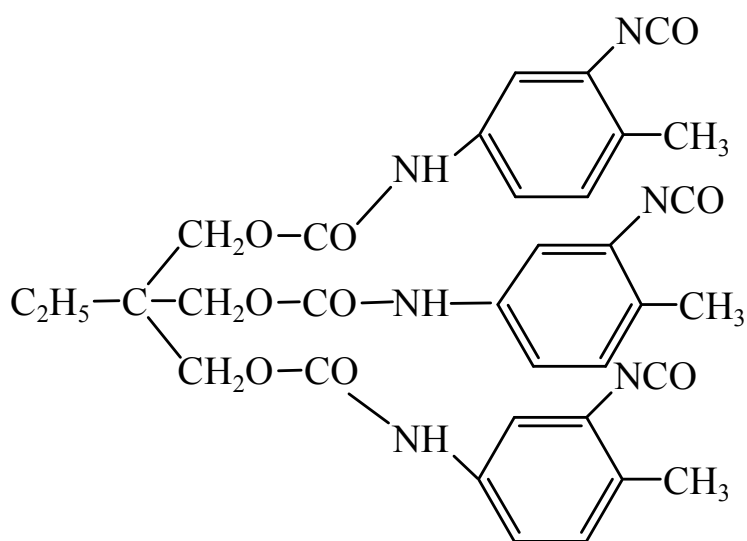
К полиизоцианатам относятся:

1) продукты взаимодействия 2,4-толуилنديизоцианата с многоатомными спиртами (так называемые аддукты):

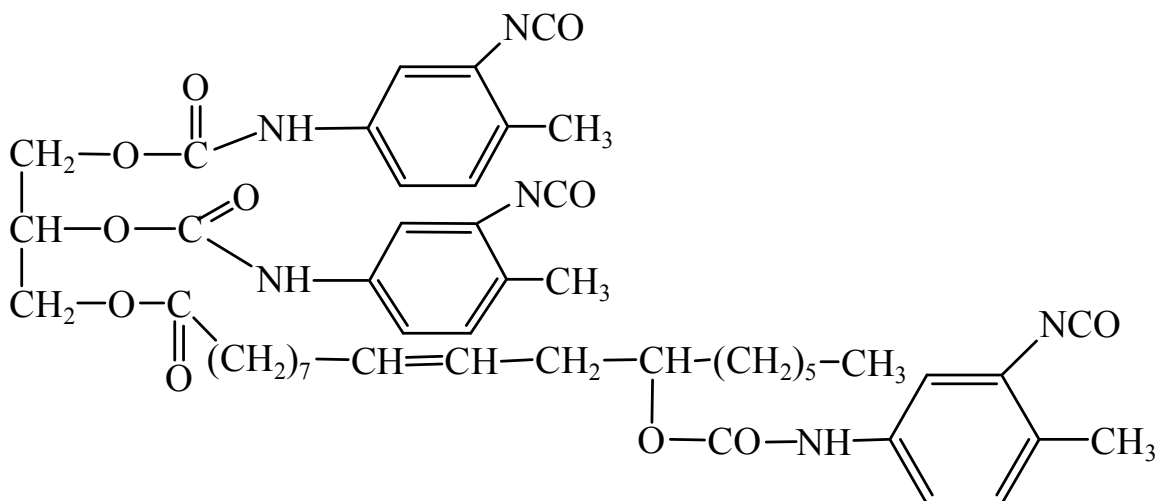
– с диэтиленгликолем (ДГУ)



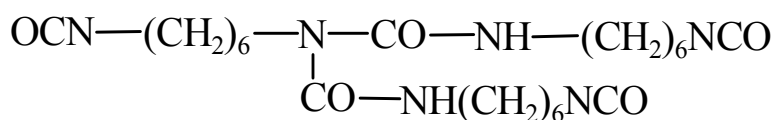
– с триметилпропаном (ТДИ-аддукт)



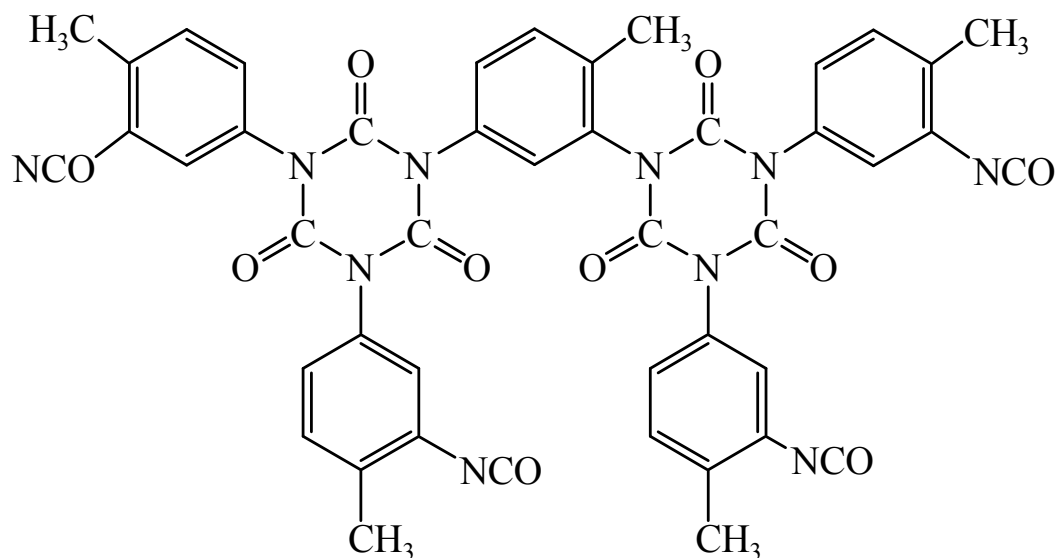
– с продуктами алкоголиза касторового масла (преполимер КТ)



2) полиизоцианат-биурет – продукт взаимодействия 1,6-гексаметилендиизоцианата с водой:

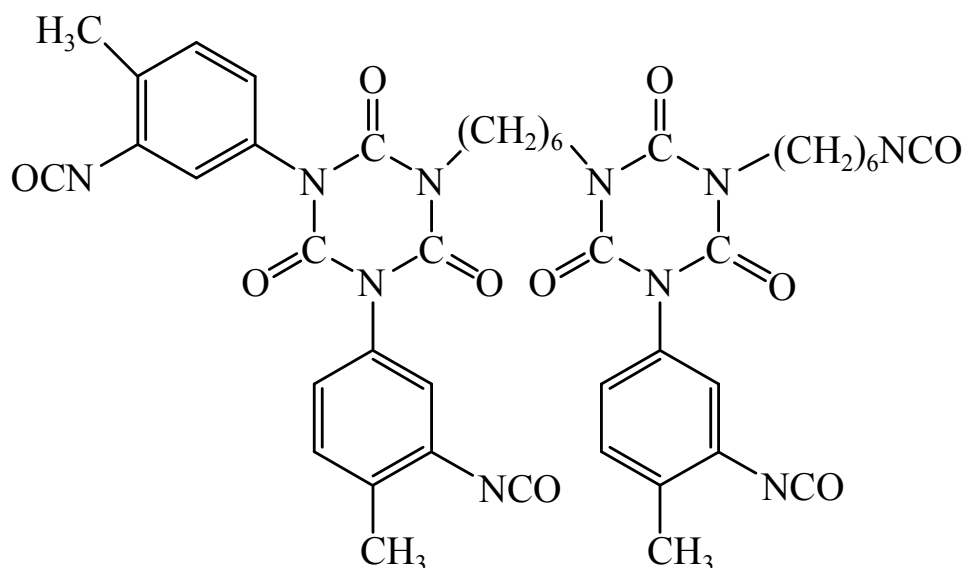


3) продукты олигоциклотримеризации изоцианатов по связи  $\text{N}=\text{C}$  с получением полиизоциануратов:



ТДИ-изоцианурат

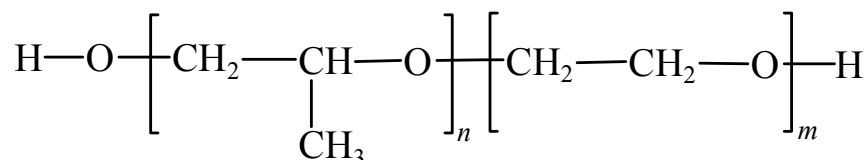
4) продукт олигоциклосотримеризации 2,4-толуилنديизоцианата и 1,6-гексаметилендиизоцианата (ТДИ/ГМИ – изоцианурат):



Гидроксилсодержащими компонентами для получения полиуретановых пленкообразующих служат простые и сложные олигоэфиры, эпоксидные, алкидные и другие олигомеры, содержащие свободные гидроксильные группы.

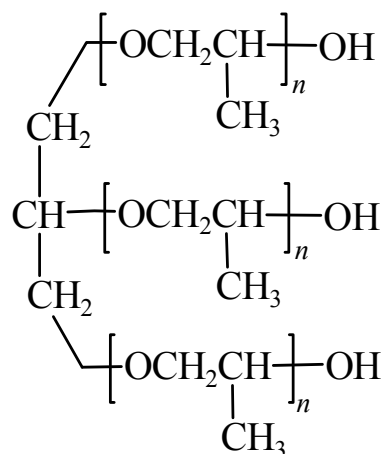
В качестве сложных олигоэфиров обычно используют разветвленные олигомеры с гидроксильными группами, например, на основе адипиновой и фталевой кислот, диэтиленгликоля и глицерина.

Простые олигоэфиры получают полимеризацией этиленоксида или пропиленоксида в присутствии полифункциональных спиртов и аминов. Обычно используют полимеры пропиленоксида, поскольку полиоксипропиленовая цепь обладает большей гидрофобностью, чем полиоксиэтиленовая, или блок-сополимеры пропиленоксида и этиленоксида с концевыми оксиэтильными группами:

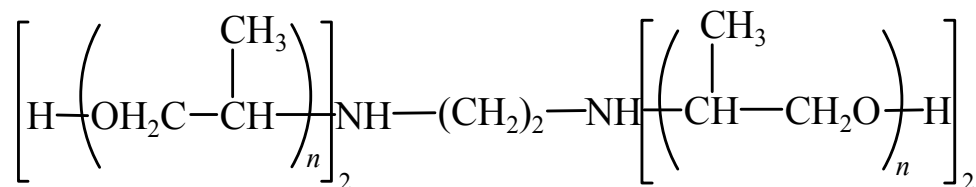


Полимеризацию алкиленоксидов чаще всего проводят в присутствии глицерина, триметилпропана и этилендиамин. Структуры образующихся полифункциональных гидроксилсодержащих олигомеров можно представить следующим образом:

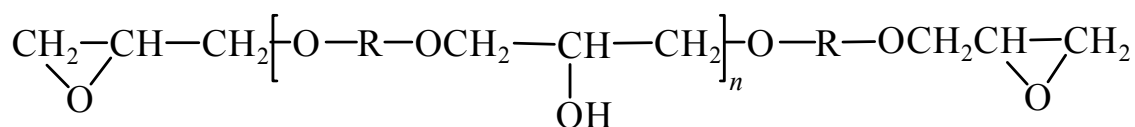
– полиоксипропилированный глицерин – олигомерный триол

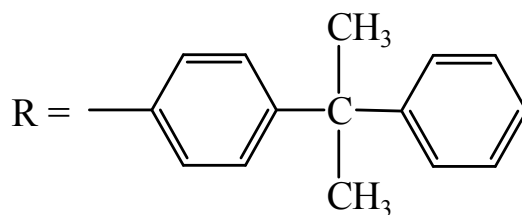


– полиоксипропилированный этилендиаминолигомерный тетраол



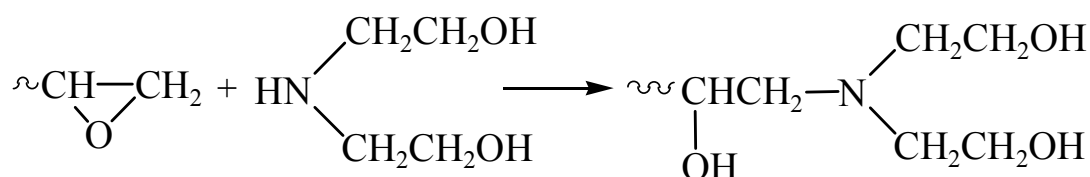
В качестве гидроксилсодержащих компонентов используют также диановые эпоксидные олигомеры с молекулярной массой более 1000, общей формулы





здесь  $n \geq 2$ .

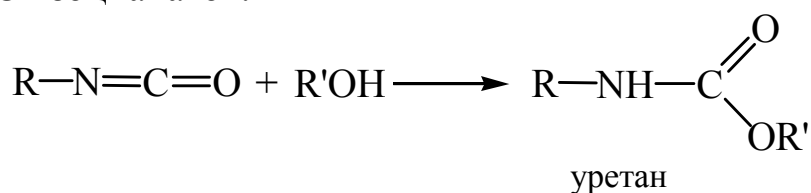
Иногда для полиуретановых материалов применяют и более низкомолекулярные эпоксидные олигомеры, обработанные для повышения содержания гидроксильных групп вторичными аминами, например диэтаноламином:

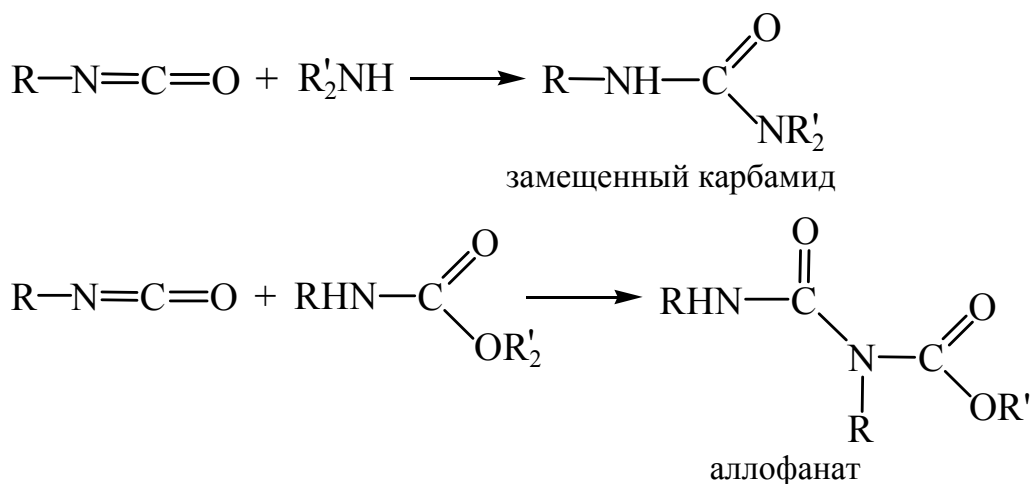


Используют и другие гидроксилсодержащие олигомеры и полимеры, например полиакрилаты с боковыми гидроксильными группами, частично омыленные сополимеры винилхлорида с винилацетатом и др.

**Реакции изоцианатной группы  $\text{--N=C=O}$ .** В основе процесса формирования полиуретановых покрытий и синтеза полиизоцианатов лежат реакции нуклеофильного присоединения к изоцианатной группе. Она имеет линейное строение. Электронная плотность распределена так, что азот и кислород несут отрицательный заряд, а углерод – положительный. Наиболее типичны для изоцианатов реакции нуклеофильного присоединения с участием соединений, содержащих при нуклеофильном центре подвижные атомы водорода (спирты, фенолы, карбоновые кислоты, амины, карбамид, вода и т. д.).

Изоцианаты высокоактивны в реакции анионной полимеризации. При взаимодействии с нуклеофильными реагентами теоретически возможно раскрытие как  $\text{N=C-}$ , так и  $\text{C=O-}$  связи. Но энергия связи  $\text{C=O}$  в изоцианатах значительно больше энергии связи  $\text{C=N}$  (635 кДж/моль и 384 кДж/моль соответственно). Поэтому присоединение нуклеофильных реагентов к  $\text{NCO-}$  группе происходит по связи  $\text{N=C}$  изоцианатов:

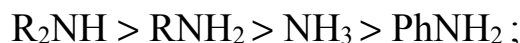




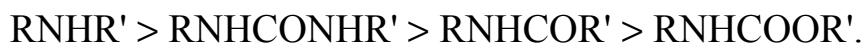
В отсутствие катализаторов скорость реакции изоцианатов с нуклеофильными агентами определяется нуклеофильностью последних и возрастает в ряду



в ряду аминов:



в ряду других азотсодержащих соединений:



амин

карбамид

амид

уретан

Энергия активации взаимодействия нуклеофилов с изоцианатами, как правило, невысока (не превышает 21–42 кДж/моль).

Строение изоцианатов существенно сказывается на их реакционной способности. Рассмотрим данные об относительных скоростях взаимодействия  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{NCO}$  со спиртами:

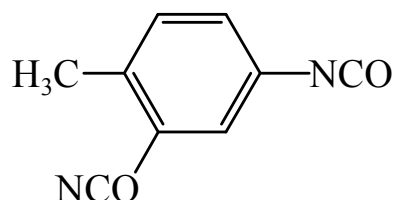
R	Относительная скорость
H (фенилизотиоцианат)	1
p-NCO	5
p-NO <sub>2</sub>	41
p-CH <sub>3</sub>	0,5
o-CH <sub>3</sub>	0,04

Скорость реакции определяется как электронными, так и стерическими факторами. Введение электроноакцепторных заместителей в бензольное ядро арилизоцианатов увеличивает долю положительного заряда на атоме углерода изоцианатной группы,



облегчая атаку этого атома нуклеофилом и увеличивая тем самым скорость реакции. Так, введение второй NCO-группы в пара-положение увеличивает реакционную способность первой NCO-группы в 5 раз, а нитрогруппы – в 41 раз. Ароматические изоцианаты более активны, чем алифатические.

Помимо электронных эффектов заместителей, важную роль играют стерические факторы. Реакции ароматических изоцианатов тормозятся заместителями, находящимися в орто-положении, алифатических – разветвленными заместителями, расположенными вблизи реакционного центра. Так, введение CH<sub>3</sub>-группы в орто-положение в фенилизоцианат вызывает уменьшение скорости в 25 раз, а в пара-положение – только в 2 раза. В 2,4-толуилنديизоцианате

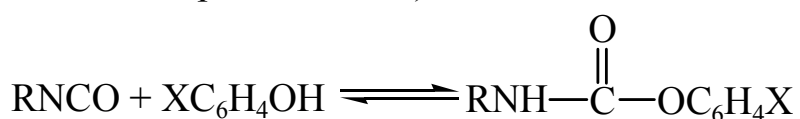


широко применяемом для получения полиуретанов, NCO-группы в положении 4 в 3–7 раз (в зависимости от условий реакции) активнее NCO-группы в положении 2 из-за находящейся в орто-положении CH<sub>3</sub>-группы.

Наибольшее значение в процессах получения пленкообразующих и их отверждении имеют следующие реакции изоцианатов.

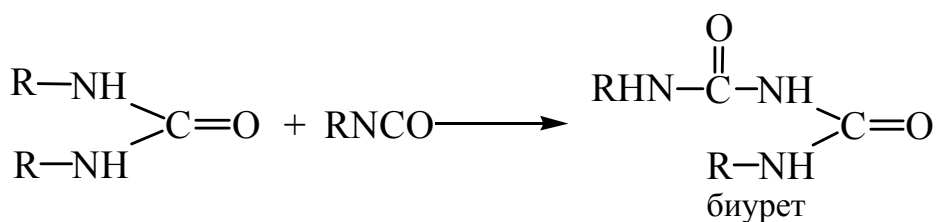
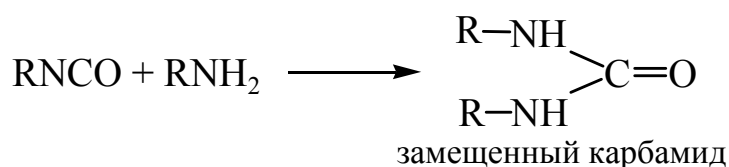
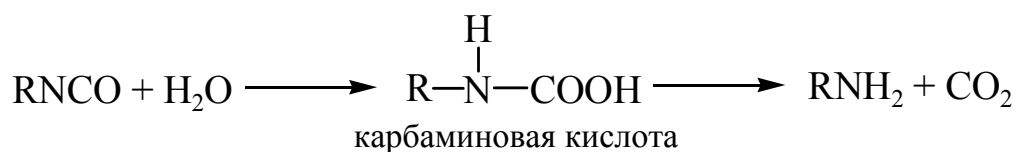
1. Реакция изоцианатов со спиртами приводит к образованию уретановой связи. Она лежит в основе как процессов получения полиизоцианатов, так и процессов пленкообразования. Легко протекает при 20–30°C (особенно в присутствии катализаторов). Это очень важно для получения лакокрасочных материалов естественной сушки. Первичные спирты активнее вторичных в реакциях уретанообразования; еще медленнее реагируют третичные спирты.

2. Реакция изоцианатов с фенолами. Фенолы гораздо медленнее реагируют с изоцианатами, чем алифатические спирты. Это объясняется их большей кислотностью ( $k_p$  фенола – 9,99,  $k_p$  алифатических спиртов – 16–18).



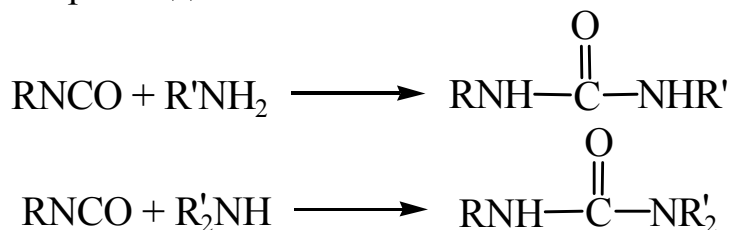
3. Реакция изоцианатов с водой положена в основу процесса получения полиизоцианатов биуретовой структуры, а также

процесса отверждения некоторых полиуретановых композиций. Гидролиз изоцианатов – это многостадийный процесс. На первой стадии происходит нуклеофильное присоединение молекулы воды к группе NCO с образованием карбаминовой кислоты, быстро распадающейся на CO<sub>2</sub> и первичный амин. Последний затем присоединяется к другой молекуле изоцианата с образованием замещенного карбамида, который, в свою очередь, может взаимодействовать с NCO-группами:



Скорость гидролиза лимитируется скоростью первой стадии образования карбаминовой кислоты и ускоряется обычными катализаторами реакций нуклеофильного присоединения к изоцианатной группе.

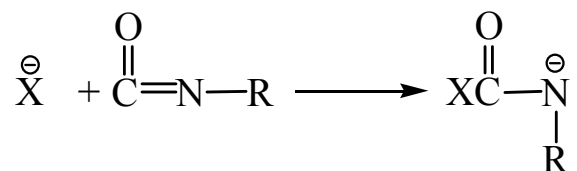
4. Реакция изоцианатов с аминами протекает с образованием замещенного карбамида:



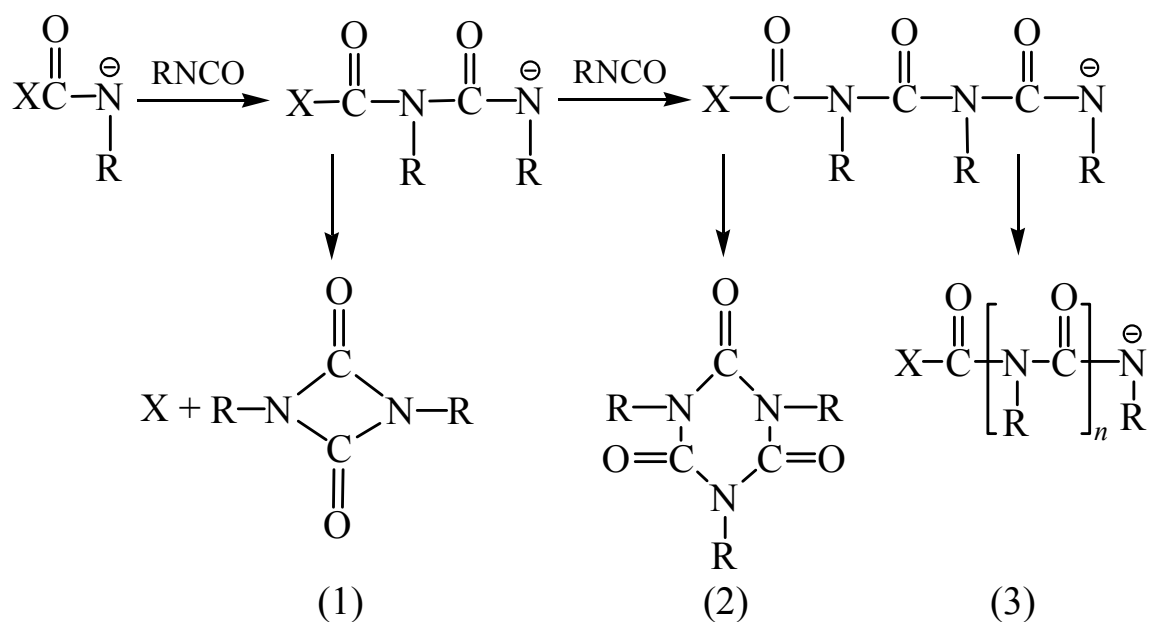
С алифатическими аминами реакция быстро протекает при 0–25°C без катализатора. Ароматические амины реагируют аналогичным образом, хотя и с меньшей скоростью.

Полимеризация изоцианатов легко протекает по анионному механизму под действием третичных аминов, алколюлятов и карбоксилатов щелочных металлов и т. д. Иницируется взаимодействием

соответствующего катализатора и мономера с образованием активного центра – аза-аниона:



Рост цепи – это последовательное присоединение молекул мономера к активному центру. В зависимости от условий проведения реакции и типа инициатора образуются различные продукты. Если цепь обрывается с потерей группы на стадии присоединения двух молекул мономера, то образуются циклические димеры (1). Если присоединяется третья молекула изоцианата, то образуется циклический тример (2). Если обрыв цепи происходит относительно редко, то образуется линейный полимер структуры N-замещенного полиамида (3):



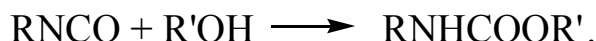
Практическое применение в лакокрасочной промышленности находят тримеры диизоцианатов изоциануратной структуры (2). Это обусловлено:

- 1) возможностью получения на их основе полифункциональных изоцианатов;
- 2) высокой термостойкостью изоциануратного цикла.

Так, уретановое звено полимера рвется уже при 150–200°C, в то время как термическая деструкция изоцианурата начинается при 300°C.

### 9.6.2. Блокированные изоцианаты

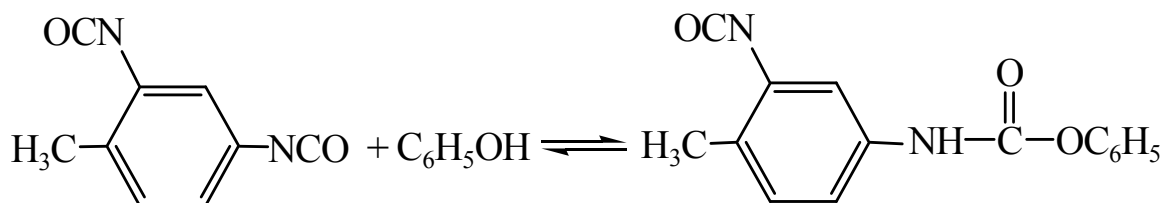
Блокированные изоцианаты образуются при взаимодействии изоцианатов с различными блокирующими агентами: (R'OH)–фенолами, ε-капролактамом и т. д.



При растворении блокированных изоцианатов в растворе гидроксилсодержащего олигомера получается материал, стабильный при комнатной температуре и отверждающийся при нагревании.

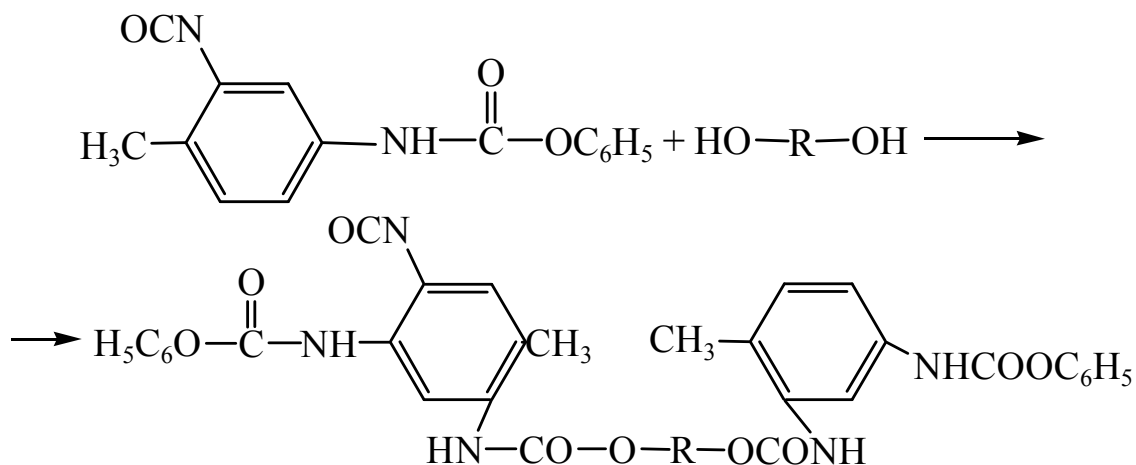
В процессе высокотемпературного (>100°C) отверждения выделяется блокирующий агент, и изоцианат реагирует с гидроксилсодержащим олигомером с образованием уретановых связей. Температура зависит от характера заместителя в изоцианате R и блокирующем агенте R'.

Блокированные ароматические изоцианаты (R = Ar) имеют температуру «деблокировки» ниже, чем у алифатических. В качестве блокированных изоцианатов используют преполимеры на основе сложных олигоэфиров и тримеры 2,4-толуилендиизоцианата, в которых изоцианатные группы блокированы фенолом. Исходное сырье для их получения – продукт взаимодействия 2,4-толуилендиизоцианата и фенола в мольном соотношении (1:1) – монофенилуретан:

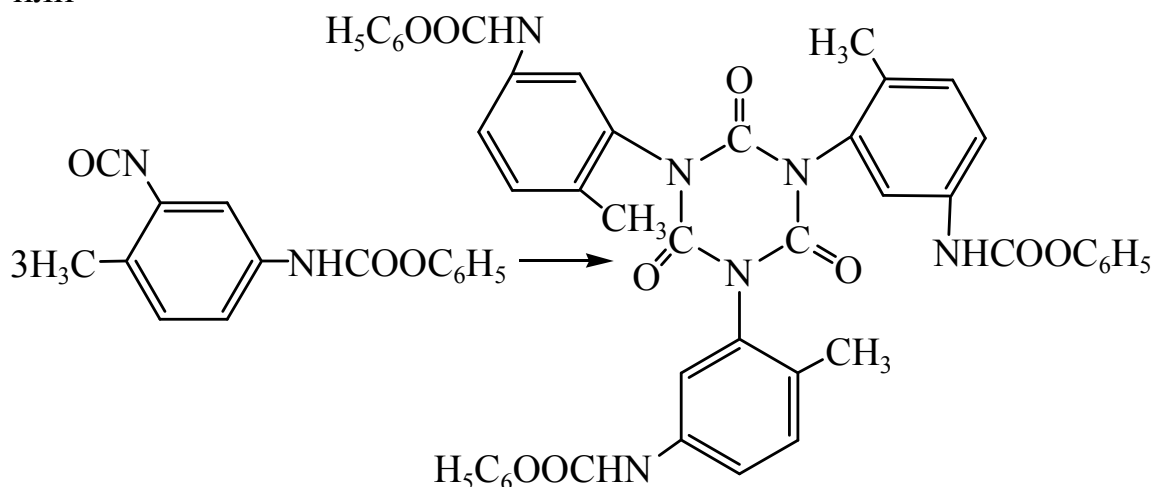


В этом продукте одна изоцианатная группа блокирована.

Образование блокированного преполимера или тримера толуилендиизоцианата происходит при участии свободной изоцианатной группы монофенилуретана:



или

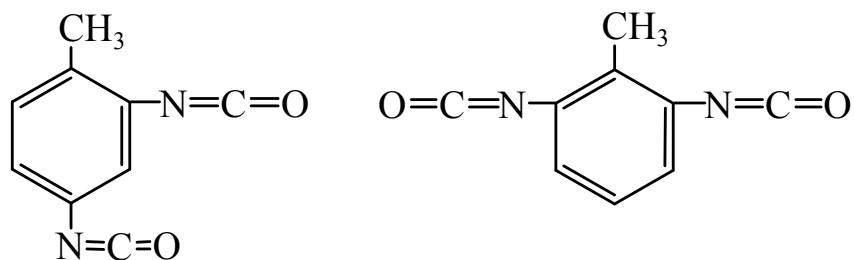


Полиуретановые лакокрасочные материалы на основе блокированных фенолом изоцианатов отверждают при 150–180°C. Такие материалы используют в электротехнической промышленности (эмалирование проводов, пропитка обмоток электродвигателей и др.).

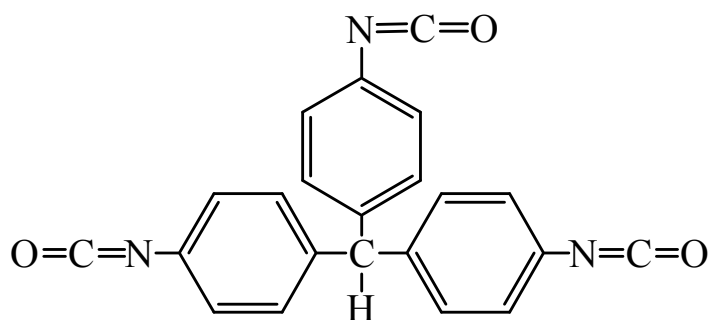
### 9.6.3. Полиэфируретаны

Сложные олигоэфиры, применяемые в сочетании с изоцианатами, получают взаимодействием небольшого избытка этиленгликоля или глицерина с алифатическими двухосновными кислотами или фталевым ангидридом. Свойства олигоэфиров регулируют изменением молекулярной массы, разветвленности и содержания гидроксильных групп.

Среди мономерных ди- и триизоцианатов, способных взаимодействовать с олигоэфирами, наиболее часто используют 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианаты (обычно их смеси):



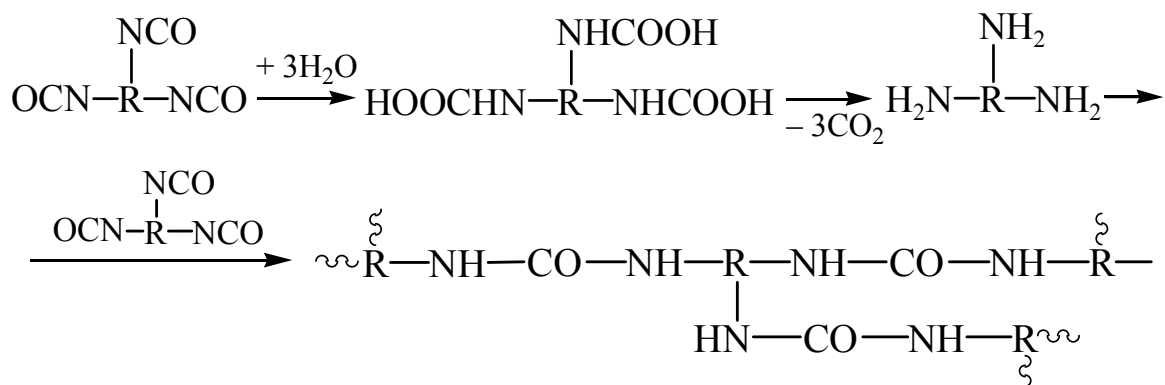
Группа –N=C=O в пара-положении в 7–8 раз активнее, чем изоцианатная группа в орто-положении. Применяется также 4,4',4''-триизоцианат-трифенилметан.



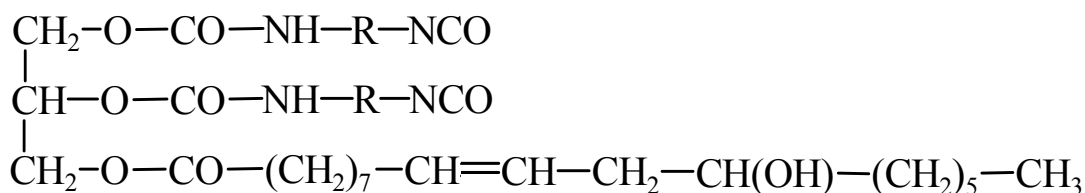
Его используют в виде 20%-ного раствора в метилен- или этиленхлориде. Применяют также 1,6-гексаметилендиизоцианат и др.

Комбинации ди- и полиизоцианатов с гидроксилсодержащими олигоэфирами применяют для создания двухупаковочных ЛКМ (лаков). После смешения лаки имеют ограниченный срок годности (6–8 ч), так как в них начинается процесс поликонденсации, заканчивающийся на подложке образованием пространственного полимера. Но в последние годы разработаны и одноупаковочные лаки.

*Лаки, отверждаемые влагой воздуха*, – это концентрированные растворы в органических растворителях конденсатов ди- или полиолов с диизоцианатами в соотношении  $\text{NCO} / \text{OH} = 2 / 1$ , которые содержат уретановые связи и свободные изоцианатные группы. В тонких пленках под действием влаги воздуха (после испарения растворителя) происходит превращение ди- и триизоцианата в пространственный полимер:



Диизоцианаты для лаков этого типа получают на основе моноглицерида касторового масла:



Такой продукт выпускается в виде 70%-ного толуольного раствора и используется как одноупаковочный паркетный лак.

#### 9.6.4. Лакокрасочные материалы на основе полиуретановых пленкообразователей

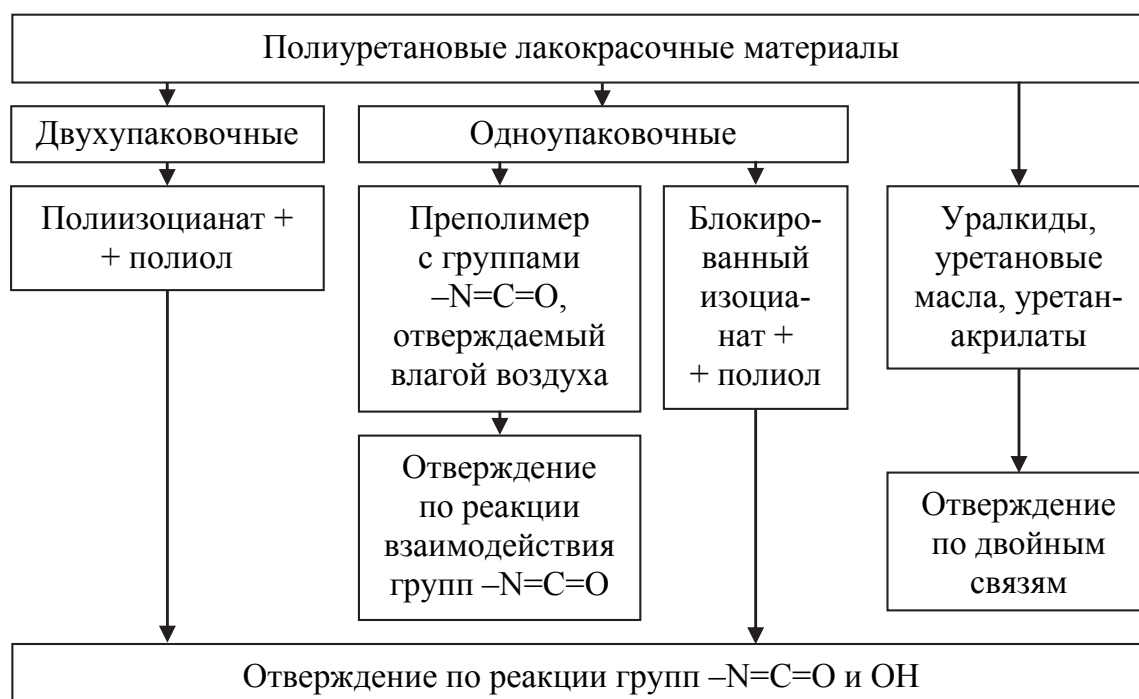
Полиуретановые пленкообразователи используют для получения высококачественных покрытий с хорошей адгезией к различным подложкам. Повышение адгезии объясняется наличием в полимере свободных групп  $-N=C=O$ , которые за счет гидроксильных групп подложки образуют с ней прочную связь.

Покрытия на основе полиуретанов высокостойки к истиранию, термо- и морозостойкие, обладают хорошим блеском, хорошими диэлектрическими свойствами. По стойкости к различным агрессивным воздействиям (газы, кислоты, щелочи, ароматические углеводороды и др.) они превосходят большинство известных покрытий.

Недостатки полиуретановых лакокрасочных составов – повышенная токсичность, сравнительная дороговизна, пожелтение покрытий. Пожелтение покрытий вызывается различными причинами, одна из которых связана с наличием в них свободных легкоокисляющихся аминогрупп.

Полиуретановые лаки и эмали используются преимущественно для окраски самолетов, подвижного состава железнодорожного транспорта, мебели, кожи, паркета, изделий из цветных металлов и пр.

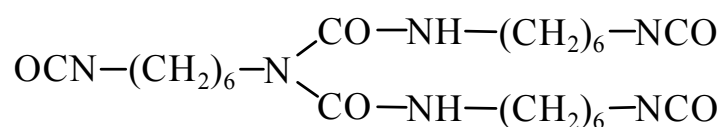
Классификация полиуретановых лакокрасочных материалов может быть представлена схемой.



Большинство неорганических пигментов непригодны для композиций, содержащих свободные изоцианаты, ввиду присутствия примесей влаги, кислот и т. п. Кроме того, свинцовые пигменты и окись цинка катализируют реакции изоцианатных групп. Для полиуретановых эмалей разработаны специальные марки пигментов (диоксида титана, железистых пигментов, сажи и пр.).

#### 9.6.5. Технология получения полиизоцианата-биурета

В отечественной промышленности выпускается алифатический полиизоцианат-биурет на основе гексаметилендиизоцианата. Это продукт взаимодействия 3 молей гексаметилендиизоцианата с 1 молею воды:



Синтез ведут при избыточном количестве изоцианата, который подавляет побочные реакции образования полимочевин. Гексаметилендиизоцианат и вода плохо смешиваются друг с другом, поэтому воду вводят в смеси с растворителями (диоксаном или ацетоном). Из-за избытка гексаметилендиизоцианата содержание его в реакционной смеси после окончания процесса составляет 40–50%. Мономер удаляют до его содержания в целевом продукте не более 1,0–1,5%. Это обусловлено как высокой токсичностью гексаметилендиизоцианата, так и необходимостью регенерации дорогостоящего и дефицитного мономера. Его удаляют в тонкопленочных роторных испарителях при 120–160°C и остаточном давлении 0,26–0,40 кПа.

Технологическая схема производства полиизоцианата-биурета представлена на рис. 92. В реактор 9, снабженный пароводяной рубашкой, загружают гексаметилендиизоцианат и нагревают до 135–137°C. Затем порциями подают 50%-ную водно-ацетоновую смесь с таким расчетом, чтобы мольное соотношение диизоцианата и воды в реакционной массе составляло 3 / 1. Реакция экзотермична, поэтому во избежание перегрева предусмотрено охлаждение реактора водой. По окончании процесса полиизоцианат-биурет отфильтровывают на патронном фильтре 16 от нерастворимых побочных продуктов реакции и отгоняют от него непрореагировавший гексаметилендиизоцианат в тонкопленочном роторном испарителе 5 при постепенном подъеме температуры от 110 до 160°C и остаточном давлении 0,26–0,67 кПа.



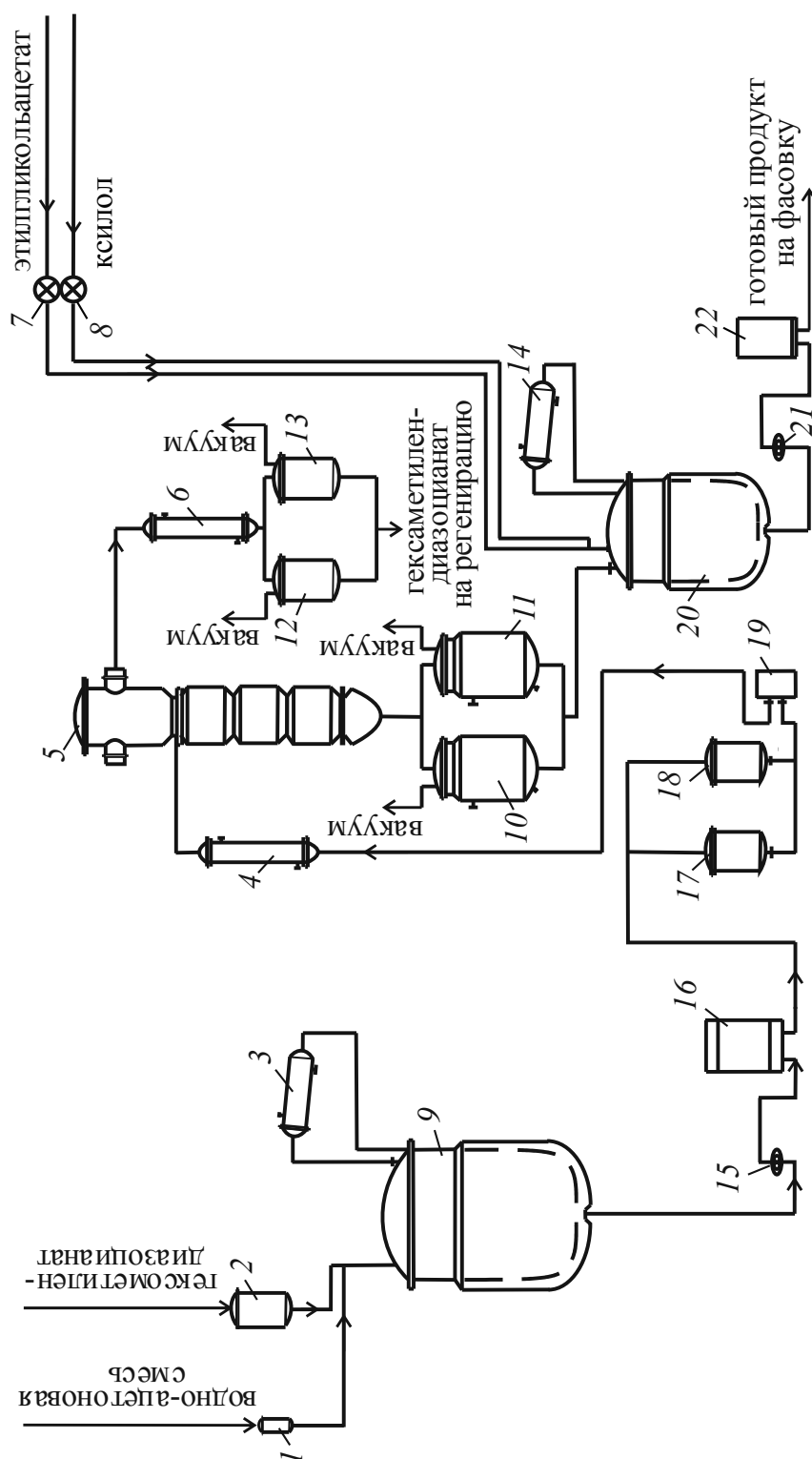


Рис. 92. Технологическая схема производства полиизоцианата-биурета:

1, 2 – объемные мерники; 3, 6, 14 – конденсаторы; 4 – подогреватель; 5 – тонкоплочный роторный испаритель; 7, 8 – жидкостные счетчики; 9 – реактор с паровой рубашкой; 10, 11 – приемники полиизоцианата-биурета; 12, 13 – вакуум-приемники; 15, 21 – шестеренчатые насосы; 16, 22 – патронные фильтры;

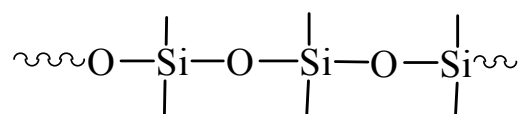
17, 18 – промежуточные емкости; 19 – насос-дозатор; 20 – смеситель

Отогнанный гексаметилендиизоцианат собирают в вакуум-приемниках 12 и 13, а полиизоцианат-биурет, не содержащий остаточного гексаметилендиизоцианата, – в приемниках 10 и 11. Затем полиизоцианат-биурет растворяют в смеси органических растворителей (этилглицольацетат и ксилол) в смесителе 20 при 45°C. Фильтруют от механических примесей на патронном фильтре 22 и отправляют на фасовку.

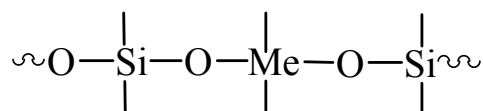
## 9.7. Элементоорганические пленкообразующие полимеры

Кремнийорганические полимеры (олигомеры) – высокомолекулярные соединения, содержащие атомы кремния и углерода в составе элементарного звена цепи. В зависимости от строения макромолекулы различают:

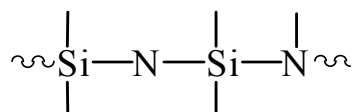
- полимеры (олигомеры) с неорганическими главными цепями: полиорганосилоксаны



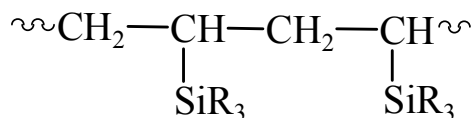
- полиметаллорганосилоксаны



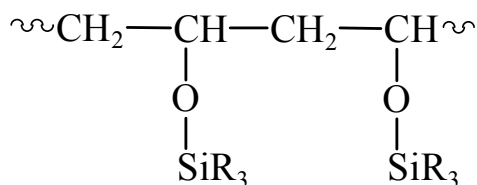
- полиорганосилазаны



- полимеры с органическими главными цепями: полиорганосиланы



- полиалкиленсиланы



В лакокрасочной промышленности наиболее применимы *полиорганосилоксаны*. Они уникальны по свойствам – термо-, морозо- и светостойки. Покрытия на их основе обладают высокими защитными свойствами, низким водопоглощением, стабильностью свойств в широком интервале температур. Молекулярная масса полиорганосилоксанов изменяется в широких пределах от  $1 \cdot 10^2$  до  $3 \cdot 10^6$ .

Получают полиорганосилоксаны двумя методами:

- 1) гидролитической поликонденсацией хлор- или алкоксисиланов (молекулярная масса от 100 до 50 000);
- 2) полимеризацией циклических олигоорганосилоксанов (молекулярная масса от 50 000 и выше).

Уникальность свойств этих полимеров обусловлена специфическим характером связи Si–O и ее влиянием на соединенные с атомом кремния органические заместители. C–Si-связь – одна из наиболее прочных (422–494 кДж/моль).

Высокая энергия и ионный характер силоксановой связи обуславливают значительную термическую стабильность силоксанов.

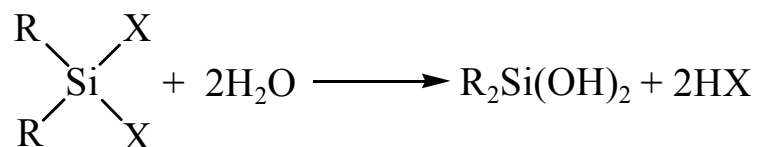
Гибкость полисилоксановой молекулы уменьшается при замещении метильных групп у атома кремния пропильными, трифторпропильными или фенильными. Макромолекула полиорганосилоксанов имеет спиралевидную форму и образует «клубок» с «выставленными наружу» углеводородными радикалами. Такая форма макромолекулы объясняет многие физические свойства полиорганосилоксанов – гидрофобность, сжимаемость, слабое межмолекулярное взаимодействие, которое, в свою очередь, обуславливает низкий температурный коэффициент вязкости и низкое поверхностное натяжение.

*Основное исходное сырье:* алкил(арил)хлорсиланы  $R_xSiCl_{4-x}$ , где  $x = 1-3$ , и замещенные эфиры ортокремниевой кислоты – алкил(арил)алкоксисиланы  $R_xSi(OC_2H_5)_{4-x}$ , где  $x = 1-3$ .

Химическое строение	Температура кипения, °C
Метилтрихлорсилан $CH_3SiCl_3$	66,1
Диметилдихлорсилан $(CH_3)_2SiCl_2$	72
Дифенилдихлорсилан $(C_6H_5)_2SiCl_2$	304
Трифенилэтоксисилан $(C_6H_5)_3SiOC_2H_5$	344

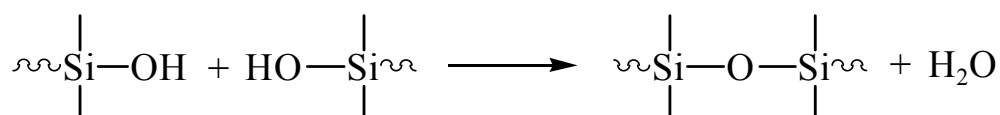
### 9.7.1. Общие понятия и способы получения элементоорганических полимеров

Гидролитическая поликонденсация основана на том, что многие функциональные группы, связанные с кремнием (преимущественно галоид и алкоксигруппы), способны легко гидролизоваться с образованием органосиланолов:



Здесь X – галоид или алкоксигруппа.

Последующая конденсация органосиланолов приводит к образованию поли(олиго)органосилоксанов:



Константы скорости гидролиза различных алкоксисиланов в зависимости от характера алкоксидного заместителя резко снижаются в ряду

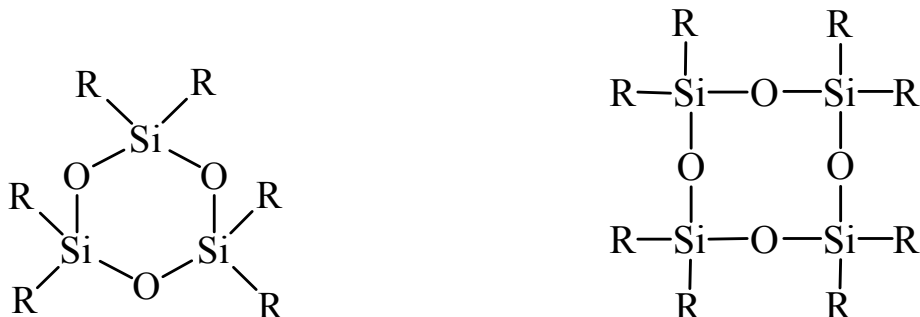


Увеличение электроотрицательности заместителей, связанных с атомами кремния или кислорода, повышает склонность алкоксисиланов к гидролизу. Реакция катализируется кислотами и основаниями. Молекулярная масса олигомеров сравнительно невысока. Это термореактивные олигомеры, способные отверждаться при 200–250°C в течение 5–10 ч. Катализаторы – соли металлов (Zn, Pb, Fe, Sn, Mn, Co, Ca). При их использовании  $T = 100\text{--}150^\circ\text{C}$ ; 1–1,5 ч.

Рассмотрим второй способ.

Полимеризацию циклических олигоорганосилоксанов используют для получения линейных полиорганосилоксанов с молекулярной массой от 50 000 до 3 000 000. Исходные соединения – это предварительно полученные циклические шести- и восьми-членные органосилоксаны, причем шестичленные циклы более реакционноспособны, чем восьми-членные, из-за большей напряженности.

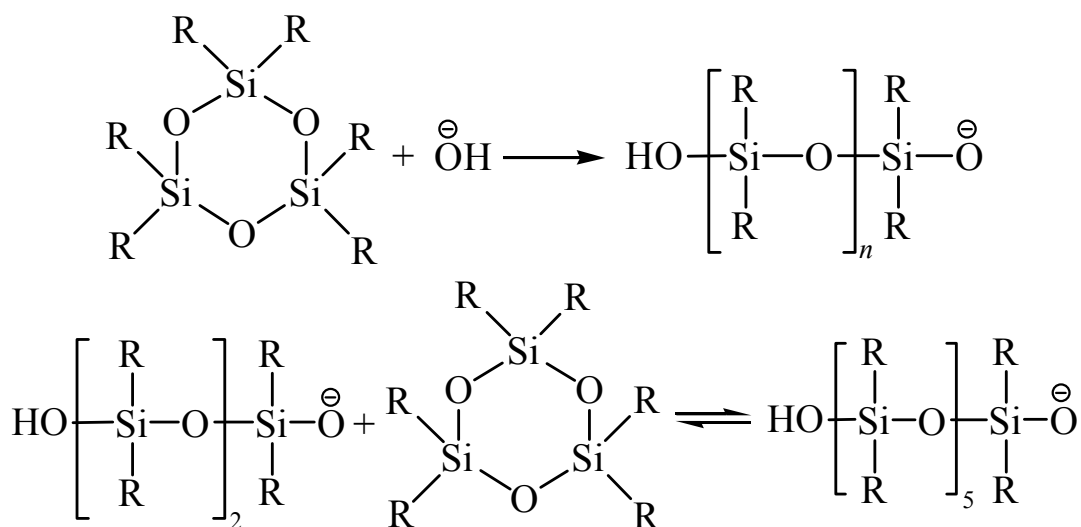
Структура исходных циклических органосилоксанов может быть представлена следующим образом:



Здесь R = H, алкил или арил.

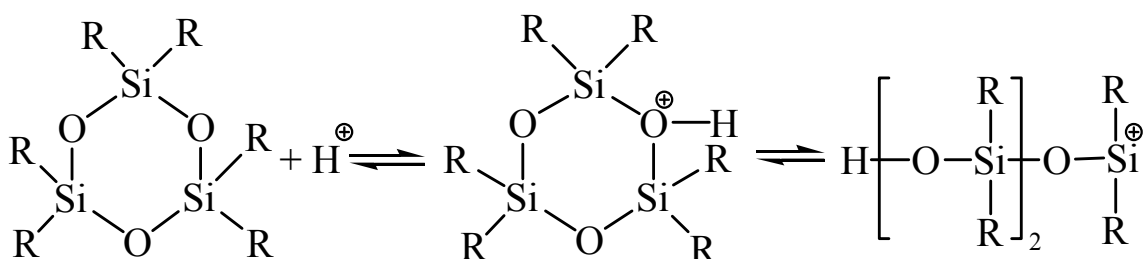
Скорость процесса зависит от природы групп, связанных с атомом кремния, и убывает в ряду  $H > CH_3 > C_2H_5 > C_6H_5$ . Циклосилоксаны полимеризуются под действием нуклеофильных (сильные основания KOH и др.) или электрофильных (сильные протонные и апротонные кислоты HCl,  $H_2SO_4$ ,  $AlCl_3$ ,  $TiCl_4$ ) агентов по ионному механизму (соответственно анионному или катионному).

Схема процесса анионной полимеризации такова:

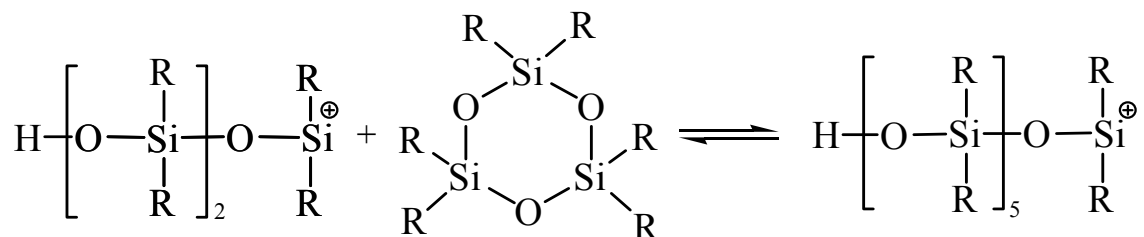


и т. д.

Катионная полимеризация протекает по схеме



Образующийся силений-катион ( $\text{Si}^+$ ) является активным центром катионной полимеризации:



Для получения пленкообразующих используется исключительно первый способ.

### 9.7.2. Технология производства олигоорганосилоксанов

Олигоорганосилоксаны, находящие применение в лакокрасочной промышленности, обычно выпускаются в виде растворов в органических растворителях (лаков). Технологический процесс производства олигоорганосилоксанов может осуществляться как периодическим, так и непрерывным способом. Периодическая технологическая схема, по которой может быть организовано производство олигоорганосилоксана гидролитической конденсацией хлорсиланов, приведена на рис. 93.

В смесителе 9 готовят раствор хлорсиланов в толуоле. Гидролиз проводят в аппарате 18, в который предварительно приготовленный раствор хлорсиланов постепенно подается под слой воды (в нижнюю часть аппарата) через барботер при непрерывном перемешивании. Из-за высокой экзотермичности процесса рубашку аппарата непрерывно охлаждают водой, следя за тем, чтобы температура в реакторе не поднималась выше 40–50°C. По окончании гидролиза реакционную массу расслаивают и отделяют соляную кислоту (водный слой). После промывки оставшейся реакционной массы от следов  $\text{HCl}$  ее передают в аппарат 10, в котором проводят обезвоживание продукта гидролиза, удаляя воду отгонкой в виде азеотропной смеси с толуолом. Одновременно происходит концентрирование реакционной массы. Затем концентрированный гидролизат передают в аппарат 19, предназначенный для проведения поликонденсации. Поликонденсацию проводят при 20–40°C в присутствии катализатора  $\text{KOH}$ . Процесс контролируют по вязкости реакционной массы. По достижении заданной вязкости реакционную массу нейтрализуют соляной кислотой и добавляют толуол до получения продукта с содержанием основного вещества 30–55%.

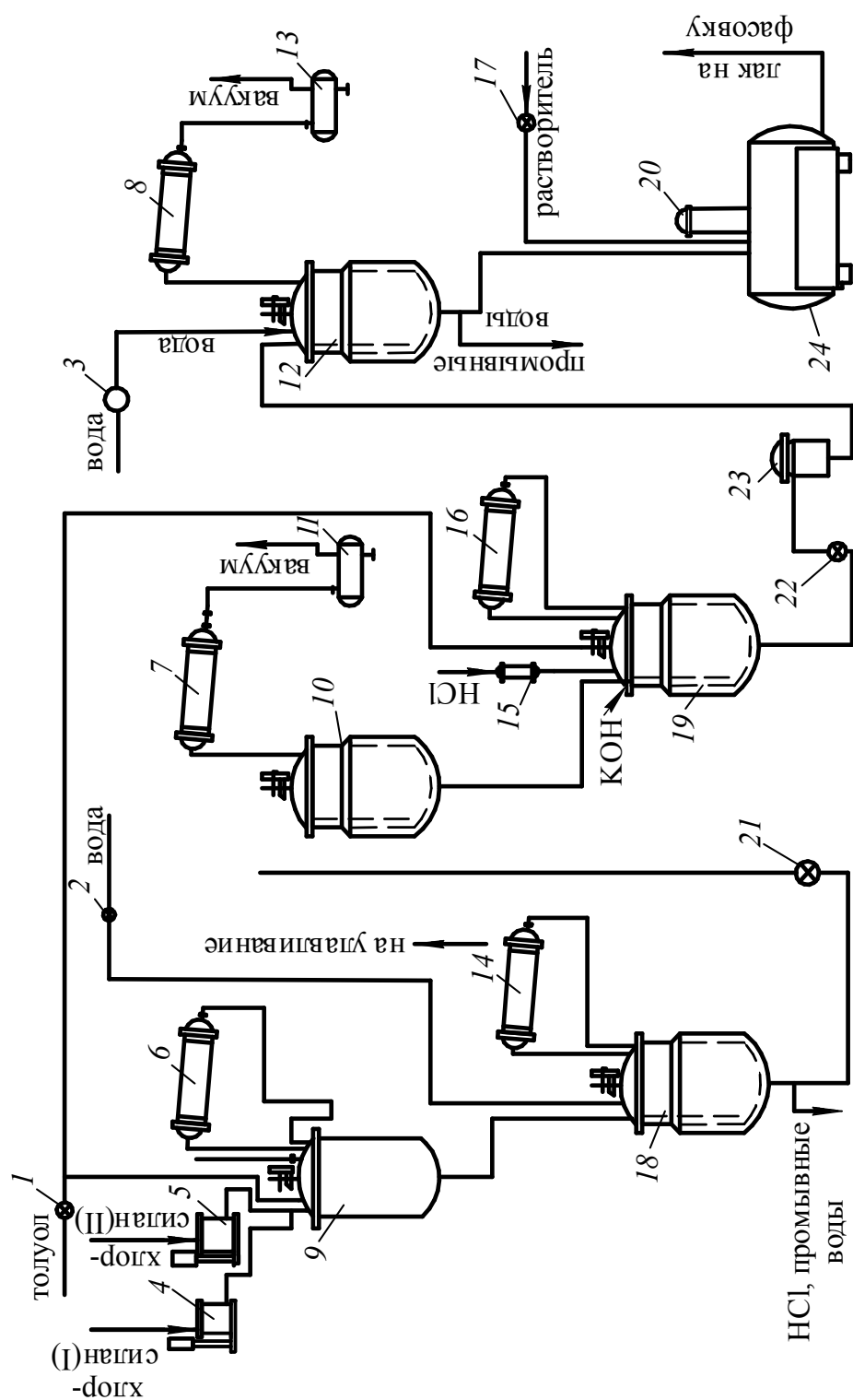


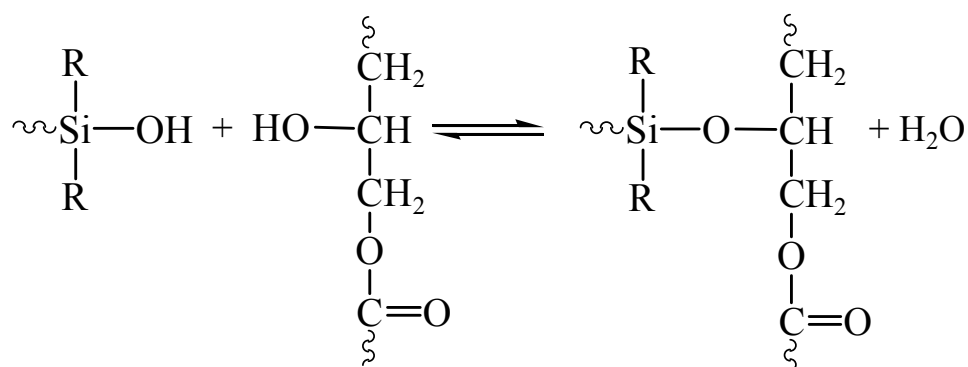
Рис. 93. Технологическая схема производства немодифицированного олигоорганосилоксанового лака:  
 1–3 – жидкостные счетчики; 4, 5 – весовые мерники; 6–8, 14, 16, 20 – конденсаторы; 9 – смеситель;  
 10, 12, 18, 19 – реакторы; 11, 13 – приемники; 15 – объемный мерник; 21, 22 – дозировочные насосы;  
 23 – тарельчатый фильтр; 24 – горизонтальный смеситель

Разбавленный раствор фильтруют на фильтре 23, с которого он поступает в аппарат 12. В этом аппарате раствор олигомера отмывают от остатков соли водой, после чего отгоняют толуол в приемник 13. Одновременно происходит и осушка олигомера. Стандартизация готового продукта проводится в смесителе 24.

По этой же схеме можно получать и олигоорганосилоксаны на основе алкоксисиланов, однако следует иметь в виду особенности гидролиза этих соединений в сравнении с хлорсиланами.

### 9.7.3. Модифицированные кремнийорганические пленкообразователи. Реакции отверждения. Лакокрасочные материалы на основе модифицированных кремнийорганических пленкообразователей

Модификацию олигоорганосилоксанов проводят олигомерами самых различных видов: олигоэфирами, высыхающими или не высыхающими алкидами, феноло-, карбамидо- и меламинаформальдегидными олигомерами, эпоксидами, полиарилатами и эфирами целлюлозы. Химическая основа модификации – взаимодействие функциональных силанольных групп олигоорганосилоксанов с функциональными группами олигомеров-модификаторов, преимущественно гидроксильными. Схема взаимодействия олигоорганосилоксанов, например, с алкидным олигомером такова:



Для получения модифицированных олигоорганосилоксанов олигомер-модификатор обычно добавляют в процессе синтеза олигоорганосилоксана перед стадией поликонденсации, которую затем ведут в отсутствие катализатора при температуре до 180°C. Одновременно идут процессы конденсации олигоорганосилоксана и его соконденсации с олигомером-модификатором.

Существует и другой способ модификации олигоорганосилоксанов: проводят простое смешение предварительно полученных растворов олигоорганосилоксана и олигомера-модификатора.



Химическое взаимодействие между этими олигомерами в данном случае происходит лишь в процессе отверждения на подложке. Соотношение олигоорганосилоксана и олигомера-модификатора может варьироваться в широких пределах, при этом доля олигоорганосилоксана изменяется от 25 до 75%.

Отверждение модифицированных олигоорганосилоксанов происходит за счет различных реакций, характер которых во многом определяется массовой долей и видом использованного олигомера-модификатора. К числу этих реакций относятся:

1) соконденсация олигоорганосилоксана с олигомером-модификатором (роль этой реакции особенно велика при отверждении материалов, приготовленных простым смешением растворов);

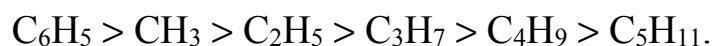
2) каталитическая полимеризация циклических фрагментов олигоорганосилоксанов;

3) реакции, протекающие с участием функциональных групп олигомеров-модификаторов, например эпоксидных, двойных связей жирно-кислотных остатков и др.

Разнообразный характер этих реакций обуславливает неодинаковый температурный режим процессов отверждения модифицированных олигоорганосилоксанов – от 20 до 200°C.

Модифицированные олигоорганосилоксаны (в сравнении с немодифицированными) обладают значительно более высокой механической прочностью, адгезией и улучшенной стойкостью к перепаду температур. Кроме того, они более дешевы. Но при модифицировании несколько снижаются термическая стабильность и диэлектрические показатели. При прочих равных условиях лучшими свойствами обладают модифицированные олигоорганосилоксаны, полученные соконденсацией, а не смешением. Материалы на их основе широко применяются для получения термостойких покрытий с высокими физико-механическими показателями, защитно-декоративных покрытий, отличающихся высокой атмосферо-, морозо- и водостойкостью.

Лакокрасочные материалы на основе олигоорганосилоксанов термостабильны: они способны работать длительное время при 180–200°C. Термическая стойкость полиорганосилоксанов зависит от природы заместителей при атомах кремния:



Конечным продуктом термоокислительной деструкции олигоорганосилоксанов является полимер состава  $(\text{SiO}_2)_n$ , сохраняющий

высокие диэлектрические характеристики и некоторую прочность в противоположность продуктам разложения органических полимеров.

Покрyтия на основе олигоорганосилоксанов обладают высокими диэлектрическими характеристиками, которые при 200°С на два порядка выше, чем те же показатели органических полимеров. Они негорючи, стойки к действию низких температур (вплоть до –60°С). Покрyтия хорошо сохраняют внешний вид и глянец после длительной выдержки при 200–250°С. Например, после выдержки в течение 100 ч при 200°С глянец силикоханового покрyтия незначительно уменьшается (потеря около 10%), а затем сохраняется неизменным при данной температуре. Такие покрyтия сравнительно инертны по отношению к большинству химических реагентов, кроме концентрированных кислот и щелочей. Разбавленные кислоты, щелочи, растворы солей металлов оказывают на них лишь незначительное воздействие.

Олигоорганосилоксаны обладают высокой радиационной стойкостью, которая в значительной степени зависит от типа замещающих групп у атома кремния. Олигомеры, содержащие алифатические группы, легче разрушаются при облучении по сравнению с олигомерами, содержащими ароматические группы. Стабильность олигоорганосилоксанов при воздействии ионизирующих излучений возрастает с увеличением содержания фенильных групп в органической части молекулы.

Покрyтия высоко свето- и атмосферостойки. Не меняют цвета при длительной эксплуатации в жестких условиях, в том числе и в условиях тропического климата.

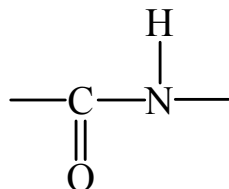
На основе олигоорганосилоксанов получают ЛКМ для термо-, водо-, свето- и атмосферостойких покрyтий. Их используют для покрyтия проводов, пропитки обмотки электродвигателей, для получения защитных покрyтий, работающих длительное время при температурах 300–500°С. Достаточно высокая химическая стойкость позволяет применять их для окраски различных предметов домашнего обихода и промышленного оборудования.

Полидиметилсилоксаны слабо изменяют цвет под действием УФ-облучения в вакууме, их используют при получении белых терморегулирующих покрyтий для космических летательных аппаратов.

Недостатки: низкая адгезия, незначительная стойкость к действию минеральных солей и органических растворителей, невысокие механические характеристики. С целью повышения этих показателей проводят модификацию олигоорганосилоксанов.

## 9.8. Полиамиды

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

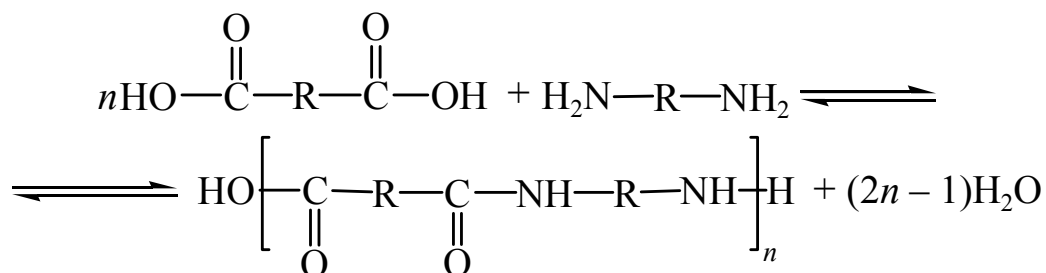


Полиамиды могут быть образованы по реакции как поликонденсации, так и ионной полимеризации.

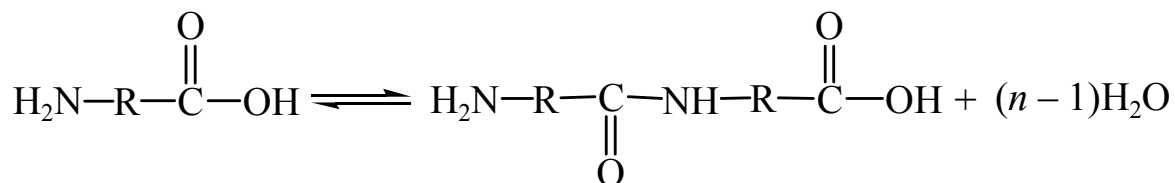
Полиамиды по реакции поликонденсации получают взаимодействием полиаминов с поликарбоновыми кислотами и их производными (реакции полиамидирования).

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

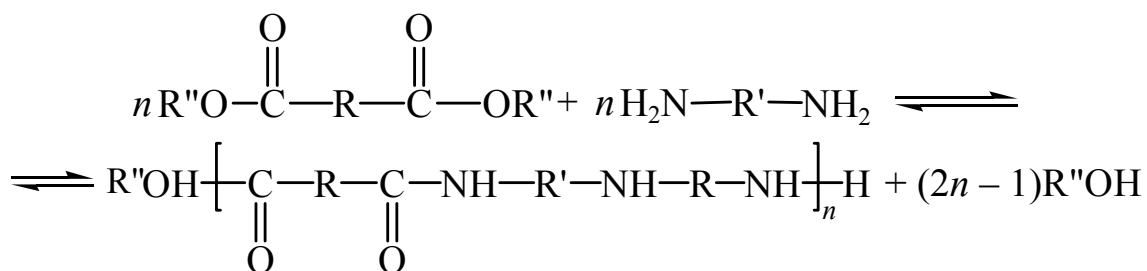
Реакция кислот с аминами может быть представлена схемой



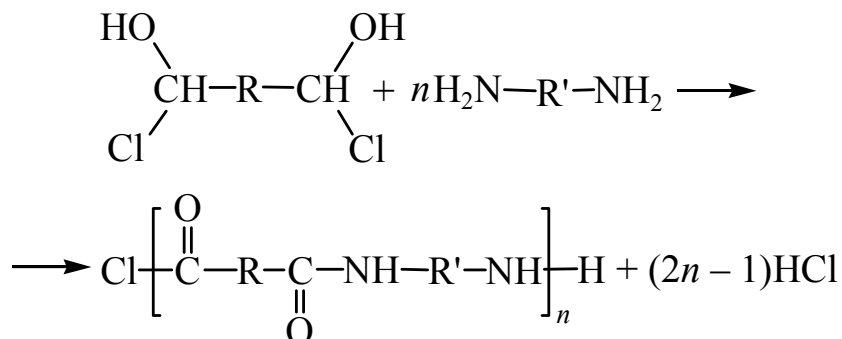
Частным случаем реакции является гомополиконденсация аминокарбоновых кислот:



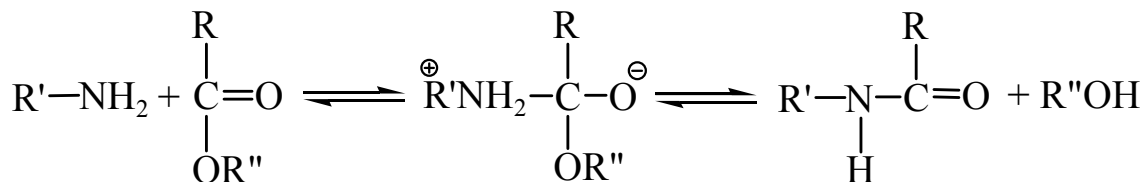
При взаимодействии эфиров карбоновых кислот с аминами реакцию полиамидирования можно представить следующим образом:



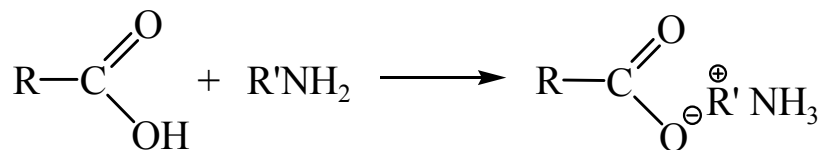
Полиамидирование хлорангидридов – процесс практически неравновесный:



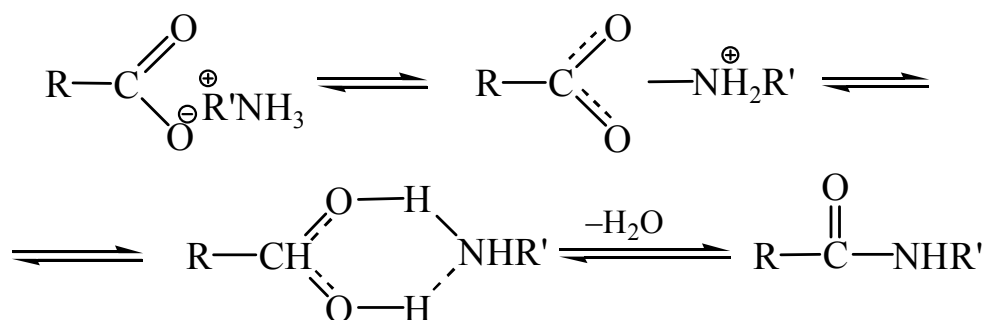
Алифатические амины – сильные нуклеофильные агенты. Они относительно легко реагируют со всеми производными карбоновых кислот; вследствие этого применение хлорангидридов для ацилирования алифатических аминов нецелесообразно и при получении полиамидов из этих аминов используют в основном карбоновые кислоты и их эфиры. Особенно легко (иногда даже при комнатной температуре) алифатические амины реагируют с эфирами карбоновых кислот. Механизм этой реакции можно представить следующим образом



Реакция полиамидирования кислот протекает через образование соли амина:



которая в более жестких температурных условиях ( $> 200^\circ\text{C}$ ) превращается в амид:

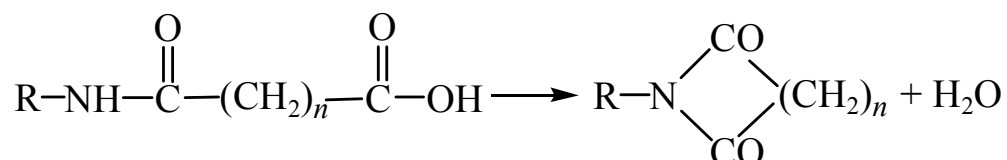


Ароматические амины – более слабые нуклеофильные агенты – без катализатора взаимодействуют лишь с хлорангидридами, причем реакция протекает в очень мягких условиях. Полиамидирование хлорангидридов – практически единственная реакция, используемая для получения полиамидов с ароматическими аминами.

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.

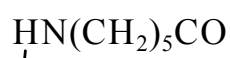
Равновесный характер процесса полиамидирования карбоновых кислот и их эфиров обуславливает необходимость достаточно полного удаления из реакционной массы низкомолекулярных побочных продуктов. Поэтому завершающие стадии процесса синтеза полиамидов из этих производных карбоновых кислот часто ведут под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

При выборе исходных мономеров для синтеза полиамидов необходимо учитывать склонность функциональной группы концевого звена макромолекулы к циклизации:



В случае возможности образования пяти- или шестичленных циклов ( $n = 2$  или  $3$ ) основными продуктами полиамидирования являются индивидуальные циклические соединения. Поэтому такие дикарбоновые кислоты, как янтарную, глутаровую, фталевую, нельзя использовать для синтеза полиамидов. Образование циклов с большим числом атомов менее вероятно.

По реакции ионной полимеризации полиамиды получают из лактамов. Наибольшее применение для синтеза полиамидов имеет  $\epsilon$ -капролактam:

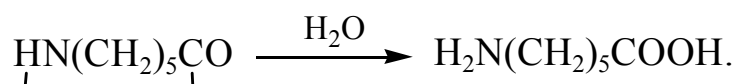


(температура плавления  $68,5\text{--}69^\circ\text{C}$ ; температура кипения  $262^\circ\text{C}$ ).

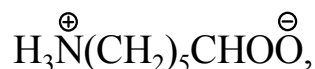
Полимеризация  $\epsilon$ -капролактама может осуществляться по катионному и анионному механизмам в присутствии таких катализаторов,

как неорганические кислоты, щелочные и щелочноземельные металлы, основания и т. д.

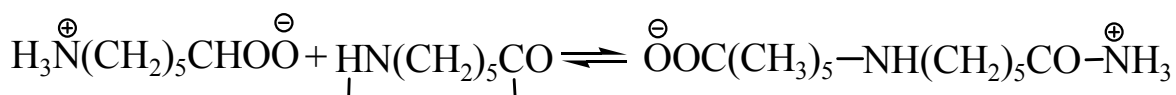
Полимеризацию проводят также при наличии воды (гидролитическая полимеризация), вызывающей гидролиз капролактама с образованием аминокислоты:



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  $\epsilon$ -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  $\epsilon$ -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 Na. 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  $\epsilon$ -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 для получения 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.

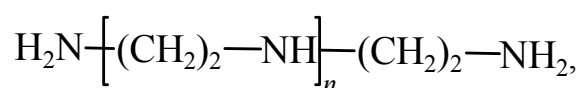
Полиамидные порошковые материалы применяются в основном для антифрикционных и износоустойчивых покрытий, а также для защиты химической аппаратуры и оборудования в пищевой промышленности.

Полиамиды в лакокрасочном производстве используются в качестве не только 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.

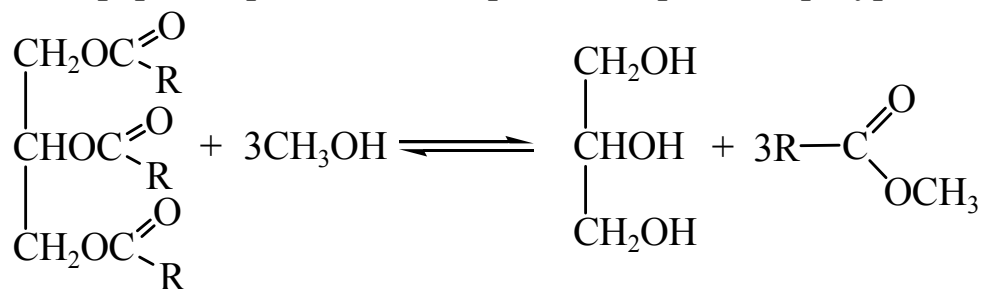
Полиэтиленполиамины, используемые при синтезе олигоамидов, – соединения общей формулы



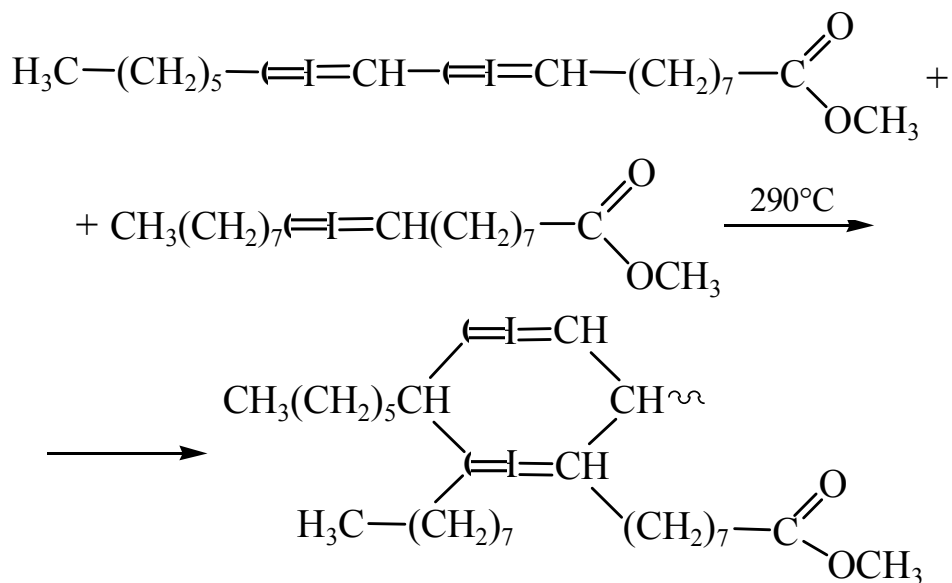
здесь  $n = 1-4$ .

Из производных жирных кислот растительных масел наиболее часто применяют метиловые эфиры димеризованных жирных кислот соевого масла, причем их получение включается в общую схему технологического процесса производства олигоамидов. Ниже приведены последовательные стадии данного процесса.

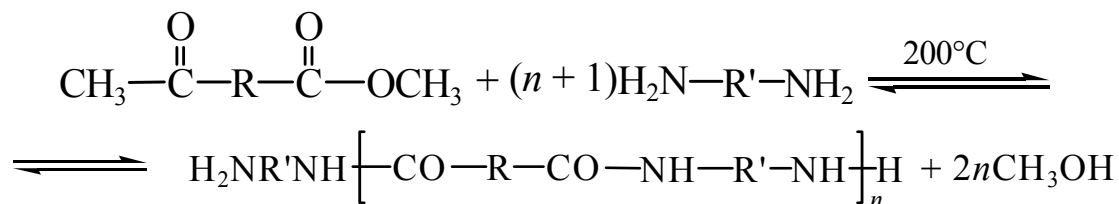
1. Метанолиз растительного масла, приводящий к образованию метиловых эфиров жирных кислот, протекает при температуре 60–70°C:



2. Димеризация метиловых эфиров жирных кислот, обусловленная взаимодействием жирно-кислотных остатков этих эфиров, по механизму 1,4-циклоприсоединения (реакция Дильса – Альдера):



3. Синтез олигоамида реакцией полиамидирования димеризованных эфиров жирных кислот:



Технологическая схема процесса производства таких олигоамидов представлена на рис. 94.





Первую стадию процесса – метанолиз масла – проводят в реакторе, снабженном пароводяной рубашкой. В реакторе вначале готовят раствор NaOH в метаноле, после чего загружают соевое масло и проводят алкоголиз при 60–70°C в течение 3,5 ч. По окончании метанолиза температуру понижают до 30°C и дают массе отстояться. При отстаивании масса разделяется на два слоя: верхний – метиловые эфиры и нижний – раствор метанола в глицерине. Нижний слой сливают, а от верхнего слоя отгоняют остаточный метанол в приемник 10 при небольшом разрежении (остаточное давление 70,6–81,3 кПа) и температуре 100°C. Затем реакционную массу охлаждают до 40–50°C и нейтрализуют ее серной кислотой (из объемного мерника 4), промывают горячей водой до нейтральной реакции и осушивают под вакуумом, отгоняя воду в приемник 10. Осушенные метиловые эфиры насосом 17 передают в реактор 11, снабженный электроиндукционным обогревом, в котором проводят их димеризацию при 290–295°C в течение 20–24 ч под инертным газом в присутствии антрахинона. Полученные димеры очищают от остаточных мономерных эфиров вакуум-отгонкой в токе азота при температуре 250°C и остаточном давлении 0,66–1,33 кПа. Отогнанные мономерные эфиры собирают в вакуум-приемнике 13, а оставшиеся димеризованные эфиры передают в реактор 14 и подвергают полиамидированию. Для этого в реактор 14 дополнительно загружают полиэтиленполиамин и осуществляют процесс в среде азота при постепенном подъеме температуры до 200°C, отгоняя низкомолекулярный побочный продукт – метанол в приемник 16. Контроль процесса на этой стадии ведут по количеству отогнанного метанола. По окончании полиамидирования от олигоамида отгоняют под вакуумом избыточный полиэтиленполиамин.

Синтезированные по этой технологии олигоамиды – вязкие смолообразные продукты. Их применяют в виде растворов в смесях ксилол–этиленцеллозольв (9/1) с содержанием основного вещества от 30 до 80% или без растворителя.

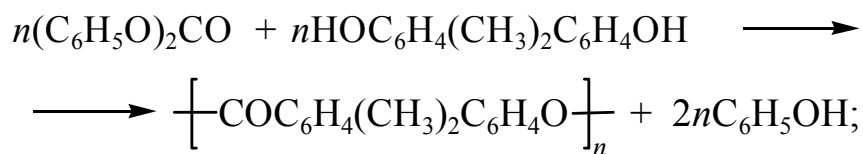
## 9.9. Поликарбонаты

*Поликарбонаты* – сложные полиэфиры угольной кислоты общей формулы

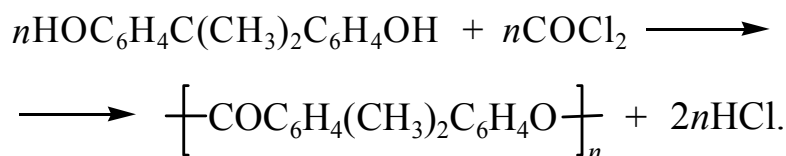


В промышленности их получают:

1) обменным взаимодействием диарил- или диалкилкарбонатов (чаще диарилкарбонатов) с двухатомным фенолом:



2) фосгенированием двухатомного фенола:



Реакцию дифенилкарбоната с двухатомным фенолом обычно проводят в расплаве при 150–300°C в отсутствие кислорода.

Наиболее применим в промышленности способ прямого фосгенирования гидроксилсодержащих соединений, который можно осуществлять:

- как межфазный процесс;
- в среде пиридина;
- в смеси пиридина с другим, более дешевым растворителем.

Наиболее экономичен и широко применим способ межфазной поликонденсации. По этому способу фосген пропускают через водный щелочной раствор бисфенола и органический растворитель. Реакцию проводят при 20–25°C с перемешиванием. Катализаторы – четвертичные аммониевые основания, ацетат натрия, третичные амины и их соли и др.

При проведении фосгенирования по второму варианту пиридин служит одновременно растворителем, акцептором хлористого водорода и катализатором процесса. Полимер из реакционной смеси выделяют осаждением подкисленной водой, метанолом и др. Молекулярную массу получаемого поликарбоната варьируют, изменяя температуру реакции, концентрацию двухатомного фенола, скорость пропускания фосгена и другие показатели.

Межфазной поликонденсацией и поликонденсацией в растворе можно получать поликарбонаты с молекулярной массой 200 000–500 000. Из растворов поликарбонатов в органических растворителях формируются пленки. Они имеют высокую прозрачность.

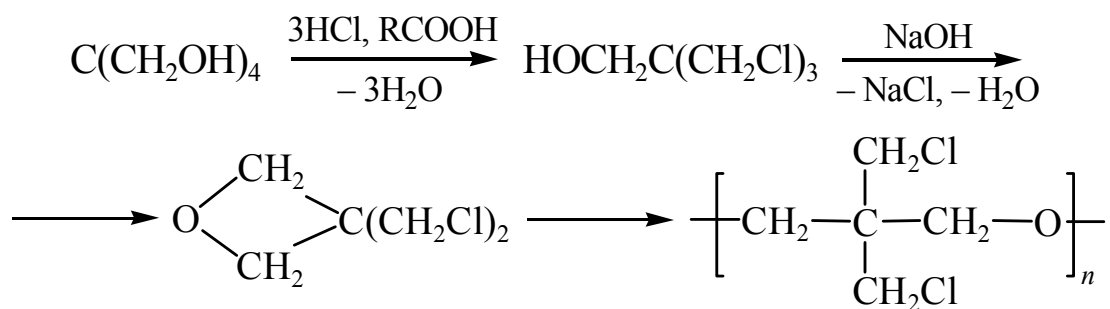
В интервале волн видимого света 500–800 нм она составляет 85% для образца толщиной 2 мм.

Поликарбонаты – хорошие диэлектрики. Диэлектрические свойства поликарбоната на основе дифенилолпропана мало изменяются в широком интервале температур вплоть до 140°C. Поликарбонаты применяют в тех случаях, когда материал должен иметь высокие механическую прочность, теплостойкость, стабильность размеров, хорошие электроизоляционные свойства. Поликарбонаты используют для получения прочных пленок, лаков, клеев и других материалов.

### 9.10. Пентапласт

Пентапласт (пентон) получают полимеризацией 3,3-бис(хлорметил)-оксациклобутана.

Мономер синтезируют из пентаэритрита в две стадии. Сначала гидрохлорированием пентаэритрита в среде уксусной или масляной кислоты (при 80–140°C в течение 6–8 ч) получают трихлоргидрин. Его обрабатывают 2%-ным водным раствором щелочи при 90–95°C. Далее мономер полимеризуется в соответствующий полимер:



Полимеризацию проводят в среде органических растворителей (метиленхлорида, метилхлорида, сернистого ангидрида и др.) в присутствии  $\text{BF}_3$  при небольшом давлении, создаваемом в реакторе сухим азотом.

Пентапласт с приведенной вязкостью менее 1,6 применяют в основном для нанесения антикоррозионных покрытий на химическую аппаратуру и трубы. При получении защитных покрытий по металлу – при толщине до 0,5 мм – используют методы вихревого или газоплазменного напыления порошкообразного полимера.

Покрытие меньшей толщины наносят распылением (или с помощью кисти) суспензии пентона в органических растворителях с последующим спеканием при 200–220°C.

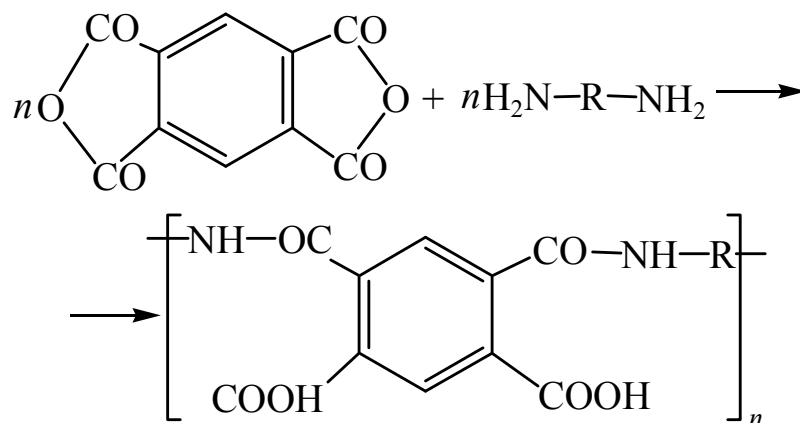
Покрытия из пентона обладают высокой химической стойкостью. По данному показателю пентон превосходит поливинилхлорид, но несколько уступает фторопластам. Он стоек к действию концентрированных минеральных кислот при нагревании до 100°C, но разрушается в кислотах окисляющего действия. Для повышения химической стойкости в пентон часто вводят тонкодисперсные наполнители, например оксид хрома.

### 9.11. Полиимиды

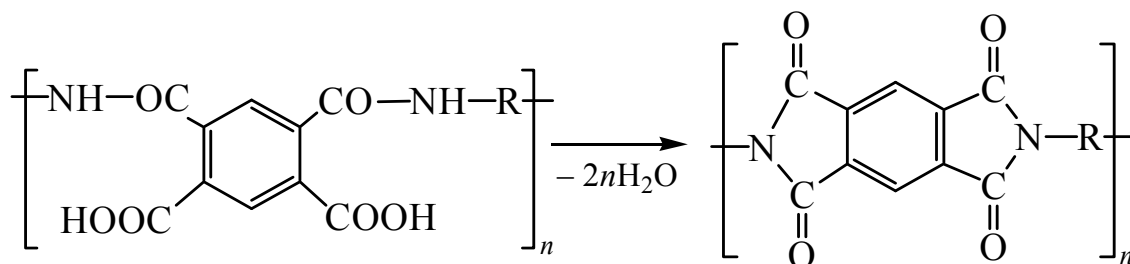
Полиимиды обладают высокой термической стабильностью. Их получают поликонденсацией диангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами.

Процесс проходит в две стадии.

1. Ацилирование диамина диангидридом тетракарбоновой кислоты с образованием полиамидокислоты:



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



Полиимиды не растворяются в органических растворителях, даже в таких сильнополярных, как диметилформамид 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 полиимидов 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 (нейтронов, электронов,  $\gamma$ -излучений 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.) в условиях нагрева до 573 К.

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.

## Глава 10

---

# ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

---

Исходные вещества, применяемые для получения полимеров (мономеров), сами олигомеры и полимеры обладают различной степенью токсичности и оказывают вредное воздействие на организм человека. Как правило, наибольшую экологическую опасность и вред для здоровья человека представляют летучие мономеры, органические растворители и продукты деструкции полимеров.

Токсические свойства пленкообразующих полимеров определяются в первую очередь наличием в них остаточных мономеров. Большинство мономеров представляют собой высокотоксичные соединения, обладающие сильным раздражающим действием. Проникая через дыхательные пути и кожу, они вызывают головокружение и тошноту, слезотечение, а при вдыхании – отравление с тяжелыми последствиями. При попадании на кожу могут вызывать кожные заболевания. Некоторые мономеры в смеси с воздухом взрывоопасны. Поэтому исходные продукты следует хранить в плотно закрытой таре. Концентрация их паров не должна превышать предельно допустимые значения.

Так, например, амины возбуждающе действуют на нервную систему; они могут также вызывать образование опухолей. Особую опасность представляют алифатические амины из-за их высокой летучести и способности всасываться через кожу. Предельно допустимая концентрация аминов в воздухе  $2 \cdot 10^{-6}$  кг/м<sup>3</sup>.

При длительном воздействии на человека паров ангидридов карбоновых кислот содержание гемоглобина и число лейкоцитов в крови уменьшается. Предельно допустимая концентрация ангидрида в воздухе рабочих помещений не должна превышать  $10^{-6}$  кг/м<sup>3</sup>.

Фенолы – сильные яды, которые могут вызвать поражение нервной системы при попадании как в дыхательные пути, так и на

кожу. Отравление парами возможно при концентрации 8,8–12,2 мг/м<sup>3</sup>. Предельно допустимые концентрации в воздухе производственных помещений составляют 5 мг/м<sup>3</sup>.

При работе с надкислотами и пероксидами следует соблюдать особые меры предосторожности, поскольку эти реагенты – сильные окислители и способны к детонационным взрывам.

Метанол, формалин и ацетальдегид, применяемые в производстве поливинилового спирта и поливинилацеталей и других полимеров и олигомеров, – легковоспламеняющиеся жидкости. Пары их в смеси с воздухом образуют взрывоопасные смеси. Концентрационные пределы воспламенения метанола составляют от 6,0 до 34,7 об. %, ацетальдегида – от 4 до 55 об. %. Пары метанола легко воспламеняются от источника огня при 13°C, а при 464°C самовоспламеняются. Метанол – ядовитая жидкость; отравление ею может происходить при вдыхании паров, всасывании через кожу и в особенности при приеме внутрь. Небольшие количества метанола (0,010–0,015 кг), принятые внутрь, вызывают тяжелые отравления, приводящие к слепоте или смерти. Предельно допустимая концентрация в воздухе составляет  $50 \cdot 10^{-6}$  кг/м<sup>3</sup>. Альдегиды вызывают сильное раздражение слизистых оболочек глаз и дыхательных путей.

Производство многих пленкообразующих веществ и органических растворимых ЛКМ на их основе является огне- и взрывоопасным; оно связано с применением больших количеств органических растворителей, легко воспламеняющихся и образующих с воздухом взрывоопасные смеси. К ним относятся толуол, бутиловый спирт, хлорбензол, ацетон и др. Некоторые из них имеют очень низкие концентрационные пределы воспламенения с воздухом, например, толуол – 1,3–6,7 об. %. Предельно допустимая концентрация этих веществ в воздухе составляет менее 50 мг/м<sup>3</sup>. Для создания безопасных условий труда предусматривают специальные мероприятия и проектные решения. Так, например, для защиты окружающей среды все производственные вентиляционные выбросы и сточные воды должны предварительно подвергаться дегазации и нейтрализации с последующей очисткой на специальных установках.

В промышленных условиях синтез олигомеров и полимеров проводят в аппаратах, обеспечивающих безопасное ведение процесса. Во многих случаях процесс ведут в атмосфере азота и при дистанционном управлении.



Накопление в помещениях пыли, образование аэрозолей приводит к появлению статического электричества, искрообразованию, что может стать причиной локальных и общих взрывов. В связи с этим все электрооборудование должно быть во взрывобезопасном исполнении; аппараты, трубопроводы и насосы заземлены. Производства оборудуются мощной (в том числе аварийной) вентиляцией, средствами пожаротушения и приборами газоанализа, оснащаются сигнализацией, оповещающей о любом нарушении режима работы (например, о прекращении снабжения паром, водой, воздухом). Пневматическая транспортировка порошков должна осуществляться в заземленных трубопроводах в атмосфере азота.

Переработку, заливку, склеивание, пропитку и механическую обработку отвержденных изделий следует проводить в специальных местах, оборудованных местной вытяжной вентиляцией, термообработку изделий, сушку пропитанных полимерными композициями тканей, отверждение лакокрасочных материалов — в термошкафах под вытяжкой.

Все работы с полимерами, олигомерами и особенно мономерами надлежит производить с использованием индивидуальных средств защиты — резиновых перчаток, спецодежды, противогазов, респираторов и т. д.

---

## ЛИТЕРАТУРА

---

1. Дринберг, А. Я. Технология пленкообразующих веществ / А. Я. Дринберг. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Госхимиздат, 1955. – 651 с.
2. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. / Т. Брок, М. Гротэкlaus, П. Мишке. – 2-е изд., стереотип. – М.: Пэйнт-Медиа, 2007. – 548 с.
3. Прокопчук, Н. Р. Химическая модификация пленкообразующих веществ: учеб. пособие / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько, А. И. Глоба. – Минск: БГТУ, 2012. – 381 с.
4. Соколов, Л. Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров / Л. Б. Соколов. – М.: Химия, 1966. – 332 с.
5. Шишонок, М. В. Высокомолекулярные соединения: учеб. пособие для вузов / М. В. Шишонок. – Минск: Выш. шк. – 2012. – 535 с.
6. Верхованцев, В. В. Водные краски на основе синтетических полимеров / В. В. Верхованцев. – Л.: Химия, 1968. – 200 с.
7. Коршак, В. В. Равновесная поликонденсация / В. В. Коршак, С. В. Виноградова. – М.: Наука, 1968. – 414 с.
8. Тагер, А. А. Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.
9. Саундерс, Дж. Х. Химия полиуретанов; пер. с англ. / Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
10. Мюллер, Б. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур / Б. Мюллер, У. Пот. – М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2007. – 237 с.
11. Темникова, Т. И. Курс теоретических основ органической химии / Т. И. Темникова. – Л.: Химия, 1968. – 1006 с.
12. Паттон, Т. Технология алкидных смол. Составление рецептур и расчеты; пер. с англ. / Т. Паттон. – М.: Химия, 1970. – 127 с.
13. Благоднарова, А. А. Лаковые эпоксидные смолы / А. А. Благоднарова, А. И. Непомнящий. – М.: Химия, 1970. – 248 с.
14. Соломон, Д. Е. Химия органических пленкообразователей; пер. с англ. / Д. Е. Соломон. – М.: Химия, 1971. – 319 с.

15. Фрейтаг, В. Краски, покрытия и растворители; пер. с англ. / В. Фрейтаг, Д. Стойе; под ред. Э. Ф. Ицко. – СПб.: Профессия, 2007. – 528 с.
16. Полимеризационные пленкообразователи / под ред. В. И. Елисеевой. – М.: Химия, 1971. – 214 с.
17. Роговин, З. А. Химия целлюлозы / З. А. Роговин. – М.: Химия, 1972. – 520 с.
18. Фракционирование полимеров; пер. с англ. / под ред. М. Кантова. – М.: Мир, 1971. – 444 с.
19. Хэм, Д. Сополимеризация; пер. с англ. / Д. Хэм. – М.: Химия, 1971. – 615 с.
20. Шварц, М. Анионная полимеризация; пер. с англ. / М. Шварц. – М.: Мир, 1971. – 669 с.
21. Коршак, В. В. Неравновесная поликонденсация / В. В. Коршак, С. В. Виноградова. – М.: Наука, 1972. – 695 с.
22. Баттерд, Г. Свойства привитых и блок-сополимеров; пер. с англ. / Г. Баттерд, Д. У. Трегер. – Л.: Химия, 1973. – 216 с.
23. Ингольд, К. Теоретические основы органической химии; пер. с англ. / К. Ингольд. – М.: Мир, 1973. – 1055 с.
24. Ли, Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам; пер. с англ. / Х. Ли, К. Невилл. – М.: Энергия, 1973. – 415 с.
25. Ерусалимский, Б. Л. Процессы ионной полимеризации / Б. Л. Ерусалимский, С. Б. Любецкий. – Л.: Химия, 1974. – 256 с.
26. Целлюлоза и ее производные: в 2 т.; пер. с англ. – М.: Мир, 1974. – Т. 1. – 499 с. – Т. 2. – 510 с.
27. Розенберг, Б. А. Межцепной обмен в полимерах / Б. А. Розенберг, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопан. – М.: Химия, 1975. – 240 с.
28. Грушко, Я. М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах / Я. М. Грушко. – Л.: Химия, 1976. – 128 с.
29. Дринберг, С. А. Органодисперсионные лакокрасочные материалы и покрытия / С. А. Дринберг, В. В. Верхованцев. – М.: Химия, 1976. – 144 с.
30. Могилевич, М. М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования / М. М. Могилевич. – Л.: Химия, 1977. – 176 с.
31. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров / пер. с англ. Я. С. Выгодского, А. Л. Русанова; под ред. В. В. Коршака. – М.: Мир, 1977. – 645 с.
32. Силинг, М. И. В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений / М. И. Силинг. – М.: ВИНТИ, 1977. – Т. 11. – С. 119–162.

33. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов. Справочное пособие / М. М. Гольдберг [и др.]. – М.: Химия, 1978. – 512 с.

34. Кинетика полимеризационных процессов / А. А. Берлин [и др.]. – М.: Химия, 1978. – 320 с.

35. Голосов, А. П. Технология производства полиэтилена и полипропилена / А. П. Голосов, А. И. Динцес. – М.: Химия, 1978. – 216 с.

36. Охрименко, И. С. Химия и технология пленкообразующих веществ / И. С. Охрименко, В. В. Верхоланцев. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.

37. Яновская, Л. А. Современные теоретические основы органической химии / Л. А. Яновская. – М.: Химия, 1978. – 360 с.

38. Перепечко, И. И. Введение в физику полимеров / И. И. Перепечко. – М.: Химия, 1978. – 310 с.

39. Молотова, В. А. Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий / В. А. Молотова. – М.: Химия, 1978. – 112 с.

40. Гуль, В. Е. Структура и прочность полимеров / В. Е. Гуль. – М.: Химия, 1978. – 328 с.

41. Сахарнов, А. В. Очистка сточных вод и газовых выбросов в лакокрасочной промышленности / А. В. Сахарнов, И. П. Зеге. – М.: Химия, 1978. – 184 с.

42. Соколов, Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации / Л. Б. Соколов. – М.: Химия, 1979. – 263 с.

43. Мэнсон, Дж. Полимерные смеси и композиты; пер. с англ. / Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг. – М.: Химия, 1979. – 439 с.

44. Дринберг, С. А. Растворители для лакокрасочных материалов / С. А. Дринберг, Э. Ф. Ицко. – Л.: Химия, 1980. – 157 с.

45. Сорокин, М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ / М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шоде, З. А. Качнова. – М.: Химия, 1981. – 445 с.

46. Басин, В. Е. Адгезионная прочность / В. Е. Басин. – М.: Химия, 1981. – 208 с.

47. Эмануэль, Н. М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров / Н. М. Эмануэль, А. Л. Бугаченко. – М.: Наука, 1982. – 272 с.

48. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров / М. И. Бессонов [и др.]. – Л.: Наука, 1983. – 269 с.

- 
49. Бартенев, Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров / Г. М. Бартенев. – М.: Химия, 1984. – 285 с.
50. Технология пластических масс / под ред. В. В. Коршака. – М.: Химия, 1985. – 483 с.
51. Григорьев, А. П. Лабораторный практикум по технологии пластических масс / А. П. Григорьев, О. Я. Федотова. – М.: Высш. шк., 1986. – 274 с.
52. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров: учеб. для вузов / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнева. – М.: Наука, 1988. – 357 с.
53. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения / В. В. Киреев. – М.: Химия, 1992. – 511 с.
54. Геллер, Б. Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров / Б. Э. Геллер, А. А. Геллер, В. Г. Чиртулов. – М.: Химия, 1996. – 348 с.
55. Капуцкий, Ф. Н. Катионный олигомер пиперилена: синтез, свойства и применение / Ф. Н. Капуцкий, В. П. Мардыкин. – Л.: Университетское, 1997. – 143 с.
56. Прокопчук, Н. Р. Технология пластических масс: учеб. пособие / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько. – Минск: БГТУ, 2000. – 212 с.
57. Полиимиды. Синтез, свойства, применение / Э. Т. Крутько [и др.]. – Минск: БГТУ, 2002. – 303 с.
58. Шишонок, М. В. Современные полимерные материалы: учеб. пособие / М. В. Шишонок. – Минск: Высш. шк., 2017. – 278 с.

Учебное издание

**Крутько** Эльвира Тихоновна  
**Глоба** Анастасия Ивановна  
**Прокопчук** Николай Романович

# **ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ**

В 2-х частях

Часть 2

Учебник

Редактор *Е. И. Гоман*  
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко*  
Дизайн обложки *П. П. Падалец*  
Корректор *Е. И. Гоман*

Подписано в печать 15.09.2021. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.  
Усл. печ. л. 15,2. Уч.-изд. л. 14,5.  
Тираж 150 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя,  
изготовителя, распространителя печатных изданий  
№ 1/227 от 20.03.2014.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.