

Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Ивановский государственный химико-технологический университет

Т.К. Акаева, В.А. Козлов

**Химия и технология пленкообразующих веществ**  
Лабораторный практикум

Иваново 2008

УДК 691.667.6

Акаева Т.К., Козлов В.А. Химия и технология пленкообразующих веществ: Лабораторный практикум / ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т; Иваново, 2008. – 100 с. – ISBN 5– 9616–0122-6

В лабораторном практикуме по химии и технологии пленкообразующих веществ изложены теоретические основы синтеза и способов получения полимеров, приведен механизм и условия химических реакций, дано описание лабораторных работ по синтезу пленкообразователей на основе растительных масел, поликонденсационных и полимеризационных полимеров. Даны вопросы, методики анализа, правила безопасности. форма отчетности и правила оценки выполнения лабораторных работ.

Лабораторный практикум написан в соответствии с действующей программой курса «Химия и технология пленкообразующих веществ» и предназначен для студентов специальности 240500 «Химическая технология высокомолекулярных соединений» со специализацией «Технология лакокрасочных композиционных материалов и покрытий»

Табл. 3. Ил. 9. Библиогр.: 5 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ГОУ ВПО Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

Ивановский государственный университет, кафедра органической химии, доктор химических наук, профессор М.В.КЛЮЕВ,  
доктор технических наук, профессор О.П.АКАЕВ (Костромской государственный университет).

ISBN 5-9616-0122-6

© ГОУ ВПО Ивановский  
государственный химико-  
технологический университет,  
2008

## ВВЕДЕНИЕ

Лабораторный практикум по основному учебному курсу «Химия и технология пленкообразующих веществ» предназначен для студентов специальности 240500 «Химическая технология высокомолекулярных соединений» специализации «Технология лакокрасочных композиционных материалов и покрытий» и составлен в соответствии с учебным планом и программой указанного курса.

В практикуме приведены примеры синтезов пленкообразующих веществ, которые являются наиболее распространенными представителями своего класса пленкообразователей, применяемых для изготовления разнообразных лакокрасочных материалов. Знакомство с предлагаемыми технологиями позволит получить представление о закономерностях синтеза пленкообразующих веществ.

Отрабатывая практикум, студенты должны закрепить теоретические знания, полученные ими в процессе изучения основного специального курса при слушании лекций и работе с учебной литературой. Наряду с этим студенты должны изучить и приобрести прочные навыки лабораторных исследований и методов контроля на всех стадиях технологических процессов производства пленкообразующих веществ.

Особое внимание обращено на необходимость максимального повышения самостоятельности студентов в учебной работе. В связи с этим в практикум включены теоретические основы по основным разделам, с помощью которых студенты могут объяснить процессы, протекающие при синтезе. Кроме того, в лабораторные занятия введены элементы научно-исследовательской работы студентов.

В практикуме представлен материал, включающий контрольные вопросы по подготовке к теоретическим коллоквиумам по каждому разделу.

Практикум заканчивается разделом, в котором освещены общие правила безопасной работы в лаборатории при выполнении синтезов пленкообразующих веществ и их анализов.

### **1. ПОРЯДОК ПРОХОЖДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА**

Получив задание на лабораторную работу, студент обязан самостоятельно подготовиться к ее выполнению. Для этого необходимо изучить технику выполнения работы, произвести необходимые расчеты, проработать теоретическую часть, составить план выполнения работы и подготовиться к собеседованию, которое проводится перед началом работы. На собеседовании преподаватель проверяет и оценивает:

- владение методикой выполнения лабораторной работы;
- знание лабораторного оборудования и умение обращаться с ним;

- знание режимов проведения технологического процесса лабораторного синтеза пленкообразующего;
- знание методов контроля технологического процесса и методов анализа готового продукта;
- знание основных и побочных реакций, протекающих при синтезе;
- знание техники безопасности при выполнении данной лабораторной работы;
- расчет необходимого количества исходных реагентов.

По результатам собеседования студент получает (или не получает) допуск к выполнению лабораторной работы.

Все данные, полученные при подготовке к лабораторной работе и в ходе ее выполнения, обязательно записываются в *рабочий* лабораторный журнал, который ведется в отдельной тетради.

По каждой лабораторной работе в журнал заносятся:

- название работы;
- задание на выполнение работы;
- план работы;
- схема установки;
- реакции и механизмы реакций;
- расчет необходимого количества исходных реагентов;
- таблицы, необходимые для записи экспериментальных данных;
- отклонения, которые произошли при выполнении работы (замена сырьевых компонентов, нарушение режимов процесса, исключение или добавление какой-либо стадии процесса и др.), обсуждение полученных результатов,
- выводы по работе

После выполнения работы рабочий лабораторный журнал с экспериментальными данными подписывается преподавателем.

## **2. ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОТЧЕТА ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ**

Отчет по лабораторной работе выполняется в отдельной тетради и должен содержать следующие разделы:

- название работы;
- задание на выполнение работы;
- краткое теоретическое введение, включая реакции и их механизмы;
- план (методика) выполнения работы;
- схема установки и ее краткое описание;
- таблица экспериментальных данных;
- обработка результатов и анализ полученного продукта;
- выводы;
- список использованной литературы.

Полностью оформленный отчет по лабораторной работе должен быть представлен на следующем после выполнения данной работы занятии.

### **3. ПРАВИЛА ОЦЕНКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**

По каждой лабораторной работе выставляется три оценки:

- за предварительную подготовку;
- выполнение экспериментальной части работы;
- глубину обсуждения результатов и качество отчета.

На основе этих оценок формируется средняя, которая включается в рейтинговый балл с соответствующим весовым коэффициентом. При представлении оценки обязательно учитывается своевременность сдачи отчета. Если отчет сдается не во время, то средняя оценка снижается за каждое последующее занятие.

### **4. ОПИСАНИЕ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ**

#### **4.1. ПРИРОДНЫЕ ПЛЁНКООБРАЗОВАТЕЛИ. РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ**

Использование растительных масел в производстве пленкообразующих веществ основано на их способности отверждаться, т.е. образовывать на подложке твердые пленки. При контакте с кислородом воздуха жиры, содержащие значительное количество полиненасыщенных кислот, высыхают. Способность к высыханию определяется количеством двойных связей в молекулах триацилглицеридов и их взаимным расположением. Триацилглицериды, содержащие сопряженные двойные связи, высыхают быстрее, чем с изолированными кратными связями.

Жидкие растительные масла по их способности к высыханию и по свойствам образующихся пленок делят на пять групп:

1. Масла с наивысшей способностью к высыханию.
2. Масла высыхающие.
3. Масла полувсыхающие.
4. Масла невысыхающие (группа оливкового масла).
5. Масла невысыхающие (группа касторового масла).

В качестве самостоятельных пленкообразователей масла используются редко и только в предварительно переработанном виде. Цель такой переработки – либо увеличение их способности к отверждению, либо придание пленкообразователю каких-либо специальных свойств.

Наиболее старыми способами переработки растительных масел являются их окисление и полимеризация.

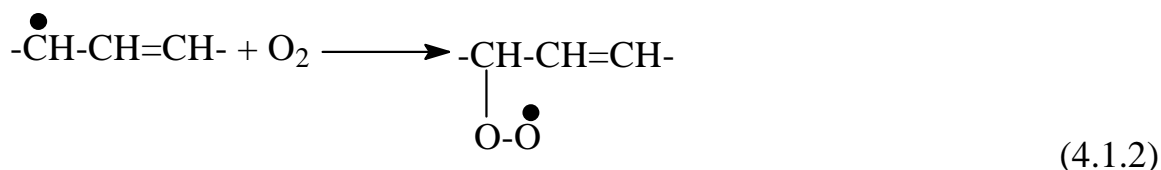
Согласно современным представлениям окисление жиров молекулярным кислородом при невысоких температурах развивается как радикальный процесс.

Молекулы кислорода в медленной стадии (4.1.1, гомолиз C-H ) отщеп-

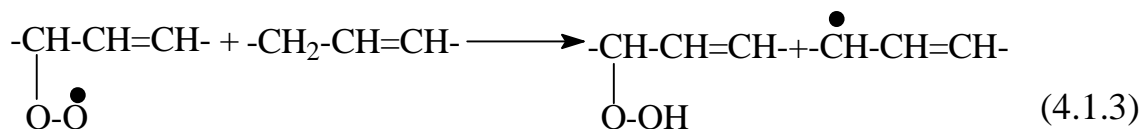
ляют атом водорода от метиленовой группы в альфа- положении по отношению к двойным связям. Образование активной частицы в случае гомолиза С-Н связи проходит там, где образуется более устойчивая (легче) эта радикальная частица. Это определяет место окисления триацилглицеридов (масел, жиров):



Образовавшийся радикал присоединяет вторую молекулу кислорода (4.1.2) и превращается в пероксидный радикал. Радикалы – достаточно активные, неустойчивые частицы, которые стремятся перейти в устойчивое состояние.

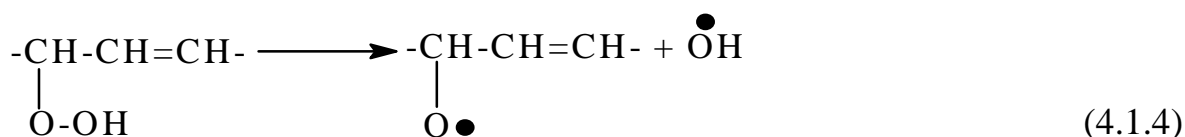


В связи с чем он вступает в последующую реакцию, при которой отщепляется атом водорода в другой α-метиленовой группе, в результате чего образуется гидропероксид и новый радикал, идентичный исходному:



И так далее, цепь последовательных радикальных процессов (4.1.2, ;4.1.3) продолжается до исчезновения радикалов за счет вторичных процессов (рекомбинации или диспропорционирования). В результате в маслах даже при их хранении накапливаются гидроперекиси. Процессы образования гидроперекисей при окислении растительных масел ускоряются за счет их нагрева и насыщения кислородом.

Образовавшийся гидропероксид достаточно неустойчив и при нагревании разлагается (гомолиз по -О-О- связи) на два радикала, инициирующих цепь последующих превращений:



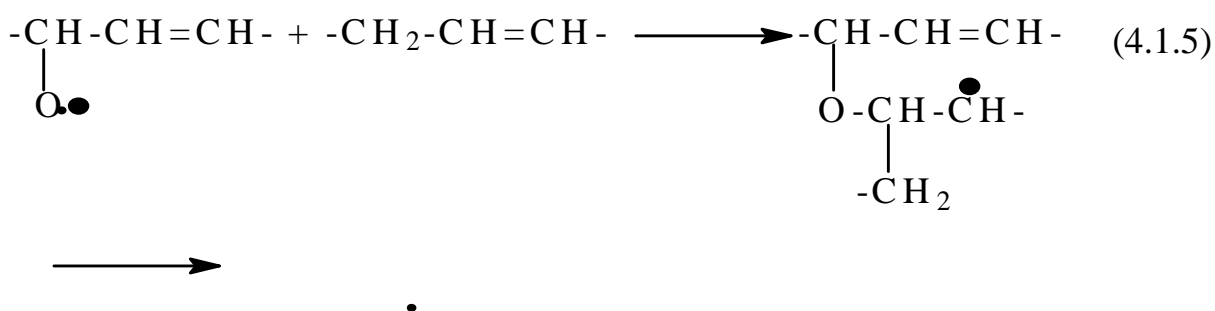
В ходе реакций (4.1.1-4.1.4) происходит накопление свободных радикалов - промежуточных активных частиц, определяющих суммарную скорость реакции окисления, поэтому рассматриваемый процесс представляет собой разветвленную цепную реакцию. Для них характерно нарастание скорости в ходе окислительного процесса. В связи с этим процесс окисления жиров час-

то называют автоокислением (продукты окисления ускоряют реакцию).

Процесс окисления масел проходит по свободнорадикальному механизму и включает следующие стадии:

1. Инициирование (зарождение цепи, то есть образование первичных активных частиц – радикалов: реакции 4.1.1 - 4.1.4).

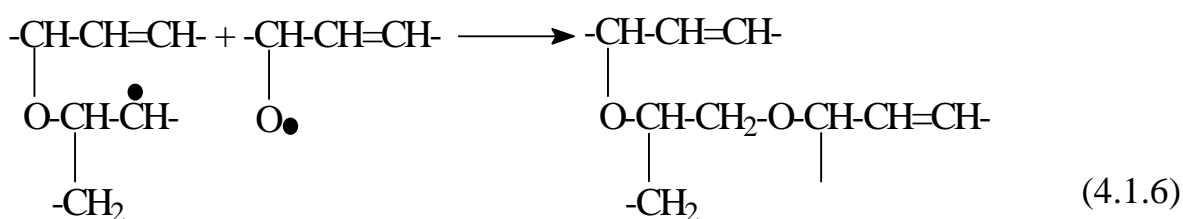
2. Рост (развитие) цепи последовательных реакций



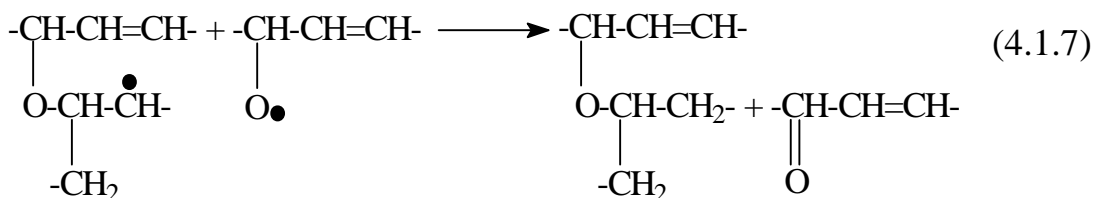
И так далее

3. Обрыв цепи последовательных реакций с участием радикалов происходит за счет:

а) рекомбинации:



б) диспропорционирования:



Наряду с этими процессами может происходить изомеризация двойных связей в жирнокислотных остатках масел, в основе которой лежит радикальный механизм. В результате последующих реакций диспропорционирования или передачи цепи промежуточные частицы (радикалы: 4.1.8) превращаются в





нагрев. Содержимое стакана охлаждают и анализируют на соответствие показателям нормативной документации.

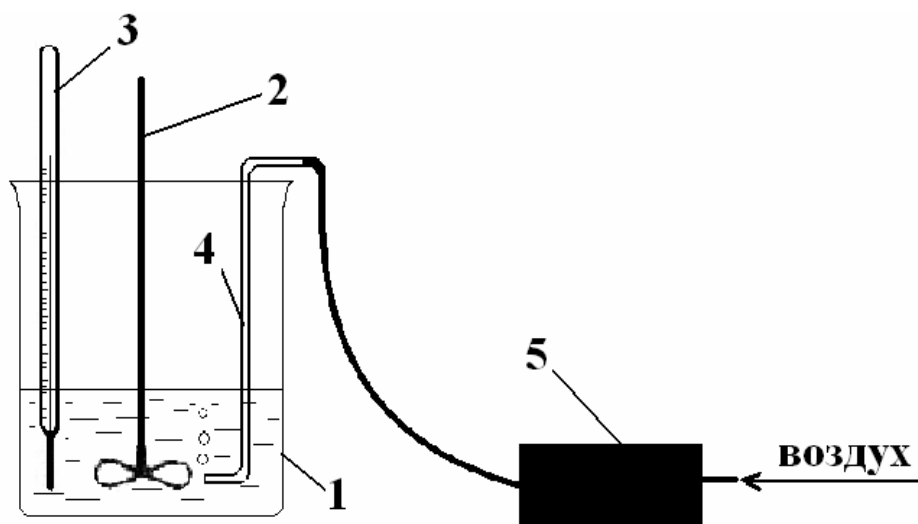


Рис. 4.1. Схема установки для оксидирования масел:  
1 - химический стакан; 2 - мешалка; 3 - термометр; 4 - стеклянная трубка;  
5 – барботер (мембранный насос, компрессор и др).

#### **Задание:**

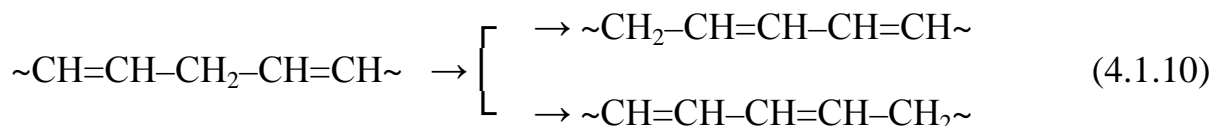
1. Написать схему химических реакций оксидирования растительного масла;
2. Определить показатели оксидированного масла: цветное число, вязкость, йодное число и сравнить с аналогичными показателями исходного масла.
3. Определить способность оксидированного масла к высыханию путем определения твердости тонких пленок масла, отвержденных по одному из предлагаемых вариантов:
  - а) температуры отверждения – 90, 110, 130; время отверждения – постоянное (90...120 мин);
  - б) температура отверждения постоянная; время отверждения изменяется: 1, 2, 3 часа;
  - в) температура и время отверждения постоянны, методы отверждения различны (конвекция и терморрадиация).

#### **Работа 4.1.2. Полимеризация растительных масел**

Полимеризация растительных масел с технологической точки зрения заключается в их термообработке в интервале температур 250...300 °С в присутствии оксидов или органо-растворимых солей металлов переменной валентности (сиккативов) в условиях ограниченного или практически полного отсутствия кислорода воздуха. Основными процессами, протекающими в

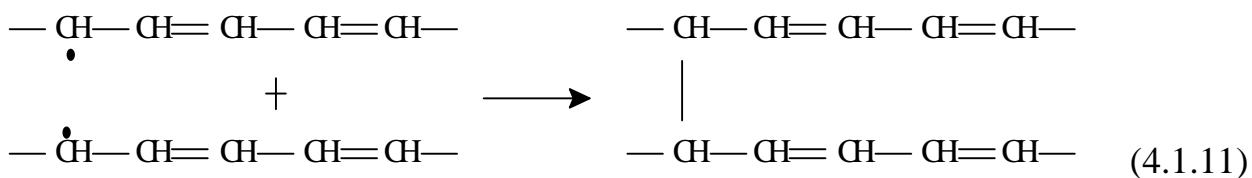
этих условиях, являются изомеризация и полимеризация.

Изомеризация двойных связей жирно-кислотных остатков (4.1.10) проходит по радикальному механизму, включающему образование радикала, его изомеризацию и передачи цепи. (4.1.3 – 4.1.8 – 4.1.9).

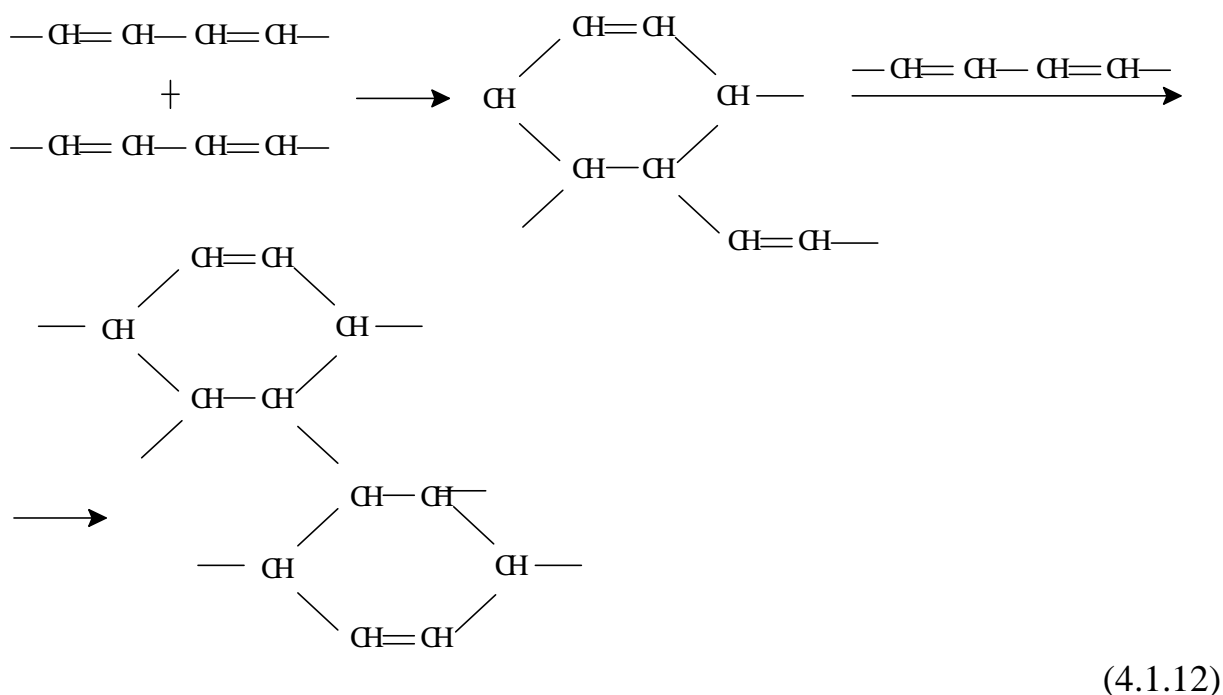


Образовавшиеся фрагменты с сопряженными двойными связями более активны, чем диены с изолированными связями. Они участвуют в образовании димеров и тримеров по следующим механизмам:

1) рекомбинация свободных радикалов, которые достаточно легко образуются из сопряженных диенов:



2) диеновый синтез (реакция Дильса-Альдера):



Способность масла к отверждению повышается в результате увеличения молекулярной массы и вязкости продуктов при сохранении части кратных связей. Слабо полимеризованные растительные масла (до вязкости 25 - 30 с по ВЗ-246) используют для приготовления натуральных олиф. Высоко-

полимеризованные масла (до вязкости 800...1200 с по ВЗ-246) используются в уплотненных (экономических) олифах.

**Исходные вещества:** растительное масло (льняное, подсолнечное, или их смесь);

катализатор (оксиды свинца, кальция или цинка, нафтенат аммония, резинат кальция и др.).

**Приборы и оборудование:** трехгорлая колба, термометр, мешалка с электродвигателем, колбообогреватель, весы лабораторные,

**Описание работы.** В реакционную колбу загружают масло и медленно нагревают при работающей мешалке. При 140...150 °С нагревание замедляют во избежание сильного вспенивания масла. После окончания вспенивания добавляют катализаторы в количестве 1...2 % от массы масла. Температуру постепенно доводят до 270...300 °С и выдерживают масло при этой температуре при постоянном перемешивании в течение 3...4-х часов.

**Задание:**

1. Написать схему химических реакций процесса полимеризации растительных масел. Пояснить стадии цепного процесса (зарождение, рост и обрыв цепи). В силу каких реакций образуются новые связи (С-О-С, С-О-О-С, С-С) и новые функциональные группы (-ОН, -СООН, -ООН, -СОН и др.)

2. Определить показатели полимеризованного масла: вязкость, цвет, йодное число, кислотное число, число омыления и сравнить с исходным маслом; объяснить, в результате каких процессов эти характеристики изменяются.

### **Работа 4.1.3. Дегидратация касторового масла**

Полувывсыхающие и особенно невысыхающие масла непосредственно не могут применяться для изготовления пленкообразователей. Однако существуют приемы превращения их в высыхающие масла. Для этого используется предварительно легкое окислирование масел с последующей их дегидратацией.

Присутствие в рицинолевой кислоте гидроксильной группы позволяет осуществить дегидратацию касторового масла без предварительного окислирования, что приводит к значительному увеличению степени его ненасыщенности.

Касторовое масло представляет собой бесцветную вязкую жидкость с температурой плавления 5,5 °С, температурой кипения 226...228 °С, имеет плотность 0,950 г/см<sup>3</sup> (15 °С), не растворяется в воде, хорошо растворяется в спирте и эфире. В касторовое масло входят в основном триглицериды рицинолевой кислоты. Рицинолевая кислота, одноосновная ненасыщенная оксикислота жирного ряда,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ . Эфир рицинолевой кислоты и глицерина - главная составная часть (до 85%) касторового масла, из которого гидролизом выделяют рицинолеву кислоту в смеси с другими жирными кислотами. Чистую рицинолеву кислоту можно полу-

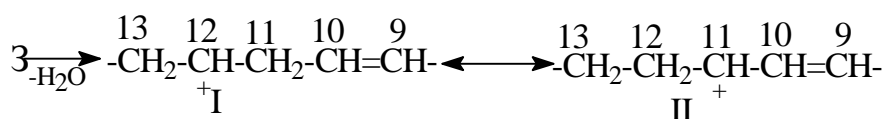
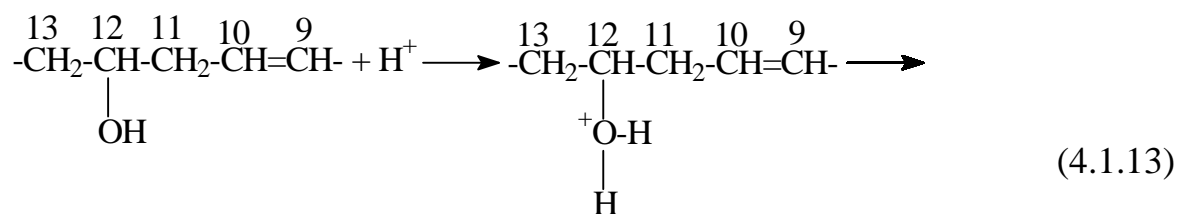
чить из этой смеси низкотемпературной кристаллизацией из ацетона. Касторовое масло и получаемый из него метиловый эфир рицинолевой кислоты - сырьё в производстве себаценовой и ундециленовой кислот, гептилового альдегида, октанола-2 и многих других ценных продуктов.

Присутствие в рицинолевой кислоте гидроксильной группы позволяет осуществлять дегидратацию касторового масла. Целью дегидратации является повышение ненасыщенности касторового масла и придание ему способности к высыханию.

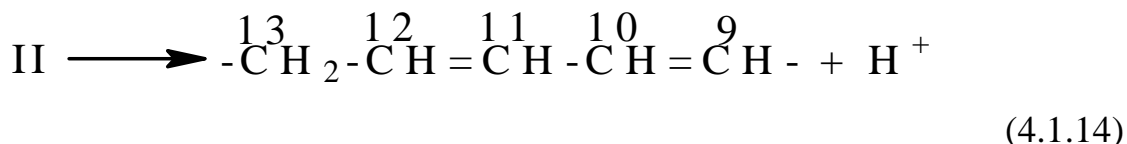
Процесс дегидратации катализируется различными катализаторами, которые можно разделить на три группы:

- минеральные кислоты ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ );
- кислые соли минеральных кислот ( $KHSO_4$ ,  $NaHSO_4$  и др.);
- оксиды и маслорастворимые соли некоторых металлов ( $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $MnO_2$ , рицинолеат свинца и др.).

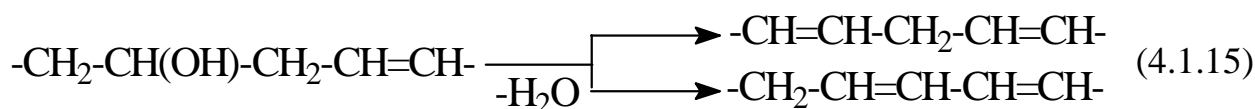
Механизм дегидратации в присутствии катализаторов кислотного характера сводится к следующему. Кислород гидроксильной группы присоединяет протон (протонодонор – кислота Бренстеда) с образованием иона оксония, который при диссоциации распадается на молекулу воды и ион карбония (I), который может перегруппировываться в более устойчивый ион карбония (II), стабилизированный сопряжением с  $\pi$ -электронной системой двойной связи (8.1).



Затем ион карбония (I или II) превращается в алкен (4.1.14) с регенерацией катализатора за счет переноса протона в среду на основание – акцептор протона. В качестве такового обычно выступает анион или вода.



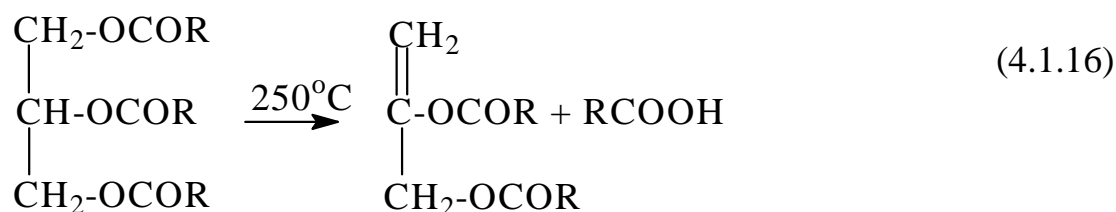
Как следствие этого в результате дегидратации образуется преимущественно более устойчивая структура – сопряженная система кратных связей.



Процесс дегидратации проходит в интервале температур 250...300°C. В этих жестких температурных условиях процесс дегидратации может осложняться процессами окислительной и термической полимеризации, а также частичной деструкцией масла.

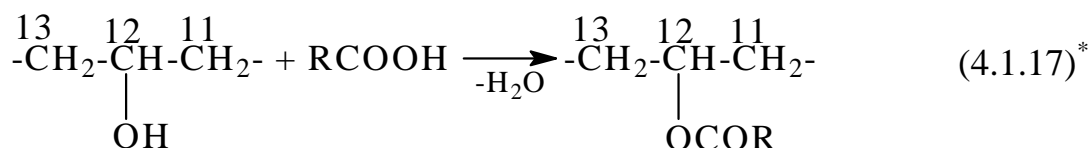
Побочные реакции процесса дегидратации касторового масла:

1. Разложение касторового масла (пиролиз):



В последующих стадиях отщепления второй молекулы RCOOH и обратимых реакций переэтерификации (гидролиз, ацидолиз, алкаголиз) сложноэфирная связь заменяется на спиртовую и образуется акролеин. В связи с чем высокотемпературный нагрев масел сопровождается их пиролизом с образованием акролеина - ненасыщенного альдегида CH<sub>2</sub>=CH-CHO.

2. Реакция этерификации:



3. Полимеризация дегидратированного касторового масла по механизму диенового синтеза (4.1.12).

4. Изомеризация двойных связей, при которой изолированные двойные связи переходят в сопряжённые (4.1.10).

Доля реакции полимеризации оказывается более значительной, если дегидратацию проводят в присутствии катализаторов третьей группы. Поэтому в этом случае получают дегидратированное масло с высокой вязкостью. В присутствии минеральных кислот и их кислых солей получают низковязкое дегидратированное масло. Следует иметь в виду, что минеральные кислоты (особенно серная) в дальнейшем могут вызывать коррозию металлической подложки под пленкой. В силу этого, несмотря на высокую эффективность минеральных кислот как катализаторов процесса дегидратации, при получении низковязкого дегидратированного касторового масла применение кислых солей является предпочтительным.

Дегидратацию касторового масла целесообразно вести под вакуумом, который облегчает и ускоряет отвод образующейся воды и низкомолекулярных продуктов деструкции.

\* В реакциях 4.16 и 4.17 радикал R = CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>

**Исходные вещества:** касторовое масло;  
катализатор.

**Приборы и оборудование:** трехгорлая колба, гидрозатвор, стеклянная мешалка с электродвигателем, ловушка Дина-Старка, термометр, колбообогреватель.

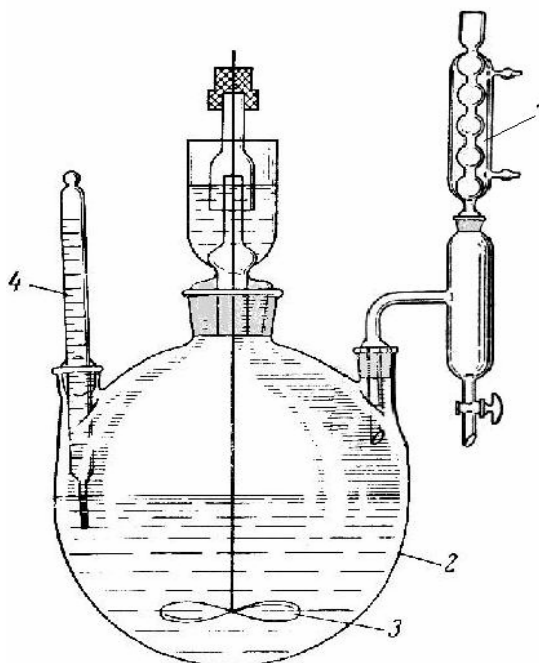


Рис. 4.2. Лабораторная установка для проведения дегидратации:  
1-ловушка Дина-Старка; 2-колба; 3-мешалка с гидрозатвором;  
4-термометр.

**Описание работы.** В трехгорлую колбу 2, снабженную механической мешалкой с гидрозатвором 1, термометром 4, ловушкой Дина-Старка 1 (рис. 4.2.) загружают касторовое масло, медленно нагревают его до температуры 120...130°C при непрерывно работающей мешалке и выдерживают при этой температуре до полного обезвоживания исходного масла (до прекращения вспенивания). Затем вводят катализатор (в виде пасты с касторовым маслом) в соответствии с рецептурой, представленной в таблице 4.1. После чего температуру смеси поднимают до 270...290 °С.

Таблица 4.1

## Исходные составы для гидратации касторового масла

Наименование компонентов	Содержание компонентов, масс. %					
	1	2	3	4	5	6
Касторовое масло	93,5	98	99,0	97,0	98,0	98,0
Глет	4,0	-	-	-	-	-
Пиролюзит	2,5	-	-	-	-	-
Серная кислота	-	2,0	-	-	-	-
Линолеат свинца	-	-	1,0	-	-	-
Фталевый ангидрид	-	-	-	3,0	-	-
Бисульфат К или Na	-	-	-	-	2,0	-
Оксид алюминия	-	-	-	-	-	2,0

Контроль над процессом дегидратации осуществляют по изменению показателя преломления масла, который в конце процесса должен составлять 1,489...1,491, или по изменению вязкости масла. Вязкость масла по мере уменьшения количества гидроксильных групп падает, достигая своего минимального значения (для низковязких систем вязкость 25...40 с по ВЗ-246) в момент, примерно соответствующий максимальной степени дегидратации.

Затем вязкость вновь повышается (до 45...60 с по ВЗ-246) за счет развития полимеризационных процессов. В этот момент нагрев прекращают, масло охлаждают и анализируют на содержание в нем продуктов окислирования и на соответствие требованиям нормативной документации.

Касторовое масло, дегидратированное в присутствии бисульфата натрия, имеет следующие основные показатели:

Вязкость по ВЗ-246, с.....	110...130
Гидроксильное число, мг КОН/г, не более.....	17...25
Йодное число, г I <sub>2</sub> /100 г масла, не менее.....	125...128
Кислотное число, мг КОН/г, не более.....	4...6

**Задание:**

1. Написать схемы основных и побочных химических реакций процесса дегидратации касторового масла. Пояснить механизм этих реакций
2. Представить график изменения вязкости от времени процесса.
3. Определить показатели дегидратированного масла: вязкость, цвет, йодное число, кислотное число. Сравнить эти показатели с исходным маслом и сделать выводы о процессах протекающих при дегидратации.
4. Дать сравнительную оценку эффективности действия различных катализаторов процесса.

## 4.2. СИККАТИВЫ

Сиккативы - ускорители процесса окислительной радикальной полимеризации представляют собой растворимые в маслах соли некоторых тяжелых металлов и одноосновных кислот общей формулы  $(RCOO)_xMe$ , где Me-металл (Co, Mn, Pb, Ca, Zn, Fe и др.), R – алифатический или алициклический радикал.

Известно, что масла 1-ой и 2-ой групп по высыхаемости, нанесенные на поверхность тонким слоем, химически отверждаются за 6...7 суток. Однако в присутствии небольшого количества сиккатива процесс отверждения может закончиться за 6...7 часов.

Наибольшее распространение в качестве сиккативов получили соли нафтенных кислот (нафтенаты), жирных кислот льняного масла (линолеаты), смоляных кислот канифоли (резинаты) и др.

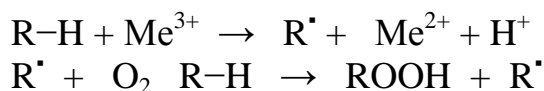
Основной частью сиккатива, обуславливающей его каталитическое действие, являются ионы металлов. Анион соли способствует растворению сиккатива в масле, так как его большой алкильный фрагмент обладает большой липофильностью (т.е. большим сродством к жирам, неполярным и малополярным растворителям) и высокой гидрофобностью.

По механизму действия сиккативы можно разделить на две группы: **первичные** (истинные) сиккативы и **вспомогательные** (промоторы).

К первичным сиккативам относятся соли металлов переменной валентности (Co, Mn, Pb, Fe, V). В процессе окислительной полимеризации присутствие такого сиккатива приводит к образованию окислительно-восстановительной системы "гидропероксид - Me". В таких системах металлы переменной валентности ускоряет распад гидропероксидов, то есть выступают катализаторами и тем самым ускоряют процесс образования радикалов – активных частиц, инициирующих цепной механизм полимеризации.



Помимо ускоряющего действия, направленного на разложение гидропероксидов, сиккативы этой группы могут ускорять и процесс их образования. Они вводятся в систему в небольшом количестве 0,005...0,020 (масс. %) металла в расчете на масло. Каталитическая активность ионов металлов переменной валентности к реакциям распада гидроперекисей и их образования различна, поэтому в практике обычно используют их смеси (смешанные сиккативы)



Каталитическая активность ионов металлов переменной валентности к реакциям распада гидроперекисей и их образованию различна, поэтому в практике обычно используют их смеси (смешанные сиккативы)



Вспомогательные сиккативы (промоторы) – соли металлов постоянной валентности (Ca, Zn, Ba) – самостоятельного действия не проявляют, однако повышают эффективность сиккативов первой группы. Механизм их действия пока не установлен. Предполагают, что они обуславливают сохранение первичных сиккативов в активной, легкоподвижной форме, из-за их большей способности к солеобразованию. Это исключает взаимодействие первичных сиккативов с карбоксильными группами (например, в алкидах). Поэтому промоторы вводят в систему в значительном количестве (до 0,6 масс. %).

В зависимости от способа получения различают **плавленные** и **осажденные** сиккативы.

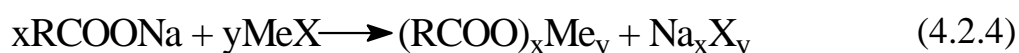
Плавленные сиккативы получают сплавлением оксидов (PbO, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, CaO) с соответствующими органическими кислотами или с льняным маслом.

Взаимодействие оксидов с кислотами проводят при температуре 200...240°C согласно следующей реакции:



При использовании масла процесс ведут при более высокой температуре (до 280°C), причем он сопровождается предварительным расщеплением растительного масла под действием оксидов.

При получении осажденных сиккативов вначале готовят водорастворимые соли соответствующих органических кислот (натриевые мыла), а затем подвергают их обменной реакции с водорастворимыми солями металлов:



Образующийся сиккатив выпадает в осадок; его промывают, сушат и растворяют в уайт-спирите.

Целесообразно реакцию обменного разложения (4.2.4) проводить в присутствии растворителя (уайт-спирита). В этом случае сиккатив в момент образования растворяется в уайт-спирите, его отделение от водной фазы и последующая отмывка облегчаются. Такой способ получения осажденных сиккативов называется **межфазным**.

#### **Работа 4.2.1. Получение плавленных сиккативов**

**Исходные вещества:** льняное масло (или его жирные кислоты )  
глет, пиролюзит;  
уайт-спирит.

**Приборы и оборудование:** фарфоровый стакан, стеклянная мешалка,

стеклянная пластинка, фарфоровая ступка с пестиком, электродвигатель, электроплитка, регулятор напряжения.

**Описание работы:**

а) В фарфоровый стакан емкостью 250 см<sup>3</sup> загружают требуемое по рецептуре количество льняного масла (табл. 4.2) и медленно нагревают при работающей мешалке до температуры 120 °С (до окончания вспенивания масла). После этого температуру поднимают до 170...200 °С и небольшими порциями (во избежание вспенивания) загружают тонко измельченные оксиды свинца или (и) марганца. После загрузки всего, требуемого по рецептуре, количества оксидов температуру повышают до 270...290 °С. Смесь выдерживают при этой температуре до получения однородного прозрачного плава (проба на стекло). В случае использования в качестве сырья жирных кислот льняного масла температура процесса не должна превышать 100 °С.

б) Получение сиккатива 64-б

Таблица 4.2

Рецептуры плавленных сиккативов

Компоненты	Содержание, масс. %					
	Номера рецептур					
	1	2	3	4	5	6*
Льняное масло	91,0	83,0	79,0	-	-	28,4
Жирные кислоты льняного масла	-	-	-	67,0	83,0	-
Глет	-	17,0	13,5	33,0	17,0	4,7
Пиролюзит	9,0	-	7,5	-	-	2,7
Уайт-спирит	-	-	-	-	-	64,2

В фарфоровый стакан загружают 65 % от требуемого по рецептуре масла (табл.4.2), включают мешалку, нагревают до 260 °С и осторожно небольшими порциями загружают пиролюзит в виде масляной пасты, приготовленной заранее. При загрузке необходимо следить, чтобы не было обильного вспенивания и повышения температуры массы. Реакция образования линолеата марганца заканчивается, когда проба массы на стекле будет прозрачной. После этого массу охлаждают до температуры 220...230 °С, загружают подогретый остаток масла и при этой же температуре и работающей мешалке осторожно загружают глет, следя за тем, чтобы температура не превышала 230 °С. Процесс проводят до получения прозрачной пробы на стекле.

Затем массу охлаждают до 120...130 °С и загружают третью часть от требуемого количества растворителя. После получения однородного раствора добавляют остаток растворителя и перемешивают массу еще 30 мин. Затем раствор отстаивают, отделяют от осадка и анализируют.

\* Рецепт сиккатива 64-б

## Работа 4.2.2. Получение осажденных сиккативов

### Исходные вещества:

льняное масло,  
едкий натр;  
ацетат свинца;  
хлорид марганца.

**Приборы и оборудование:** фарфоровый стакан, стеклянная мешалка, пипетка для отбора проб, пробирка, фарфоровая чашка, термометр, электродвигатель, электроплитка, регулятор напряжения.

**Описание работы.** В фарфоровый стакан загружают рецептурное количество льняного масла (табл. 4.2.2) и при работающей мешалке нагревают его до 100 °С, после чего добавляют 10 %-й раствор щелочи.

Массу выдерживают при этой температуре до окончания реакции омыления (проба должна растворяться в воде). Затем массу охлаждают до комнатной температуры и вводят в нее 7,5...10 %-й водный раствор соли каталитического металла. При этом происходит реакция обменного разложения, и образующийся сиккатив выпадает в осадок, нерастворимый в воде. После отстаивания раствор сливают. Осадок переносят на воронку Бюхнера, несколько раз промывают теплой водой, переносят в фарфоровую чашку и сушат при температуре 70...80 °С.

Полученный сиккатив проверяют на его каталитическую активность, используя при отверждении оксидированных масел.

Таблица 4.3

Рецептуры осажденных сиккативов

Наименование компонентов	Содержание в рецептуре, масс. %	
Льняное масло	66,0	66,3
Едкий натр	6,7	6,7
Ацетат свинца	27,3	-
Хлорид марганца	-	27,0

### Вопросы к коллоквиуму

1. Основные жирные кислоты входящие в состав наиболее употребительных растительных масел. Особенности расположения и стереоизомерии кратных связей в ненасыщенных карбоновых кислотах.
2. Физические процессы, протекающие при отверждении растительных масел.
3. Химические реакции, протекающие при отверждении растительных масел.
4. Факторы, ускоряющие процесс отверждения растительных масел.

5. Сиккативы. Общая характеристика и классификация.
6. Плавленные сиккативы. Их свойства. Достоинства и недостатки метода синтеза.
7. Осаждённые сиккативы. Их свойства. Достоинства и недостатки метода синтеза.
8. Роль сиккативов в процессе отверждения масляных композиций.
9. Классификация растительных масел.
10. Методы переработки растительных масел.

## 1. ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

### 4.3.1. СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРОВ И ПОЛУЧЕНИЕ ЛАКОВ НА ИХ ОСНОВЕ

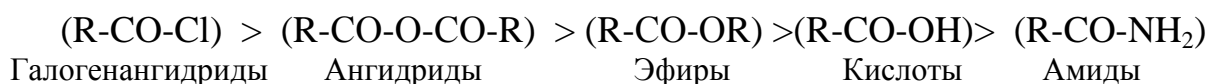
#### *Закономерности реакции образования сложных эфиров*

В основе реакции образования полиэфиров лежит модельная реакция ацилирования спиртов:



где X = OH, Cl, OCOR, OR и др.

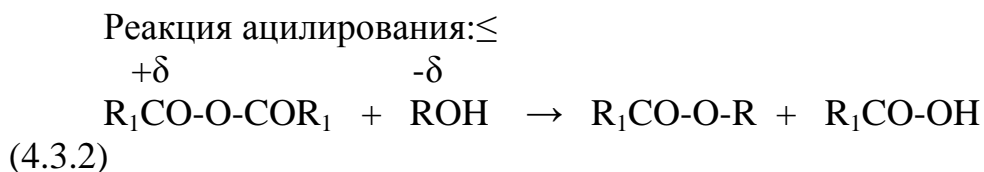
В качестве ацилирующих агентов обычно используют карбоновые кислоты и их функциональные производные, которые можно расположить в ряд в порядке уменьшения их активности:



Такое расположение обусловлено уменьшением положительного заряда (+δ) на электрофильном реакционном центре субстрата (ацилирующего агента) за счет электронных эффектов заместителей.

Реакция ацилирования экзотермичная ( $\Delta H \geq 0$ ). С высокоактивными ацилирующими реагентами (ангидридами и галогенангидридами) тепловой эффект очень большой ( $\Delta H < 0$ ) и, как следствие этого ( $\Delta G = \Delta H - RT \Delta S$ ), константа равновесия ( $K_p \gg 1$ ) будет очень большой, в этом случае реакция ацилирования спиртов практически необратима, а результат реакции будет определяться кинетическими факторами (кинетический контроль). На реакционную способность реагентов будет влиять природа заместителей в соответствии с их электронными эффектами ( $\pm C, \pm I$ ). Скорость реакции увеличивается с увеличением +δ заряда на электрофильном центре субстрата (ацилирующего агента) за счет электроноакцепторных заместителей и увеличивается с возрастанием -δ заряда на нуклеофильном центре реагента (спирта) за счет электронодонорных заместителей. Увеличение стерических факторов на ре-

акционных центрах субстрата и реагента снижает скорость ацилирования. Использование катализаторов для высокоактивных ацилирующих агентов практически не требуется.



На скорость реакции образования эфиров на этой стадии можно влиять концентрацией спирта, ангидрида и температурой:

$$V = k \cdot [RCO-O-OCR] \cdot [ROH],$$

где  $k$ -константа скорости реакции ( $\ln k = \ln k_0 - E/RT$ , где  $E$ -энергия активации,  $T$ -температура,  $R$ -газовая постоянная).

С малоактивными ацилирующими реагентами (карбоновые кислоты и их эфиры) тепловой эффект незначительный ( $\Delta H \leq 0$ ), как следствие этого ( $\Delta G \approx 0$ ), константа равновесия будет небольшой ( $K_p \approx 1-4$ ) и реакции с их участием будут обратимы. Результат обратимой реакции определяется установлением равновесия (термодинамический контроль).

Реакция этерификации обратима:



Константа равновесия:  $K_p = [RCO-OR] \cdot [H_2O] / [RCO-OH] \cdot [ROH]$

В этом случае концентрация эфира, как целевого продукта, будет определяться уравнением:

$$[RCO-OR] = \{K_p \cdot [RCO-OH] [ROH]\} / [H_2O]$$

Сместить равновесие в сторону эфира можно, используя принцип Ле-Шателье: «Равновесие смещается в сторону восстановления утраченного равновесия». Обычно такое смещение равновесия достигают за счет удаления из равновесной смеси исходных и конечных продуктов низкомолекулярного летучего соединения (НМС).

При синтезе полиэфиров очень важно получить полимер с большой молекулярной массой. Это возможно при соотношении реагирующих карбоксильных и гидроксильных групп близким к единице ( $-COOH / -OH \approx 1$ ). В связи с этим при заданном соотношении между функциональными группами  $-COOH$  и  $-OH$  высокий выход эфира можно получить только удаляя  $H_2O$  - низкомолекулярный, летучий продукт реакции за счет высокой температуры, вакуума, с инертным газом и, очень часто, путём азеотропной перегонки. В последнем случае вода удаляется из реакционной массы в виде азеотропа. В

качестве нераздельно кипящих растворов (азеотропных смесей) часто используют азеотропы ( $t_{\text{кип азеотропа}} < t_{\text{H}_2\text{O}} = 100^\circ\text{C}$ ) на основе ароматических углеводородов, которые летучи и нерастворимы в воде (табл. 4.4).

Таблица 4.4

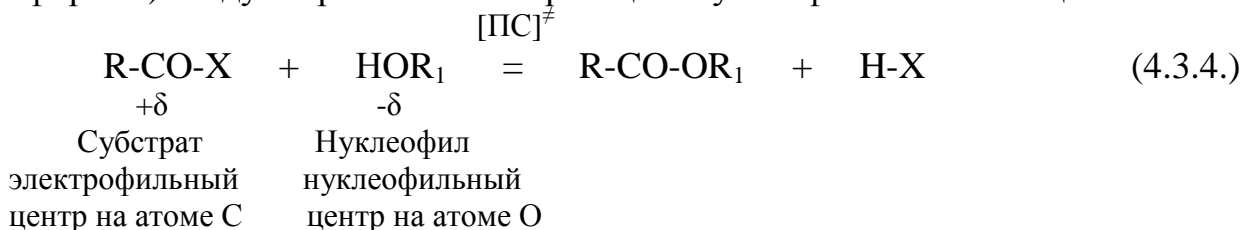
Состав азеотропных смесей

Наименование компонентов	Состав смеси, % (азеотроп)	Температуру кипения смеси, °C
Толуол / вода	80 / 20	85
Бензол / вода	91 / 9	69
Ксилол / вода	60 / 40	95

Пары азеотропа при охлаждении конденсируются, углеводород (верхний слой) отделяется от воды (нижний слой) и возвращается в реакционную массу. Остальные продукты, как труднолетучие или нелетучие (многоатомные спирты, многоосновные кислоты и полиэферы), остаются в реакционной смеси.

Влиянием температуры на равновесие можно пренебречь, так как тепловой эффект реакции этерификации мал.

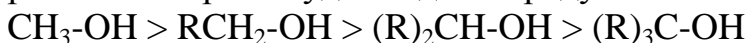
**Механизм реакции ацилирования спиртов карбоновыми кислотами и их функциональными производными** (галогенангидридами, ангидридами, эфирами) следует трактовать как реакцию нуклеофильного замещения:



При этом атом углерода карбонильной группы из плоского  $sp^2$ гибридного состояния переходит в тетраэдрическое  $sp^3$ гибридное состояние (в переходном состоянии  $[ПС]^\ddagger$ ), а затем возвращается в плоское  $sp^2$ гибридное состояние.

В связи с этим все факторы как внутримолекулярные (электронные эффекты заместителей), так и эффекты среды (сольватация), которые увеличивают положительный заряд (+ $\delta$ ) на электрофильном центре ацилирующего агента и отрицательный заряд (- $\delta$ ) на нуклеофильном центре спирта увеличивают скорость реакции. В то же время скорость реакции во многом зависит от природы не только входящей группы (ОН), но и от природы уходящей группы. Хорошо уходящие группы представляют собой устойчивые частицы, хорошо растворимые в среде, которые являются слабыми нуклеофилами ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{RCOO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{ОН}$ ). Плохо уходящие группы одновременно являются хорошо входящими и сильными нуклеофилами ( $\text{НО}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ).

Стерические эффекты заместителей в спиртах и ацилирующих агентах очень сильно влияют на скорость реакции ацилирования. С увеличением стерических факторов скорость реакции сильно замедляется. Экранирующее действие оказывают алкильные группы в спиртах. По этой причине скорость ацилирования спиртов будет падать в ряду:



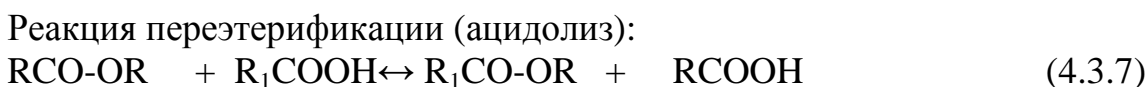
Следует отметить, что сложные эфиры могут образоваться при взаимодействии карбоновых кислот с олефинами:



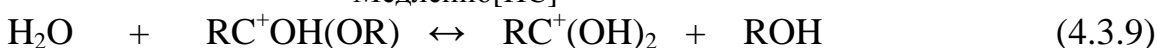
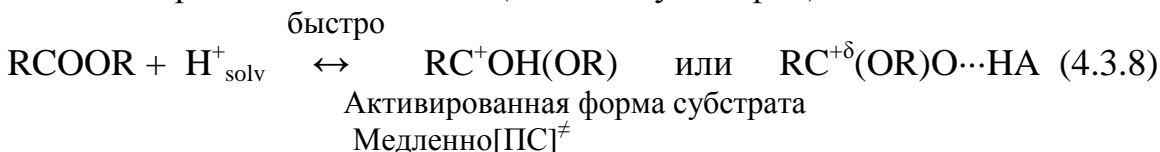
Реакция идет по механизму электрофильного присоединения полярных молекул по кратной связи (правило Марковникова) через протонирование олефина с образованием карбкатиона (медленная стадия) и последующего быстрого присоединения аниона ( $\text{R-COO}^-$ ). Реакция экзотермична.

**Механизм кислотного и основного катализа реакции гидролиза и образования сложных эфиров.**

Механизм прямой (этерификация) и обратной (гидролиз) реакции осуществляются по одному и тому же маршруту (через одно и то же переходное состояние).



**Кислотный катализ.** Реакция гидролиза и образования сложных эфиров карбоновых кислот катализируется кислотами ( $\text{HA} \leftrightarrow \text{H}^+_{\text{solv}} + \text{A}^-$ ) за счет активации субстрата через его электрофильную сольватацию или протонирование по карбонильному атому кислорода. Это влечет за собой увеличение  $+\delta$  заряда на атакуемом атоме углерода - электрофильного реакционного центра субстрата и, как следствие этого, влечет увеличение скорости последующей реакции - присоединение воды (слабый нуклеофил).



При этом атом углерода из плоского  $sp^2$  гибридного состояния переходит через тетраэдрическое  $sp^3$  (в переходном состоянии ПС<sup>‡</sup>) и обратно в  $sp^2$ . В качестве кислотных катализаторов обычно используют сильные протонодонорные кислоты Бренстеда (серная кислота, сульфокислоты и др). В качестве катализатора может выступать и сама карбоновая кислота ( $RCOOH \leftrightarrow RCOO^- + H^+$ ), однако каталитический эффект её будет намного слабее. Кислотный катализ определяется силой кислоты, т.е. константой кислотной диссоциации  $K_a$  ( $pK_a = -\lg K_a$ ).

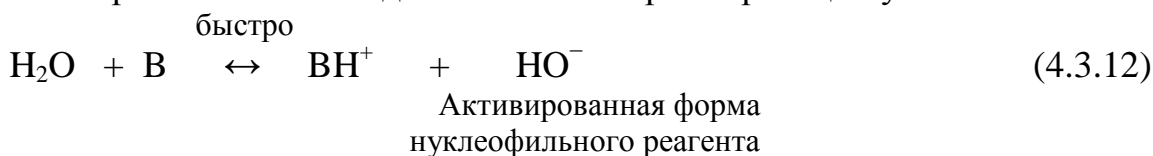
Реакции образования и гидролиза сложных эфиров идут с расщеплением связи ацил-кислород ( $RCO-OR$ ,  $RCO-OH$ ,  $RCO-OCOR$ ), что доказано методом меченых атомов.

Механизм кислотного катализа реакции переэтерификации сложных эфиров в присутствии спирта (алкоголиз) аналогичен кислотному катализу реакции этерификации:



Роль кислоты в этом случае сводится к протонированию карбонильного атома кислорода сложного эфира, что увеличивает  $+\delta$  заряд на реакционном центре – карбонильном атоме углерода (происходит активация субстрата). Как следствие этого, скорость вхождения нуклеофила (спирта) в реакции нуклеофильного замещения увеличивается. При этом карбонильный атом углерода переходит из плоского  $sp^2$  гибридного состояния в тетраэдрическое  $sp^3$  (переходное) состояние и затем в  $sp^2$  состояние.

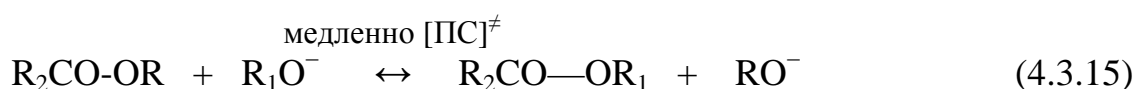
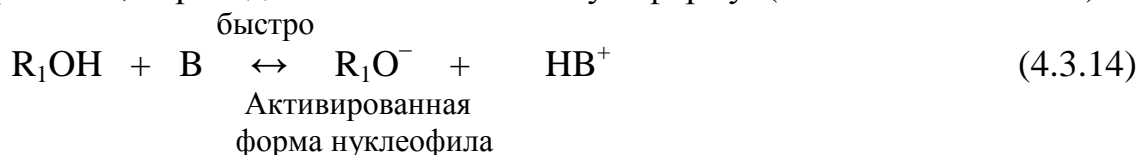
**Основной (щелочной) катализ.** Реакция гидролиза сложных эфиров катализируется основаниями (В) за счет активации нуклеофила, его депротонирования. При этом отрицательный заряд ( $-\delta$ ) на нуклеофильном центре реагента возрастает и как следствие этого скорость реакции увеличивается.



Гидролиз эфиров в избытке воды идет необратимо. Гидролиз сложных эфиров в присутствие щелочи (реакция омыления) идет быстро из-за высокой концентрации очень активного нуклеофила ( $HO^-$ ) и необратимо, так как в продуктах реакции образуется не кислота, а соль. Субстрат в форме карбоксилат-аниона ( $RCOO^-$ ) дезактивирован в реакции нуклеофильного замещения (из-за существенного понижения положительного заряда на реакционном центре). Атом углерода карбонильной группы переходит из плоского  $sp^2$  гибридного состояния в тетраэдрическое  $sp^3$  [ПС]<sup>‡</sup> и опять в  $sp^2$ .



Механизм основного катализа реакции переэтерификации (алкоголиз) сохраняется. Однако в отличие от реакции гидролиза, реакция переэтерификации сложных эфиров в присутствии спирта является обратимой. Основной катализатор активирует нуклеофил (ROH) за счет его сольватации или депротонирования, переводя его в более активную форму (RO<sup>-</sup>-HB<sup>+</sup> или RO<sup>-</sup>)



В качестве основных катализаторов реакции переэтерификации обычно используют: алкоголяты металлов, окислы металлов, карбонаты щелочных металлов и другие. Однако надо иметь в виду, что присутствие воды вызовет побочные процессы (гидролиз) и, как следствие этого, её присутствие в реакционной системе должно быть исключено.

**Закономерности образования полиэфиров.** При использовании бифункциональных мономеров в реакции поликонденсации образуются линейные полиэфиры: этиленгликоль и двухосновные карбоновые кислоты, этиленгликоль и диметилтерефталат. Присутствие в реакционной смеси трех и более функциональных мономеров приводит к образованию полиэфиров с разветвленной полимерной цепью. Чтобы получить полимер с большой молекулярной массой необходимо обеспечить соотношение реагирующих функциональных групп мономеров близкое к единице. Для получения полиэфиров обычно используют способ проведения поликонденсации в массе (растворе, блоке). Суспензионный, эмульсионный и межфазный способы использовать нельзя из-за того, что в качестве дисперсионной среды в них используется вода, присутствие которой в реакционной смеси при получении полиэфиров вызывает их гидролиз.

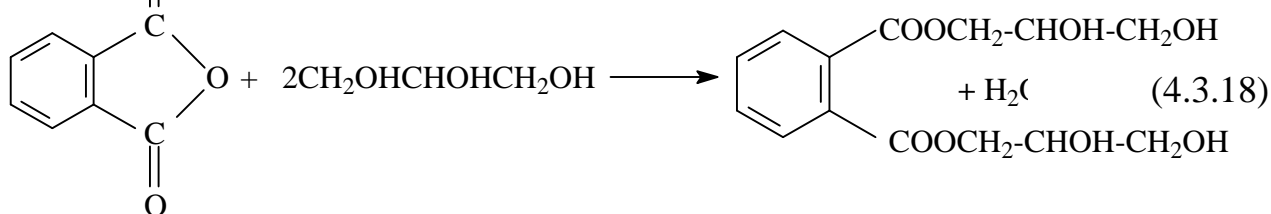
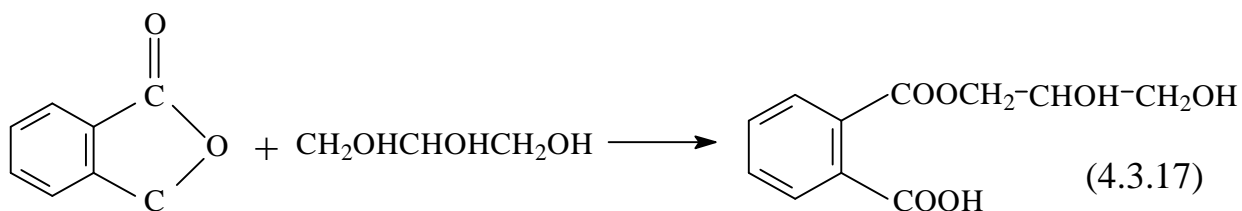
**Немодифицированные полиэфиры.** Эти вещества представляют собой продукты этерификации многоосновных кислот и многоатомных спиртов. Они подразделяются на две группы: термопластичные полиэфиры, синтезируемые из двухосновных кислот и двухатомных спиртов, и термореактивные полиэфиры, получаемые из кислот и спиртов при условии, что функциональность одного из компонентов два, а второго больше двух. Примеси трехфункциональных (и более) в бифункциональных мономеров также дают трехмерные структуры, то есть термореактивные полимеры.

Большое применение для лаков находят полиэфиры на основе офталевой кислоты. Чаще её ангидрида, т.к. он достаточно легко образуется при нагревании. Фталевый ангидрид получают окислением нафталина или о-

ксилола кислородом воздуха над катализатором ( $V_2O_5$ ) при нагревании.

В зависимости от применяемых при поликонденсации с фталевым ангидридом многоатомных спиртов полиэфиры называют глицеринофталевыми (глифталевыми), пентаэритритофталевыми (пентафталевыми).

В результате взаимодействия фталевого ангидрида с многоатомным спиртом, например глицерином, вначале образуется кислый моноэфир (стадия необратимая) (4.3.7). Последующие стадии (этерификация) обратимы и дают диэфиры и полиэфиры при этом выделяется вода.



Полученные эфиры способны к дальнейшей конденсации образованием соединений различного молекулярного веса.

Вследствие большей реакционной способности (влияние стерических и статистических факторов) первичных гидроксильных групп глицерина в первую очередь образуются  $\alpha$ -замещенные моно- и диэфиры, а затем при более высокой температуре ( $>180^\circ\text{C}$ ) реагируют вторичные гидроксильные группы глицерина.

При определенной степени завершенности реакции образуются трехмерные молекулы, и наступает желатинизация реакционной массы (реакция 4.3.19).

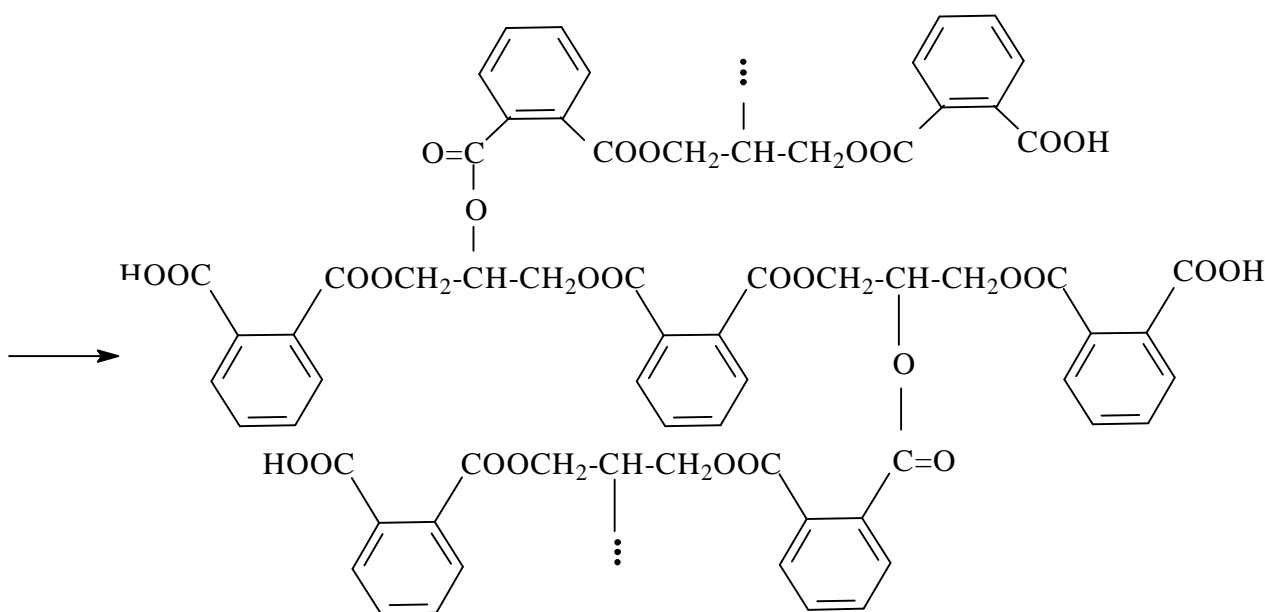
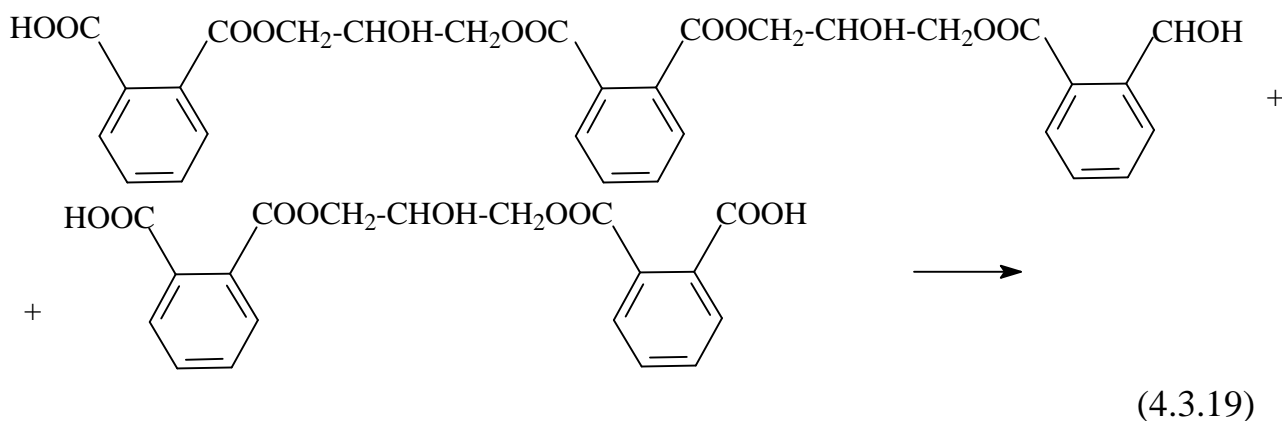
При получении немодифицированных полиэфиров применяется также малеиновый ангидрид. Так как молекулы малеиновой кислоты содержат две карбоксильные группы и имеют двойную связь, то при их поликонденсации даже с двухатомными спиртами возможно образование трехмерных молекул. Это осуществляется за счет электрофильного присоединения полярных карбоксильных групп по двойным связям.

Кроме фталевого и малеинового ангидридов для получения полиэфиров также широко применяют адипиновую  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$  и себациновую  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$  кислоты.

Из многоатомных спиртов в производстве немодифицированных полиэфиров чаще всего применяют: 1. двухатомные (этиленгликоль  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , диэтиленгликоль  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2. трехатомные

(глицерин  $\text{HOCH}_2\text{CHONCH}_2\text{OH}$ ), 4. четырехатомные (пентаэритрит  $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ ).

Немодифицированные полиэфиры хорошо растворяются в ацетоне, спиртах и некоторых сложных эфирах, циклогексаноне, смеси циклогексана с этиловым спиртом и смеси бензола с бутиловым спиртом, но они не растворяются в алифатических углеводородах и скипидаре. Это следует из правила, что «подобное растворяется в подобном». Например, вещества с полярными группами хорошо растворяются в полярных растворителях.

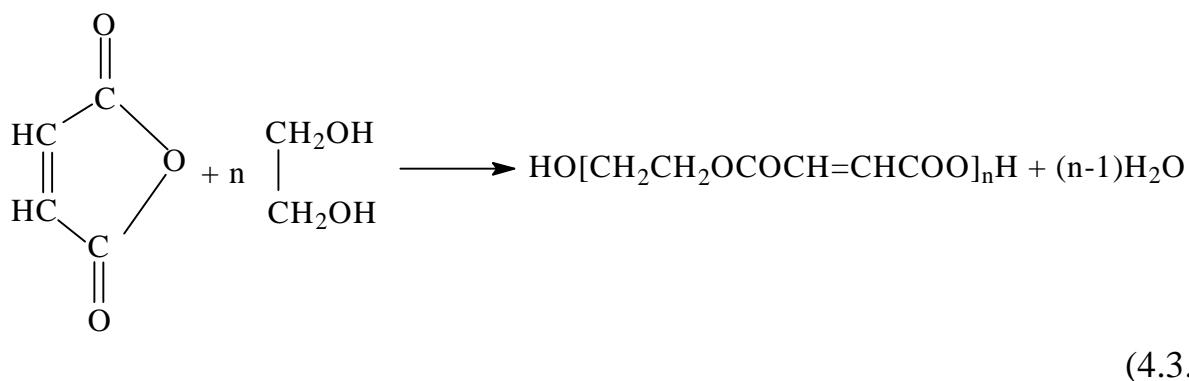


Для получения полиуретановых лаков применяют гидроксилсодержащие полиэфиры на основе адипиновой и себаценовой кислот и диолов или триолов (или их смесей). Такие полиэфиры синтезируют в избытке многоатомного спирта; их кислотное число не должно превышать 4, а содержание влаги – 0,3%. Концевыми группами в таком полиэфире являются гидроксильные. Карбоксильные группы и вода в полиуретановых лаках недопустимы, так как они взаимодействуют с изоцианатными группами.

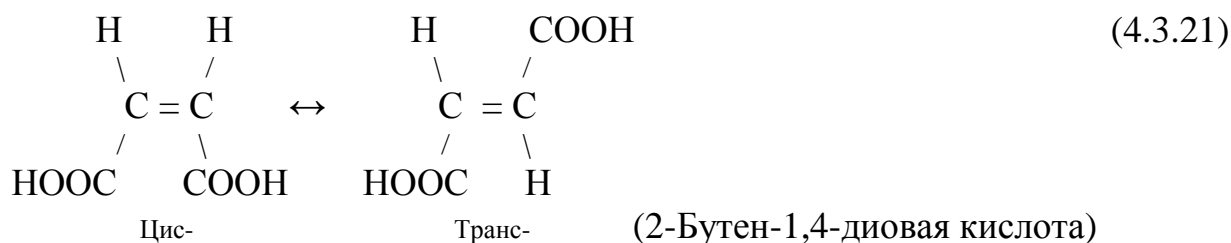
В последние годы начали применять ненасыщенные полиэфиры, которые получают этерификацией двухатомных спиртов с двухосновными ки-

слотами. Для синтеза ненасыщенных полиэфиров широко используют этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль или их смеси и кислоты – малеиновую, фталевую или их ангидриды, например хлорендиновый ангидрид. В состав ненасыщенных полиэфиров обязательно вводят малеиновый ангидрид (или кислоту), содержащий двойную связь, которая придает полиэфиру способность к сополимеризации с ненасыщенным мономером (стиролом, метилметакрилатом, диметакриловым эфиром триэтиленгликоля и др.).

Лаки на основе ненасыщенных полиэфиров получают в две стадии. Сначала синтезируют полиэфир, а затем его растворяют в мономере. Схематично реакцию образования полиэфира можно представить следующим образом:



Большое влияние на свойства ненасыщенных полиэфиров оказывает протекающая в процессе их образования изомеризация малеиновой кислоты (цис-изомер) в фумаровую (транс-изомер).



Цис-изомер легко отщепляет воду, образуя ангидрид. Транс-изомер ангидридов не образует. Транс - изомер более устойчив и, как следствие этого, он преобладает в равновесной смеси бутендиовых кислот.

Фумараты ускоряют процесс отверждения и придают пленке большую теплостойкость и лучшие механические свойства.

Кислотное число (к.ч.) ненасыщенных полиэфиров равно 30...45, а молекулярный вес – около 1500...2000.

При получении лаков ненасыщенный полиэфир растворяют в мономере с двойной связью, а затем для отверждения добавляют инициаторы полимеризации (перекись бензоила, гидроперекись изопропилбензола) и ускорители (диметиланилин, нафтенат кобальта). При этом идет полимеризация и сополимеризация с участием кратных связей мономера и ненасыщенного полиэфира.

**Модифицированные полиэфиры.** Немодифицированные полиэфиры имеют ограниченное применение в лакокрасочной промышленности вследствие плохой растворимости в углеводородах и скипидаре и несовместимости с другими компонентами лаков. Для устранения этих недостатков в состав полиэфиров вводят модифицирующие вещества, чаще всего кислоты канифоли и растительные масла. В этом случае структура полимера будет более аморфная, менее структурированная и, как следствие этого, лучше растворима. Кислоты канифоли придают полиэфирам способность совмещаться с маслами за счет увеличения доли неполярной (гидрофобной, липофильной) части и придания структуре меньшей упорядоченности. Кроме того, они увеличивают твердость покрытия и улучшают его блеск. Насыщенные жирные кислоты растительных масел повышают теплостойкость покрытия. Ненасыщенные жирные кислоты увеличивают количество кратных связей и придают полиэфирам способность «высыхать» при нормальной температуре на воздухе (за счет окислительной полимеризации).

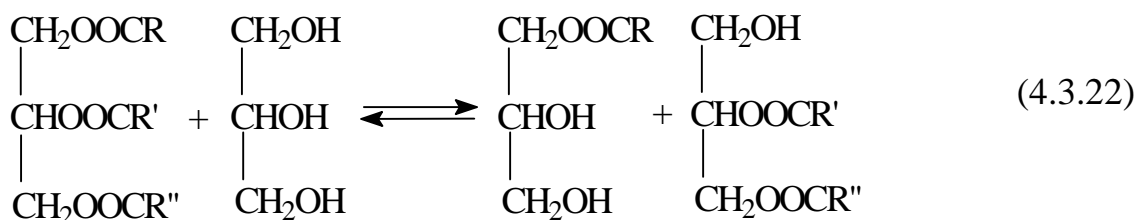
Кислоты канифоли вводят в полиэфиры в виде свободных кислот или в виде эфиров многоатомных спиртов (этиленгликоля, глицерина, пентаэритрита). Жирные кислоты растительных масел вводят в состав полиэфиров в виде свободных кислот (жирнокислотный способ получения полиэфира) или в виде нерасщепленных триглицеридов растительных масел (глицеридный способ получения полиэфира).

Содержащиеся в сложном эфире функциональные группы взаимодействуют с другими молекулами исходных продуктов; такое взаимодействие завершается образованием полиэфира. Если остаток одноосновной кислоты насыщенный, молекулы полиэфира имеют линейное строение. При модификации полиэфиров ненасыщенными жирными кислотами возможно образование трехмерных структур в результате реакций полимеризации и окислительной сополимеризации по месту двойных связей.

Не исключена возможность также образования макромолекул за счет побочных процессов (например, полиглицеринов, в которых глицериновые фрагменты связаны между собой через простую эфирную связь —O—).

Модификация полиэфиров нерасщепленными триглицеридами жирных кислот растительных масел возможна двумя методами: алкоголиза и ацидолиза (переэтерификация).

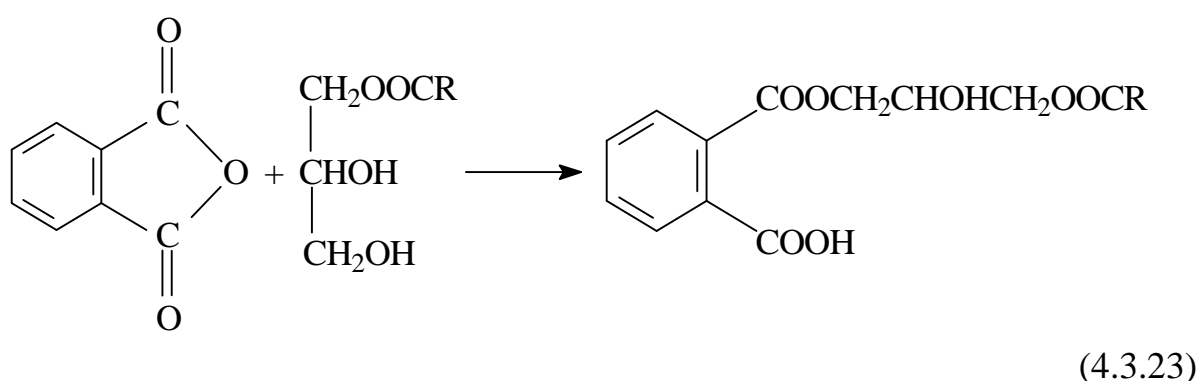
По методу алкоголиза сначала проводят реакцию переэтерификации (алкоголиз) триглицеридов растительных масел многоатомным спиртом. При этом получается смесь неполных моно- и диглицеридов жирных кислот по следующей схеме:



В качестве основных катализаторов реакции применяют гидроксиды натрия и калия (NaOH, KOH), оксиды металлов (CaO, PbO), а также карбонаты металлов (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

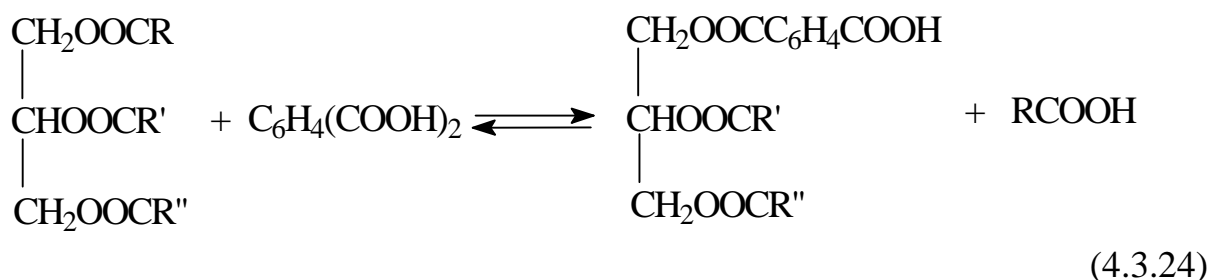
В результате реакции алкоголиза (4.3.22) получается равновесная система, состоящая из моно-, ди- и триглицеридов и не вступившего в реакцию глицерина. Состав образующихся при алкоголизе продуктов зависит от соотношения количеств растительного масла и глицерина, температуры и продолжительности реакции, а также от типа катализатора.

Полученную смесь неполных глицеридов обрабатывают многоосновной кислотой или ангидридом. При этом происходит этерификация неполных глицеридов, и образуется сложный эфир по следующей схеме:



Образующийся сложный эфир вступает в реакции переэтерификации, в результате чего получается модифицированный полиэфир.

По методу ацидолиза (4.3.24) вначале проводят реакцию обменного разложения триглицеридов жирных кислот многоосновной кислотой.



Образующийся смешанный эфир этерифицируют многоатомным спиртом. Реакция ацидолиза протекает медленно. При модификации полиэфиров этим методом требуется нагревание продуктов под избыточным давлением, что усложняет технологический процесс. Поэтому наибольшее распространение в промышленности находит модификация полиэфиров методом алкоголиза.

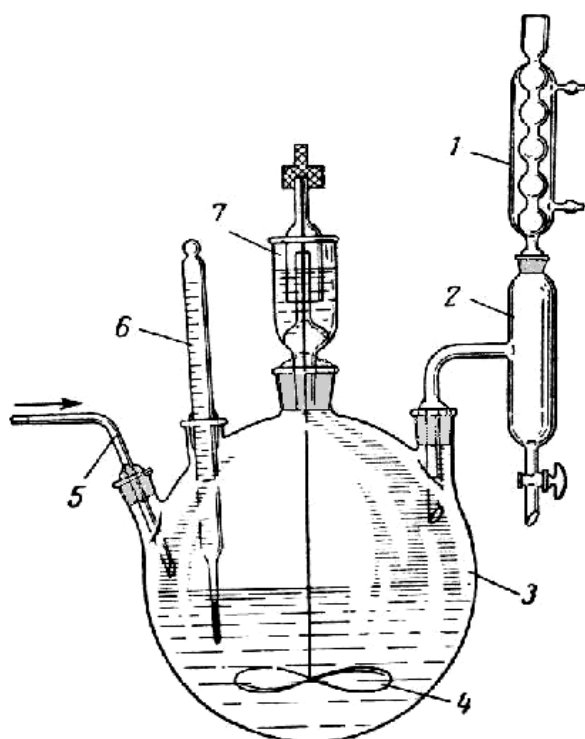
В зависимости от количества масла, введенного в состав полиэфира, материалы на их основе делят на «тощие» (содержащие 35...44 % масла), «средние» (45...59 %) и «жирные» (более 60 %). С увеличением жирности полиэфира замедляется скорость высыхания лака, уменьшается твердость и

блеск покрытия, снижается его стойкость в растворителях и маслах, но улучшается прочность при изгибе и стойкость к атмосферным воздействиям.

### Работа 4.3.1.1. Синтез немодифицированного полиэфира на основе фталевого ангидрида

#### Исходные вещества (%):

Фталевый ангидрид	51,1
Диэтиленгликоль	28,1
Глицерин	20,8



- 1-шариковый холодильник (обратный);
- 2-ловушка Дина-Старка;
- 3-четырёхгорлая колба;
- 4-мешалка;
- 5-трубка для подачи инертного газа;
- 6-термометр;
- 7-масляный или глицериновый затвор.

Рис. 4.3. Установка для синтеза полиэфира в токе инертного газа:

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.3); колбы конические (250 мл); колбы конические с пришлифованным воздушным холодильником (250 мл).

**Описание работы.** В колбу помещают диэтиленгликоль и глицерин, включают механическую мешалку и постепенно загружают фталевый ангидрид. Затем включают подачу инертного газа, нагревают содержимое колбы до  $200 \pm 3^\circ\text{C}$  (со скоростью  $30 \dots 35^\circ\text{C}$  в 1 ч) и выдерживают при этой температуре до получения полиэфира с к.ч.  $8 \dots 15$  (пробу отбирать сразу после введения фталевого ангидрида, а затем через каждые 10 мин).

Работа с ловушкой Дина-Старка требует определённых условий. Отводная трубка ловушки, для обеспечения нормальной циркуляции пара и жидкости, должна иметь достаточный диаметр ( $1,0 \dots 1,2$  см) и небольшой уклон в сторону реактора. Нижний конец обратного холодильника должен быть вы-

ше входного отверстия газоотводной трубки и ни в коем случае не должен соприкасаться с поверхностью жидкости в ловушке. В противном случае окажется перекрытым обобщение реакционного объема с атмосферой и неизбежно произойдет выброс горячей реакционной массы. Варианты правильной и неправильной сборки ловушки Дина-Старка представлены на рис. 4.4.

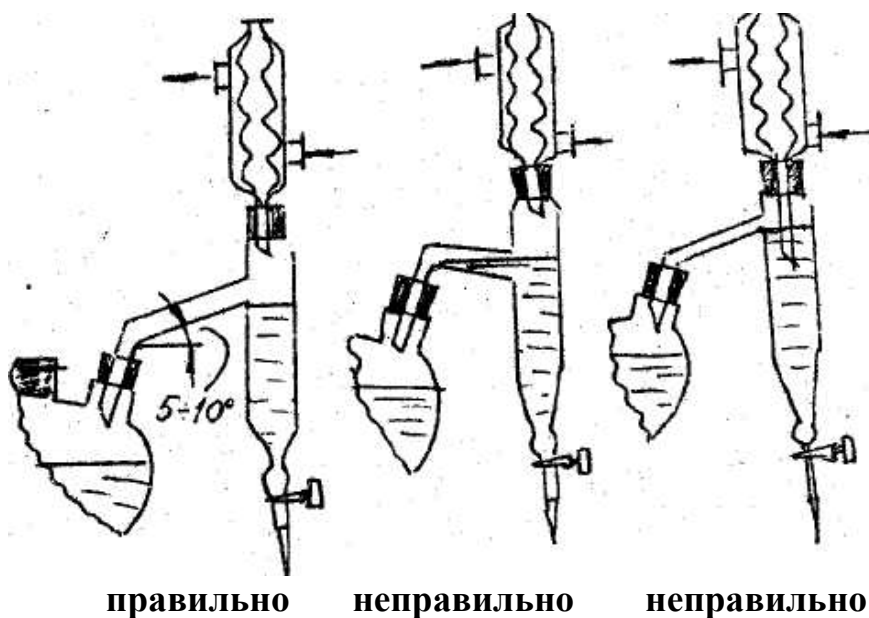


Рис. 4.4. Установка ловушки Дина-Старка

Чтобы конденсация пара не происходила в переливной трубке, ее лучше обмотать асбестовой нитью от пробки до входного отверстия.

**Задания:**

1. Написать схему реакции образования полиэфира. Объяснить механизм реакции. Какие факторы влияют на скорость и выход полимера, его молекулярную массу.
2. Обосновать порядок внесения компонентов и график изменения температуры в процессе синтеза.
3. Исследовать кинетику поликонденсации по изменению к.ч. в процессе реакции и построить график изменения к.ч. во времени и сопоставить с механизмом реакции.
4. Определить растворимость полученного полиэфира в этиловом спирте-ректификате (1:1) при температуре 50...60 °С.

**Работа 4.3.1.2. Синтез немодифицированного полиэфира на основе адипиновой кислоты**

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.3), колбы конические (250 мл), весы лабораторные, титровальная установка.



**Исходные вещества (%):**

адипиновая кислота	50,0;
диэтиленгликоль	42,7;
пентаэритрит	7,3.

**Описание работы.** В колбу помещают диэтиленгликоль, включают механическую мешалку и подачу инертного газа. Затем в колбу постепенно загружают адипиновую кислоту и пентаэритрит, нагревают реакционную массу до 210 °С и выдерживают при этой температуре до получения полиэфира с к.ч. не более 10 (пробу отбирать сразу после введения адипиновой кислоты, а затем через каждые 20 мин).

**Задания:**

1. Написать схему реакции образования полиэфира, пояснить механизм реакции и факторы, влияющие на скорость процесса, выход и молекулярную массу олигомера.
2. Рассчитать мольные соотношения исходных веществ.
3. Исследовать кинетику полиэтерификации по изменению к.ч. в процессе реакции, построить график изменения к.ч. во времени и обосновать его.
4. Определить совместимость полиэфира с мочевино-формальдегидным олигомером (при соотношении 10:3,3).

**Работа 4.3.1.3. Синтез «среднего» пентафталевого полиэфира, модифицированного льняным маслом и канифолью**

<b>Исходные вещества (%):</b>	масло льняное	45,5
	канифоль	21,5
	пентаэритрит	13,0
	линолеат свинца	0,5
	фталевый ангидрид	19,5

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.5), колба коническая (250 мл), вискозиметр ВЗ-246, секундомер, приборы для определения продолжительности высыхания, твёрдости, прочности при ударе и изгибе.

**Описание работы.** В реактор помещают льняное масло, измельчённую канифоль и линолеат свинца, нагревают содержимое реактора до 170 °С и после расплавления канифоли включают механическую мешалку и подачу инертного газа. Затем реакционную массу нагревают до 240 °С, постепенно добавляют пентаэритрит и проводят процесс полиэтерификации масла до получения продукта, растворимого в этиловом спирте-ректификате при соотношении 1 : 1 (пробу отбирать через каждые 15 мин). После этого температуру снижают до 170 °С и постепенно добавляют фталевый ангидрид и проводят процесс полиэтерификации до получения полиэфира с к.ч. не более 20 (пробу отбирать через каждые 15 мин).

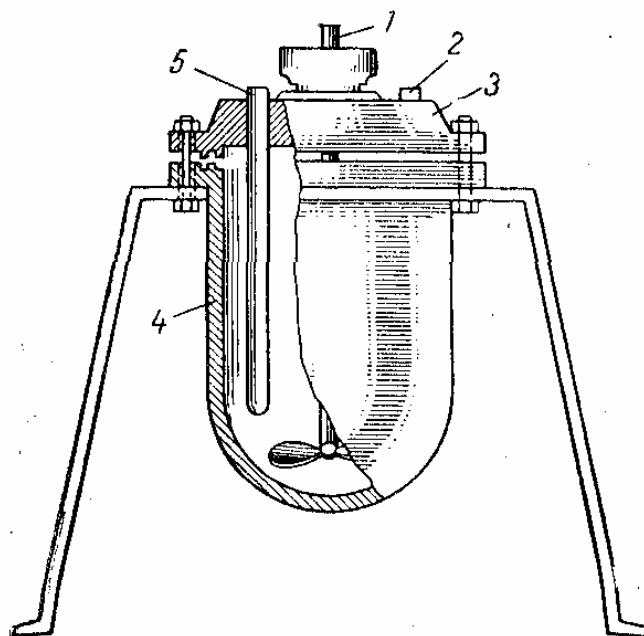


Рис. 4.5.

Реактор для синтеза

полиэфиров:

1-механическая мешалка; 2-трубка для подачи инертного газа; 3-крышка реактора; 4-корпус реактора; 5-штука для термометра.

#### Задания:

1. Написать схему реакции образования полиэфира. Пояснить механизм и факторы, влияющие на скорость реакции, выход и молекулярную массу полимера.

2. Обосновать порядок внесения компонентов и график изменения температуры во времени.

3. Определить молекулярный вес полиэфира.

4. Приготовить лак 50 %-ной концентрации растворением полиэфира в смеси уайт-спирита и сольвента (1 : 1) и определить его вязкость и цвет.

5. Нанести приготовленный лак кистью на пластины, определить продолжительность его полного высыхания при 20 °С; определить твердость полученного покрытия, его прочность при ударе и изгибе.

#### Работа 4.1.3.4. Синтез «жирного» пентафталевого полиэфира, модифицированного льняным маслом

Исходные вещества (%):	масло льняное	69,4
	пентаэритрит	10,4
	резинат кальция	0,7
	линолеат свинца	0,4
	фталевый ангидрид	19,1

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.5), колбы конические (250 мл), вискозиметр ВЗ-246, секундомер, йодометрическая шкала, приборы для определения продолжительности высыхания, твердости, прочности при ударе и изгибе.

**Описание работы.** В реактор помещают льняное масло, резинат кальция и линолеат свинца, нагревают содержимое реактора до 120...130°C и включают механическую мешалку. Затем повышают температуру реакционной массы до 240°C, постепенно добавляют пентаэритрит и проводят процесс переэтерификации масла до получения продукта, растворимого в этиловом спирте-ректификате при соотношении 1 : 1 (пробу отбирать через каждые 15-20 мин). После этого снижают температуру до 170 °С и добавляют постепенно фталевый ангидрид, повышают температуру реакционной массы до 260 °С и проводят процесс полиэтерификации до получения полиэфира с к.ч. не более 20 (пробу отбирать через каждые 15...20 мин).

**Задания:**

1. Написать схему реакции образования полиэфира. Пояснить механизм и факторы, влияющие на скорость реакции, выход и молекулярную массу полимера

2. Определить молекулярный вес полиэфира криоскопическим методом.

3. Приготовить лак 60% -ной концентрации растворением полиэфира в уайт-спирите, добавить 3-5% сиккатива № 64 и определить вязкость лака и его цвет.

4. Нанести приготовленный лак кистью на пластинки, определить продолжительность его полного высыхания при 20 °С; определить твердость полученного покрытия, его прочность при ударе и изгибе.

**Работа 4.3.1.5. Синтез «жирного» пентафталевого полиэфира, модифицированного подсолнечным маслом**

<b>Исходные вещества (%):</b> подсолнечное масло	92,3
пентаэритрит	3,5
малеиновый ангидрид	4,1
оксид кальция	0,1

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.5.), колбы конические (250 мл), вискозиметр ВЗ-246, секундомер, штатив с пробирками, йодометрическая шкала, приборы для определения продолжительности высыхания, твердости, прочности при ударе и изгибе.

**Описание работы.** В колбу помещают пентаэритрит, подсолнечное масло и окись кальция, включают механическую мешалку и подачу инертного газа. Нагревают содержимое колбы до 250...260°C и при этой температуре проводят процесс переэтерификации подсолнечного масла до получения продукта, растворимого в этиловом спирте-ректификате при соотношении

1:1. После этого реакционную массу охлаждают до 180...200°C, постепенно вводят малеиновый ангидрид и проводят процесс полиэтерификации до получения полиэфира с к.ч. не более 20.

**Задания:**

1. Написать схему реакции образования полиэфира.
2. Объяснить, для чего вводят в состав полиэфира малеиновый ангидрид.
3. Определить выход полиэфира и его растворимость в органических растворителях (качественно).
4. Приготовить лак 50 %-ной концентрации с добавлением 3...5 % сиккатива № 64; определить его вязкость и цвет.
5. Нанести приготовленный лак кистью на пластинки, определить продолжительность его полного высыхания при 20 °С; определить твердость полученного покрытия, его прочность при ударе и изгибе.

**Работа 4.3.1.6. Синтез высыхающего пентафталевого полиэфира, модифицированного касторовым маслом**

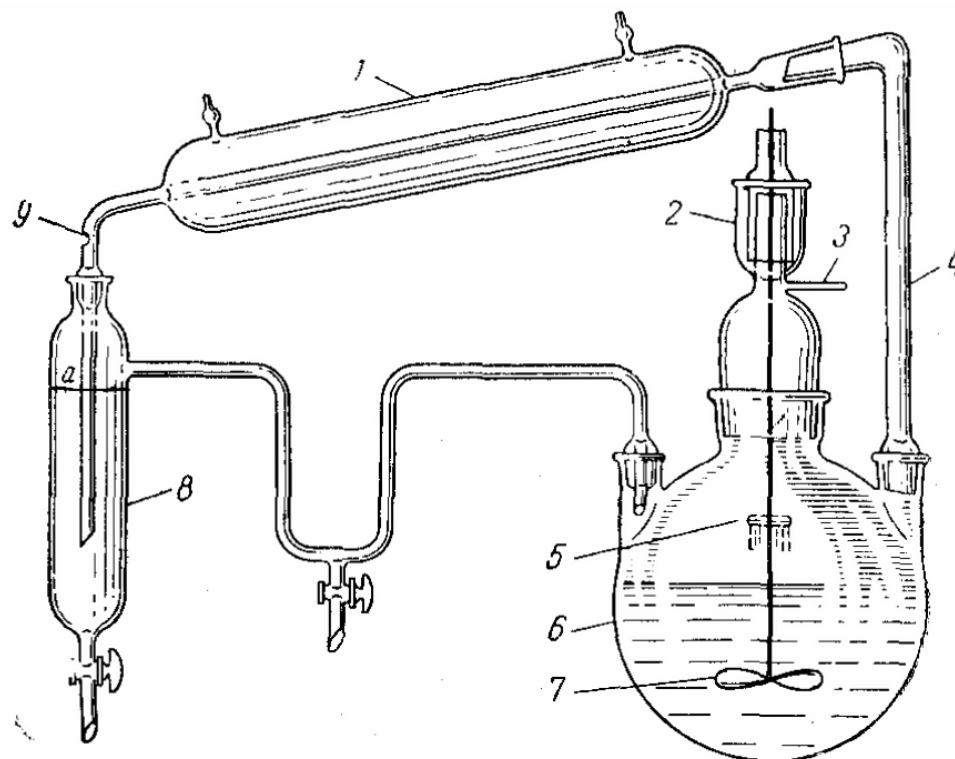
**Исходные вещества (%):** масло касторовое .....60,6  
пентаэритрит .....14,4  
фталевый ангидрид 25,0

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.6), йодометрическая шкала, колбы конические (250 мл), колбы конические с притертыми пробками (100 мл).

**Описание работы.** В колбу помещают касторовое масло, включают механическую мешалку, нагревают содержимое колбы до 180°C и постепенно добавляют пентаэритрит (60 % от общего количества). Далее реакционную массу медленно нагревают до 240°C и при этой температуре выдерживают 2 ч. Затем ее охлаждают до 160°C и, добавив фталевый ангидрид и остаток пентаэритрита, постепенно снова нагревают массу до 270°C и при этой температуре проводят процесс полиэтерификации до получения полиэфира с к.ч. 18...20 (пробу отбирать через каждые 20 мин).

**Задания:**

1. Написать схему реакции образования полиэфира.
2. Определить выход полиэфира, его к. ч. и растворимость в органических растворителях (качественно).
3. Определить молекулярный вес полиэфира



**Рис. 4.6.** Установка для синтеза полиэфиров азеотропным методом:

1-холодильник Либиха; 2-масляный затвор; 3-трубка для подачи инертного газа; 4-отводная трубка; 5-горло для термометра; 6-четырёхгорлая колба; 7-механическая мешалка; 8-разделительный сосуд с переливной трубкой; 9-отверстие для удаления неконденсирующихся летучих веществ.

#### **. Работа 4.3.1.7. Синтез пентафталевого полиэфира с применением параформальдегида**

##### **Исходные вещества (%)**

Льняное масло.....	27,8
Пентаэритрит.....	30,5
Параформальдегид.....	4,8
Фталевый ангидрид.....	36,9
Гидроксид кальция (0,1 % от массы масла)	

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.3), колбы конические (250 мл), весы лабораторные, штатив с пробирками.

**Описание работы.** В колбу помещают льняное масло, пентаэритрит, гидроокись кальция, включают подачу инертного газа и нагревают содержимое колбы до 250 °С. При этой температуре проводят процесс переэтерификации масла до получения продукта, растворимого в этиловом спирте (ректификате) при соотношении с водой 1 : 1 (пробу отбирать через каждые 20 мин). После этого реакционную массу охлаждают до 180°С и добавляют в нее фталевый ангидрид. Затем массу охлаждают до 120...150°С, в нее добавляют параформальдегид и после того, как выдержат ее в течение 20 мин, опять нагревают до 200 °С и при этих условиях проводят процесс полиэтерификации до получения полиэфира с к.ч. ~ 60.

**Задания:**

1. Написать схему реакции образования полиэфира. Механизм реакций.
2. Объяснить для чего в состав полиэфира вводят параформальдегид, последовательность внесения и назначение каждого компонента рецептуры.
3. Определить молекулярный вес полиэфира.
4. Определить растворимость полиэфира в органических растворителях (качественно).

**Работа 4.3.1.8. Синтез пентафталевого полиэфира с применением n-трет-бутилбензойной кислоты****Исходные вещества (%)**

Масло льняное.....	23,0
Фталевый ангидрид.....	10,6
n-трет-Бутилбензойная кислота.....	8,6
Тяжелый растворитель(углеводороды с $T_{кип.}>180^{\circ}C$ )	16,7
Пентаэритрит.....	7,8
Уайт-спирит.....	33,3

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.3), колбы конические (250 мл), вискозиметр ВЗ-246, секундомер, весы лабораторные.

**Описание работы.** В колбу помещают льняное масло и n-трет-бутилбензойную кислоту, включают механическую мешалку, подачу инертного газа (так, чтобы он омывал поверхность реакционной массы) и постепенно добавляют пентаэритрит. Затем реакционную массу нагревают до 245 °С и проводят процесс переэтерификации до получения продукта с к.ч. 1,5...3,0, растворимого в этиловом спирте-ректификате при соотношении 1:1. Полученный продукт охлаждают до 220 °С, постепенно добавляют фталевый ангидрид и нагревают реакционную массу до 250...260 °С. При этой температуре проводят процесс полиэтерификации до получения полиэфира с к.ч. не более 12 (пробу отбирать через каждые 15 мин) и вязкостью 50 %-ного раствора полиэфира в ксилоле 30...40 сек (по ВЗ-246).

**Задания:**

1. Написать схему реакции образования полиэфира.
2. Объяснить, для чего в состав полиэфира вводят n-трет-бутилбензойную кислоту.
3. Приготовить лак 50 %-ной концентрации растворением полиэфира в смеси уайт-спирита с тяжелым растворителем (2 : 1) и определить его вязкость.
4. Определить к. ч. приготовленного лака.

**Работа 4.3.1.9. Синтез пентаглифталевого полиэфира, модифицированного льняным и касторовым маслами**

#### Исходные вещества (%)

Касторовое масло.....	42,6
Льняное масло.....	13,8
Пентаэритрит.....	10,6
о-Фталевая кислота.....	25,6
Глицерин .....	7,4

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.3), штатив с пробирками, колбы конические (250 мл), йодометрическая шкала, шариковые холодильники, приборы для определения сухого остатка и твердости, вискозиметр ВЗ-246, секундомер, весы лабораторные.

**Описание работы.** В колбу помещают касторовое масло, включают механическую мешалку, нагревают содержимое колбы до 230 °С и добавляют постепенно пентаэритрит. После этого температуру реакционной массы повышают до 290 °С, выдерживают ее в течение 1 ч и охлаждают до 190 °С. Затем в колбу постепенно добавляют фталевую кислоту, глицерин и льняное масло (50 % от общего количества), нагревают смесь до 230 °С и через 25 мин добавляют оставшееся количество льняного масла. Далее температуру повышают до 270 °С и проводят процесс полиэтерификации до получения полиэфира с к.ч. около 6 (пробу отбирать через каждые 15...20 мин).

#### Задания:

1. Написать схему реакции образования полиэфира. Пояснить механизм.
2. Определить выход полиэфира и его число омыления.
3. Определить растворимость полиэфира в органических растворителях (качественно).
4. Приготовить лак 50 %-ной концентрации, определить его вязкость, цвет и сухой остаток.
5. Нанести приготовленный лак на стеклянные пластины, определить продолжительность его полного высыхания при 20 °С, твердость полученного покрытия и его водостойкость.

#### Работа 4.3.1.10. Синтез азеотропным методом глифталевого полиэфира, модифицированного льняным маслом

#### Исходные вещества (%)

Масло льняное.....	50,0
Глицерин.....	16,6
Фталевый ангидрид.....	33,4
Карбонат натрия (0,04 % от массы масла)	
Ксилол (2 % от массы исходных веществ)	

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.6), колбы конические (250 мл), колбы конические с притертыми пробками (100 мл), йодометрическая шкала, весы лабораторные.

**Описание работы.** В колбу помещают льняное масло, глицерин и карбонат натрия, включают механическую мешалку и нагревают содержимое

колбы до 240 °С. При этой температуре проводят процесс переэтерификации масла до получения продукта, растворимого в этиловом спирте-ректификате при соотношении с водой 1 : 10. Полученную массу охлаждают до 200 °С, заполняют разделительный сосуд ксилолом до метки  $\alpha$  (рис. 3.4.) и добавляют в колбу фталевый ангидрид и ксилол. После этого реакционную массу нагревают до 250°С и проводят процесс полиэтерификации до получения полиэфира с к.ч. около 5 (пробу отбирать через каждые 15...20 мин).

**Задания:**

1. Написать схему реакции образования полиэфира.
2. Определить у полученного полиэфира содержание гидроксильных групп и цвет.

**Работа 4.3.1.11. Синтез азеотропным методом пентафталевого полиэфира, модифицированного подсолнечным и льняным маслами**

**Исходные вещества (%)**

Кальцинированная сода .....	0,03
Фталевый ангидрид.....	19,32
Масло подсолнечное.....	34,71
Масло льняное.....	34,70
Пентаэритрит.. .....	10,54
Резинат кальция.....	0,70
Ксилол (1,5 % от массы исходных веществ)	

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.6.), вискозиметр ВЗ-246, секундомер, йодометрическая шкала, колбы конические (250 мл), весы лабораторные, прибор для определения сухого остатка

**Описание работы.** В колбу помещают подсолнечное и льняное масла, резинат кальция; включают механическую мешалку и подачу инертного газа. Нагревают до 200 °С, добавляют кальцинированную соду и продолжают нагрев до 240 °С. При этой температуре добавляют пентаэритрит и проводят процесс алкоголиза до получения продукта, растворимого в этиловом спирте-ректификате при соотношении с водой 1:1. После этого реакционную массу охлаждают до 180 °С, добавляют в нее фталевый ангидрид и продолжают охлаждение до 130 °С. Далее заполняют разделительный сосуд ксилолом до метки  $\alpha$  (рис. 3.4), наливают ксилол в колбу, нагревают содержимое колбы до 265 °С и при этой температуре проводят процесс полиэтерификации до получения раствора полиэфира с вязкостью 40...50 сек (по ВЗ-246).

**Задания:**

1. Написать схему реакции образования полиэфира. Пояснить механизм реакций и контроль отдельных стадий процесса.
2. Приготовить лак 55 %-ной концентрации растворением полиэфира в уайт-спирите.
3. Определить у приготовленного лака вязкость, цвет, сухой остаток и к.ч.



### **Работа 4.3.1.12. Синтез азеотропным методом пентафталевого полиэфира, модифицированного подсолнечным маслом и канифолью**

#### **Исходные вещества (%)**

Масло подсолнечное.....	49,0
Фталевый ангидрид.....	24,6
Канифоль .....	11,1
Пентаэритрит (100 %). ....	15,3
Ксилол (1,5 % от массы исходных веществ)	
Карбонат натрия (0,05 % от массы масла)	

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.6), вискозиметр ВЗ-246, секундомер, весы лабораторные, йодометрическая шкала, прибор для определения сухого остатка.

**Описание работы.** В колбу помещают подсолнечное масло и мелкодробленную канифоль, включают подачу инертного газа и нагревают содержимое колбы до 150...170 °С. После расплавления канифоли включают механическую мешалку, и нагрев продолжают до 200°С. Затем добавляют в колбу карбонат натрия, нагревают реакционную массу до 245 °С. При этой температуре постепенно добавляют пентаэритрит и проводят процесс переэтерификации масла до получения продукта, растворимого в этиловом спирте-ректификате при соотношении 1:1. После этого содержимое колбы охлаждают до 180 °С, добавляют фталевый ангидрид и продолжают охлаждать до 130 °С. Затем заполняют разделительный сосуд ксилолом, добавляют ксилол в колбу и нагревают ее содержимое до 245 °С, При этой температуре проводят процесс полиэтерификации до получения полиэфира с к.ч. не более 16.

#### **Задания:**

1. Написать схему реакции образования полиэфира. Пояснить механизм.
2. Определить молекулярный вес полиэфира.
3. Приготовить лак 50%-ной концентрации растворением полиэфира в смеси уайт-спирита с сольвентом (1 : 1).
4. Определить у полученного лака вязкость, цвет и сухой остаток.

### **Работа 4.3.1.13. Синтез азеотропным методом пентаглифталевого полиэфира, модифицированного синтетическими жирными кислотами**

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.6), штатив с пробирками, колбы конические (250 мл), весы лабораторные, вискозиметр ВЗ-246, секундомер.

**Описание работы.** В колбу помещают все исходные вещества, заполняют разделительный сосуд ксилолом до метки а (рис. 3.4.), включают механическую мешалку и нагревают содержимое колбы до 200 °С. При этой температуре проводят процесс полиэтерификации до получения полиэфира с к.ч. не более 10 и вязкостью 50 %-ного раствора в толуоле 125...200 сек (по ВЗ-246).

Таблица 3.1

## Исходные вещества (%)

Название вещества	Номер рецептуры			
	1	2	3	4
Глицерин	19,8	16,0	19,5	25,3
Пентаэритрит	10,2	-	-	-
Фталевый ангидрид	40,0	28,0	26,7	40,7
Синтетические жирные кислоты:				
С <sub>10</sub> -С <sub>16</sub>	30,0	-	-	34,0
С <sub>20</sub> -С <sub>25</sub>	-	-	18,0	-
С <sub>25</sub> и более	-	18,0	-	-
Талловое масло (дистиллированное)	-	38,0	35,8	-
Ксилол	3% от массы исходных веществ			

**Задания:**

1. Написать схему реакции образования полиэфира. Механизм реакций.
2. Определить молекулярный вес полиэфира эбуллиоскопическим методом.
3. Определить растворимость полиэфира в органических растворителях (качественно).

**Вопросы к коллоквиуму**

1. Что такое алкидная смола, типы алкидных смол?
2. Свойства и применение немодифицированных алкидных смол.
3. Какими соединениями модифицируют алкиды и с какой целью?
4. Свойства и применение модифицированных алкидных смол.
5. Способы синтеза алкидных смол.
6. Жирнокислотный способ синтеза алкидных смол: сырье, основные реакции, достоинства и недостатки способа производства алкидных смол.
7. Технологический процесс получения алкидных смол жирнокислотным способом.
8. Глицеридный способ синтеза алкидных смол: сырье, стадии и основные реакции.
9. Переэтерификация масел: необходимость этой стадии, способы контроля, побочные реакции.
10. Реакция переэтерификации растительных масел методом ацидолиза. Условия проведения, достоинства и недостатки метода.
11. Реакция переэтерификации растительных масел методом алкоголиза. Условия проведения, достоинства и недостатки метода.
12. Стадия уплотнения основы лака при синтезе алкидных смол триглицеридным методом: контроль, основные и побочные реакции на стадии уп-

лотнения основы лака при синтезе алкидных смол триглицеридным методом.

13. Графики изменения кислотного числа и вязкости смолы во времени при синтезе алкидных смол триглицеридным методом.

14. Технологический процесс производства алкидных смол триглицеридным методом.

15. Схема азеотропного метода синтеза алкидных смол, Понятие азеотропной смеси, достоинства и недостатки азеотропного метода синтеза алкидных смол по сравнению с блочным методом синтеза.

16. Для каких типов алкидных смол целесообразно использовать азеотропный метод синтеза?

17. Особенности синтеза алкидных смол на касторовом масле.

18. Влияние природы спирта (этиленгликоль, глицерин, триметилпропан, пентаэритрит) на свойства алкидных смол.

19. Влияние природы и количества вводимого масла на свойства алкидных смол.

20. Водоразбавляемые алкидные смолы: их отличие от органорастворимых, чем обусловлена их способность разбавляться водой, нейтрализующие агенты, реакции, протекающие при отверждение водоразбавляемых алкидных смол.

21. Какие растительные масла можно использовать для получения водоразбавляемых алкидных смол?

22. Реакция модификации алкидных смол мономерами акрилового ряда, канифолью, бензойной кислотой. Цель модификации.

23. Свойства и области применения масляно-стирольных и алкидно-акриловых сополимеров.

24. Определение сухого остатка (содержания нелетучих веществ) алкидных смол.

25. Определение вязкости алкидных смол.

26. Определение кислотного числа алкидных смол.

27. Определение цвета алкидных смол.

28. Определение твёрдости алкидного покрытия по маятниковому прибору.

29. Определение адгезии, прочности на изгиб и удар алкидного покрытия.

#### **4.3.2. СИНТЕЗ АМИНОАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

*Закономерности реакций нуклеофильного присоединения к альдегидам.*

В основе реакций поликонденсации при получении полимеров с участием альдегидов (мочевино-формальдегидные, меламино-формальдегидные, феноло-формальдегидные, феноло-фурфурольные смолы и др.) лежат модельные реакции нуклеофильного присоединения к карбонильным соедине-

ниям и последующие реакции элиминирования (отщепления) или нуклеофильного замещения.

Особенности строения и свойств карбонильных соединений. Карбонильная группа – плоская. Атомы С и О находятся в  $sp^2$  гибридном состоянии и сильно отличаются по электроотрицательности, и как следствие этого,  $\pi$ -связь очень поляризована. На атоме углерода сосредоточен положительный (+ $\delta$ ) заряд. Карбонильные соединения полярные и имеют значительный дипольный момент ( $\mu \approx 2,7D$ ). Доступность и поляризованность карбонильной группы обуславливает высокую реакционную способность альдегидов и кетонов по отношению к нуклеофильным реагентам. На скорость реакции нуклеофильного присоединения к альдегидам и кетонам сильно влияют внутримолекулярные факторы: электронные эффекты заместителей в субстрате (альдегидах и кетонах) и нуклеофильном реагенте и стерические эффекты. Электронодонорные заместители (алкильные группы) в карбонильных соединениях уменьшают положительный заряд (+ $\delta$ ) на реакционном центре субстрата и тем самым уменьшают скорость реакции. В нуклеофильном реагенте электронодонорные заместители увеличивают отрицательный заряд (- $\delta$ ) на реакционном центре и тем самым увеличивают скорость реакции. Увеличение стерических факторов (объема заместителей) в электронодефицитном (электрофильном) центре субстрата и электронодонорном (нуклеофильном) центре реагента влечет уменьшение скорости реакции. В силу этих факторов реакционная способность в реакциях нуклеофильного присоединения уменьшается в ряду карбонильных соединений:

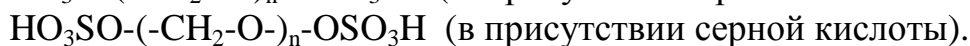
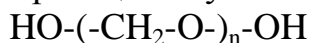


Формальдегид оказался самым доступным, самым дешевым и самым активным карбонильным соединением в реакциях нуклеофильного присоединения, что и обусловило его широкое применение для получения поликонденсационных смол и полимерных материалов. Наряду с ним широко используют фурфурол, который получают в больших количествах пиролизом полисахаридов. Доступное дешевое сырьё для его промышленного получения – пентозаны.

Формальдегид представляет собой бесцветный газ с резким запахом с температурой кипения - 21°C, растворим в воде, спиртах и органических растворителях. Получается каталитической дегидрогенизацией и каталитическим окислением метанола, поэтому в техническом формальдегиде присутствует примесь до 5...8 % метанола. В качестве катализатора используют порошкообразную медь.

Водный раствор формальдегида с концентрацией 30...40 % называется формалин. Он широко используют в качестве сырья для получения полимеров.

Параформ – полиформальдегид. Формалин при хранении нестабилен, так как формальдегид полимеризуется с образованием линейного полимера (полиметиленоксид), который выпадает из воды в виде белого осадка (параформ). Полиформальдегид – одна из самых дешевых пластмасс, получается полимеризацией сухого и очень чистого формальдегида:

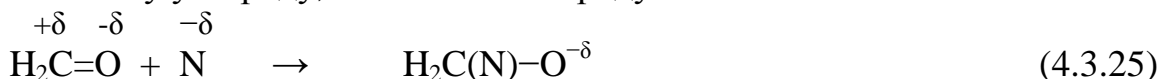


Параформ при нагревании в щелочной среде легко деполимеризуется до формальдегида, в связи с чем его широко используют для получения мочевино-формальдегидных, феноло-формальдегидных и других смол.

Газообразный формальдегид чрезвычайно легко (самопроизвольно) полимеризуется, образуя при этом твердый циклический тример – триоксиметилен  $(\text{-CH}_2\text{O-})_3$  с температурой плавления  $62^\circ\text{C}$ . Паральдегид легко деполимеризуется в присутствии катализатора (серная кислота), что позволяет его использовать в качестве источника формальдегида для получения полимеров на его основе.

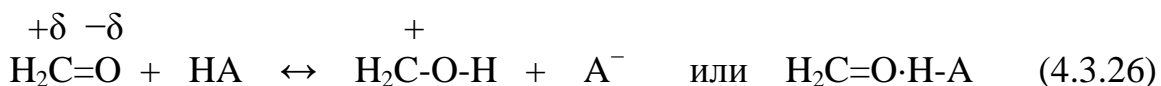
***Механизм реакций нуклеофильного присоединения к альдегидам и кетонам.***

Атом углерода карбонильной группы выступает в качестве электроноакцепторного (электрофильного) центра, несущего значительный  $(+\delta)$  положительный заряд. Нуклеофильный реагент имеет электронодонорный центр. Отрицательный заряд с электронодонорного центра нуклеофильного реагента (N) в процессе присоединения переходит в переходном состоянии (ПС<sup>‡</sup>) к карбонильному углероду, а затем к кислороду.



При этом атом углерода изменяет гибридизацию  $sp^2$  на  $sp^3$  и плоский фрагмент карбонильной группы превращается в тетраэдрическую структуру за счет присоединения нуклеофильного реагента (частицы).

***Кислотный катализ*** нуклеофильного присоединения к альдегидам связан с активацией электроноакцепторного (электрофильного) центра за счет протонирования карбонильной группы или её кислотной (специфической) сольватации. При этом положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы возрастает и, как следствие этого, скорость реакции увеличивается.

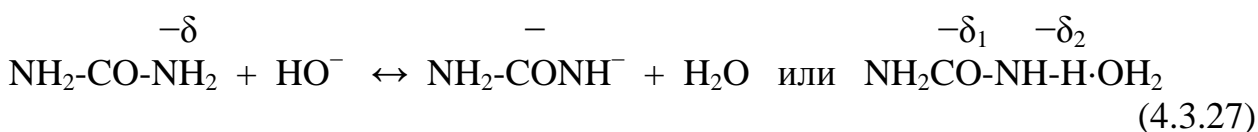


Однако высокая кислотность среды может запротонировать нуклеофил и тем самым дезактивировать его, что повлечет за собой снижение скорости реакции. Поэтому кислотность среды при кислотном катализе должна быть промежуточной, то есть достаточной для протонирования карбонильной

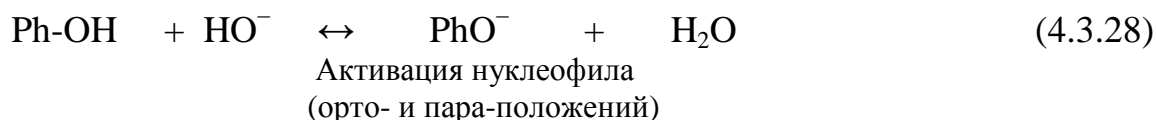
группы, но недостаточной для полного протонирования нуклеофильного реагента, часть его должна оставаться в активной (непротонированной) форме.

Кислотный катализ активации карбонильного соединения реализуется при получении полимеров и смол (фенолоформальдегидных, мочевиноформальдегидных, меламинаформальдегидных и других) в основе которых лежит нуклеофильное присоединение к альдегидам.

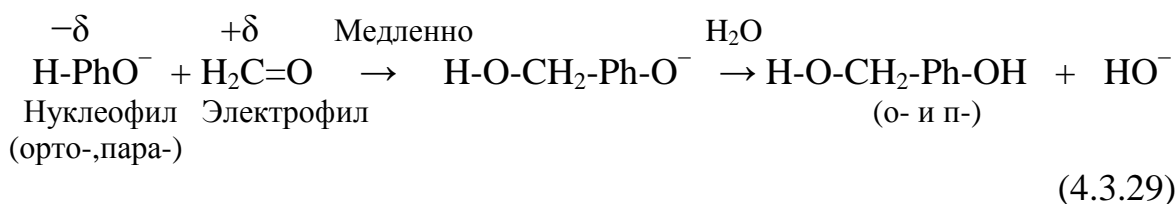
**Основной катализ** нуклеофильного присоединения реагентов к карбонильным соединениям связан с активацией нуклеофила, то есть с увеличением отрицательного ( $-\delta$ ) заряда на электронодонорном атоме реагента за счет его депротонирования или основной (специфической) сольватации.



Основность азота в амидной форме очень низкая за счет электроакцепторных свойств соседней группы. В то же время кислотные свойства амидной группы по этой же причине повышены. Амиды хорошо растворяются в щелочах, образуя соли. В связи с этим в щелочной среде активность амидов как нуклеофильных реагентов возрастает за счет депротонирования и увеличения отрицательного заряда на атоме азота. Как следствие этого, скорость присоединения к альдегидам таких слабых оснований (малоактивных нуклеофилов) в щелочной среде будет возрастать. Подобным образом ведет себя меламина и фенолы.



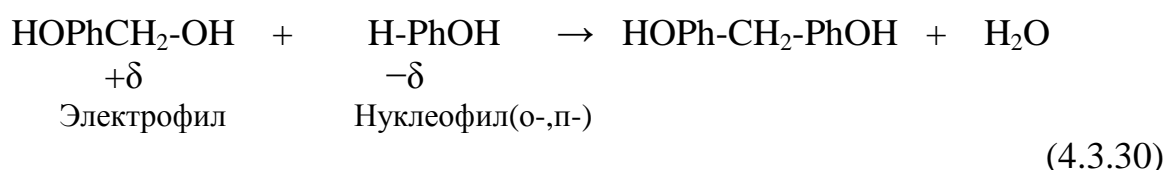
В фенолах бензольное ядро активировано к атаке электрофильного реагента (-ОН группа – электронодонор). Однако формальдегид – очень слабый электрофил. Для ускорения реакции нуклеофильного присоединения к альдегидам увеличивают нуклеофильные свойства фенолов за счет их депротонизации, переводя в форму фенолят-ионов. В результате электронодонорные (нуклеофильные) свойства бензольного ядра в орто- и пара-положениях сильно возрастают (активированы) за счет увеличения отрицательного заряда. Как следствие этого, скорость реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе возрастает.



Эту реакцию можно рассматривать как реакцию нуклеофильного присоединения к альдегидам или как реакцию электрофильного замещения в бензольном ядре со всеми особенностями для этих реакций. Так как в результате этой реакции  $\pi$ -связь в карбонильной группе заменяется на более прочную  $\sigma$ -связь, реакция экзотермична и проходит необратимо.

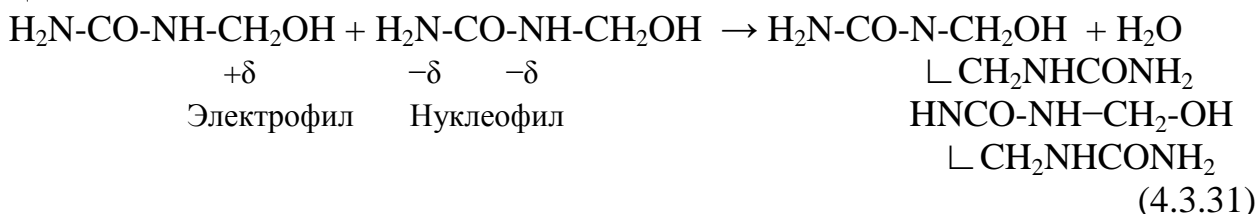
**Механизм реакции нуклеофильного замещения в спиртах** (электрофильного замещения в фенолах).

При действии формальдегида на фенолы образуются метилольные (орто- и пара-) замещенные фенолы, которые могут реагировать между собой дальше как нуклеофильное замещение в спиртах или как электрофильное замещение в очень активированном бензольном ядре в фенолах (в орто- и пара-положениях).



Эти реакции конденсации катализируются кислотами и основаниями. Кислота (НА) протонирует спирт (как более сильное основание, чем фенол) и как следствие этого, увеличиваются электроноакцепторные (электрофильные) свойства углерода, связанного с гидроксилом, что влечет за собой увеличение скорости. В щелочной среде фенол (как более сильная кислота, чем спирт) переходит в фенолят ион и электронодонорные (нуклеофильные) свойства бензольного ядра сильно возрастают (в орто- и пара-местах), что влечет за собой также увеличение скорости реакции. В этих реакциях основной катализ сводится к активации нуклеофила (бензольного ядра в фенолах) за счет его депротонизации. Кислотный катализ сводится к активации электрофильного центра реагента за счет протонирования спиртовой группы.

В реакциях нуклеофильного присоединения мочевины и меламина к формальдегиду (альдегидам) также образуются их метилольные производные, которые могут реагировать дальше по механизму реакций нуклеофильного замещения в спиртах с межмолекулярным выделением воды со всеми особенностями проявления кислотного и основного катализа для этих реакций.

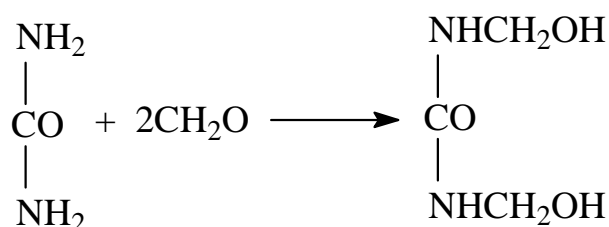


Отщепление (элиминирование) воды может проходить и внутримолекулярно, в этом случае ковалентная связь между молекулами не образуется:  $\text{H}_2\text{N-CO-N=CH}_2$ .

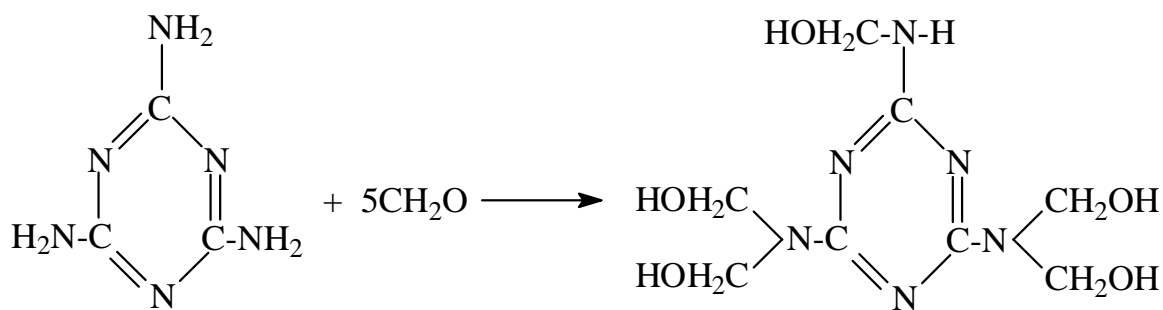
Группу аминокальдегидных олигомеров составляют мочевино-формальдегидные, меламино-формальдегидные и анилино-формальдегидные

соединения. Мочевино- и меламина-формальдегидные олигомеры широко применяют в промышленности для получения лакокрасочных материалов и пластических масс. Продукты поликонденсации мочевины и меламина с формальдегидом не растворяются в органических растворителях, не совмещаются с другими веществами, входящими в состав лаков, и растворяются в воде. Это связано с тем, что в составе мочевино-формальдегидных смол много гидрофильных и полярных групп и мало гидрофобных (липофильных) фрагментов. Поэтому использование немодифицированных аминоальдегидных олигомеров для приготовления лаков невозможно. В основном для этих целей применяют мочевино- и меламина-формальдегидные олигомеры, модифицированные бутиловым спиртом. Введение в состав олигомера бутокси-групп придает ему способность растворяться в органических растворителях, совмещаться с другими добавками лаков и позволяет получить покрытия, стойкие к действию воды. Увеличение гидрофобных (алкоксильных групп R-O) за счет уменьшения гидрофильных групп приводит к увеличению растворимости таких полимеров в органических растворителях и уменьшает растворимость в воде и полярных растворителях.

Наиболее вероятной схемой, объясняющей механизм процесса модификации, является (4.1- 4.4). Сначала в щелочной среде образуется диметилолмочевина (в случае получения мочевино-формальдегидных олигомеров) или пента(гекса)метилолмеламин (при получении меламина-формальдегидных олигомеров):



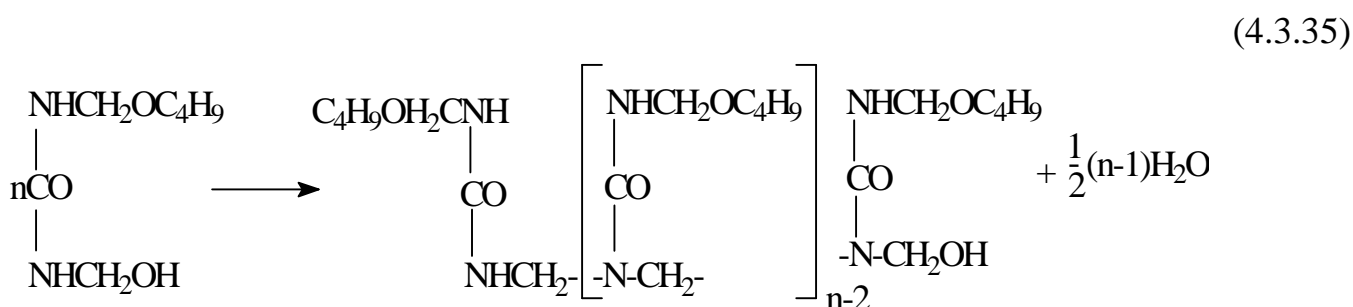
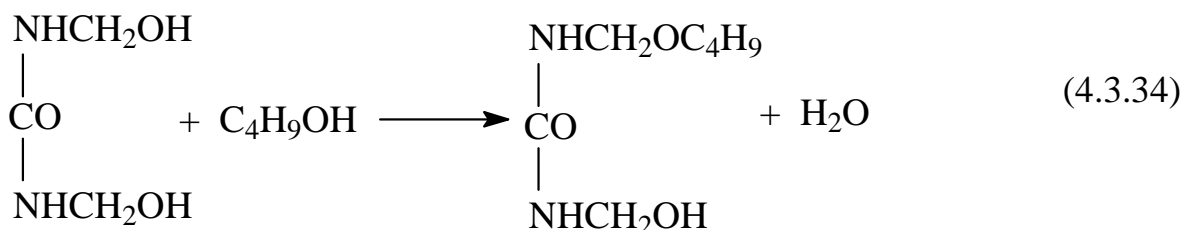
(4.3.32)



(4.3.33)

Затем метилольные производные мочевины или меламина этерифицируют спиртом в кислой среде, причем одновременно происходит поликонденсация образовавшегося простого эфира метилолмочевины:





Аналогичные реакции протекают при этерификации метилольных производных меламина и их дальнейшей поликонденсации.

Образование мочевино- и меламиноформальдегидных смол проходит в присутствии в реакционной смеси воды. Реакция поликонденсации формалина с мочевиной и меламином проходит с большим выделением тепла ( $\Delta G = \Delta H - RT\Delta S$ , поэтому  $\Delta G \ll 0$  и  $K_p \gg 1$ ), т.е. реакция поликонденсации практически необратима. Это позволяет использовать воду как растворитель исходных мономеров, в которой хорошо растворимы формальдегид, мочеви́на и мела́мин и олигомерные продукты конденсации. С увеличением молекулярной массы полимера его растворимость в воде падает и реакционная масса расслаивается.

В качестве полупродукта для получения меламино-формальдегидных олигомеров чаще применяют не гексаметилолмела́мин, а пентамети́лолмела́мин, который образуется при меньшем избытке формальдегида (мольное соотношение формальдегид : мела́мин = 8 : 1).

Мочевино- и меламино-формальдегидные полимеры образуют хрупкие покрытия. Для устранения этого недостатка их пластифицируют добавлением в состав лака касторового масла или глифталевого полиэфира. Кроме того, часто модифицированные аминокальдегидные полимеры совмещают с нитроцеллюлозой и фенольными полимерами, что позволяет улучшить свойства получаемого покрытия.

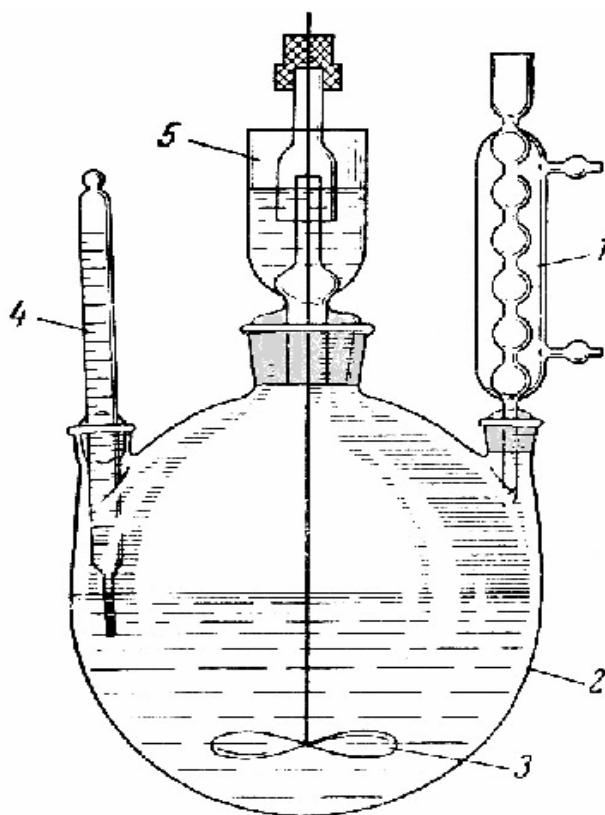
Лаки и эмали на меламино- и мочевино-формальдегидных смолах широко применяют для покрытия точных приборов, машин и механизмов, холодильников, радиоаппаратуры и т.п.

### Работа 4.3.2.1. Синтез мочевино-формальдегидного олигомера, модифицированного бутиловым спиртом

#### Исходные вещества (%)

Мочевина.....	14,4
Формальдегид.....	19,2
Бутиловый спирт.....	66,4
Фталевый ангидрид (2,5 % от массы мочевины)	
Едкий натр	

**Приборы и оборудование:** вискозиметр ВЗ-246, секундомер, универсальный индикатор, штатив с пробирками, прибор для определения сухого остатка, установка (рис. 4.7.), весы лабораторные, установка для перегонки под вакуумом, колбы конические (250 мл), колбы конические с притертыми пробками (250 мл), делительная воронка.



**Рис. 4.7.** Установка для синтеза олигомеров конденсационного типа:

1-шариковый холодильник; 2-трёхгорлая колба; 3-мешалка;  
4-термометр; 5-глицириновый затвор.

**Описание работы.** В колбу наливают формалин, нейтрализуют его 10 %-ным раствором едкого натра до  $\text{pH} > 7$  (контроль по универсальному индикатору) и подогревают содержимое колбы до  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Затем включают механическую мешалку, постепенно добавляют мочевины и проводят процесс по-

ликонденсации до вступления в реакцию 60 % формальдегида (определять количество свободного формальдегида бисульфитным методом). Далее вносят в колбу предварительно подогретый до 70...80 °С раствор фталевого ангидрида в бутиловом спирте и нагревают реакционную массу до 92...94 °С (масса слегка кипит). При этой температуре проводят процесс поликонденсации до расслоения смеси, после чего его охлаждают и переносят в делительную воронку. Здесь отделяют водный слой от слоя олигомера и промывают олигомер водой, подогретой до 40...50 °С. Полученный раствор переносят в колбу для перегонки под вакуумом и отгоняют сначала воду при остаточном давлении 60...80 мм. рт. ст. и температуре 80...90 °С (контроль на полноту отгонки воды по отсутствию помутнения при смешивании пробы дистиллята с ксилолом), а затем – бутиловый спирт до получения раствора олигомера с вязкостью 48...50 сек (по ВЗ-246).

**Задания:**

1. Написать схему реакции образования олигомера.
2. Объяснить назначение компонентов рецептуры. Механизм поликонденсации. Контроль реакции.
3. Объяснить, какие факторы влияют на молекулярную массу и выход полимера
4. Определить содержание свободного формальдегида в олигомере.
5. Определить сухой остаток полученного раствора олигомера.
6. Проверить совместимость раствора олигомера с ксилолом (1 : 1) и ксилольным раствором невысыхающего глифталевого полиэфира, модифицированного касторовым маслом (1 : 1).

**Работа 4.2. Синтез меламина-формальдегидного олигомера, модифицированного бутиловым спиртом**

**Исходные вещества (%)**

Меламин.....	13,1
Формальдегид.....	25,0
Бутиловый спирт.....	61,9
Фталевый ангидрид (3,5% от веса меламина)	
Едкий натр	

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.7.), вискозиметр ВЗ-246, установка для перегонки под вакуумом, секундомер, колбы конические (250 мл), штатив с пробирками, колбы конические с притертыми пробками (250 мл), делительная воронка.

**Описание работы.** В колбу помещают формалин, нейтрализуют его 10 % раствором едкого натра до рН 6,5...7 (контроль по универсальному индикатору) и подогревают содержимое колбы до 80 °С. Затем включают механическую мешалку, постепенно добавляют меламин и проводят процесс поликонденсации до вступления в реакцию 60 % формальдегида, предусмотренного рецептурой (определять количество свободного формальдегида).

Далее постепенно добавляют предварительно подогретый до 70...80 °С раствор фталевого ангидрида в бутиловом спирте и нагревают содержимое колбы до 85...90 °С. При этой температуре проводят процесс поликонденсации до расслоения продукта; после чего его охлаждают и переносят в делительную воронку. Здесь отделяют водный слой от слоя олигомера и промывают олигомер водой, подогретой до 40...50 °С. Полученный раствор переносят в прибор для перегонки под вакуумом и отгоняют сначала воду при остаточном давлении 40...80 мм. рт. ст. и температуре 60 °С (контроль на полноту отгонки воды по отсутствию помутнения при смешении пробы дистиллята с ксилолом), а затем бутиловый спирт при том же остаточном давлении и температуре 80 °С до получения раствора олигомера с вязкостью 30...55 сек (по ВЗ-246).

**Задания:**

1. Написать схему реакции образования олигомера.
2. Объяснить назначение компонентов рецептуры и механизм поликонденсации.
3. Объяснить, какие факторы влияют на молекулярную массу и выход полимера
4. Определить содержание свободного формальдегида в олигомере.
5. Определить сухой остаток полученного раствора олигомера.
6. Проверить совместимость раствора олигомера с ксилолом (1 : 1) и ксилольным раствором невысыхающего глифталевого полиэфира, модифицированного касторовым маслом (1 : 1).

**Работа 4.3.2.3. Синтез водорастворимого мочевино-формальдегидного олигомера**

**Исходные вещества (%)**

Этилцеллозольв .....	43,5
Аммиак.....	1,4
Вода.....	29,5
Мочевина.....	10,7
Формальдегид.....	14,7
Фталевый ангидрид.....	0,2

**Приборы и оборудование:** штатив с пробирками, установка (рис. 4.7.), прибор для перегонки под вакуумом, вискозиметр ВЗ-246, секундомер.

**Описание работы.** В колбу помещают формалин, нейтрализуют его 25 %-ным водным раствором аммиака до рН =7 (контроль по универсальному индикатору). Затем включают механическую мешалку, добавляют мочевины и нагревают реакционную массу до 60 °С, при этой температуре выдерживают в течение 40 мин и затем охлаждают до 40...45 °С. Охлажденную массу переливают в прибор для перегонки под вакуумом, отгоняют воду и метиловый спирт при остаточном давлении 40 мм рт. ст. и температуре 60 °С до от-

гонки 50 % воды (от введенного количества). Далее реакционную массу вновь переносят в трехгорлую колбу (рис. 4.7.), включают механическую мешалку, вводят этилцеллозольв и фталевый ангидрид. Нагревают содержимое колбы до 90 °С. При этой температуре массу выдерживают в течение 40 мин и затем охлаждают до 60 °С. Полученный раствор вновь переносят в прибор для перегонки под вакуумом и отгоняют воду до получения раствора олигомера с вязкостью 80...100 сек (по ВЗ-246). Полученный раствор нейтрализуют 25 %-ным водным раствором аммиака до величины рН = 7,5...8,0 (контроль по универсальному индикатору).

**Задания:**

1. Написать схему реакции образования олигомера и механизм отдельных стадий. Контроль процесса поликонденсации.
2. Определить сухой остаток полученного раствора олигомера.
3. Определить совместимость раствора олигомера с водой (при соотношениях от 1 : 2 до 1 : 10) и объяснить причину совместимости.
4. Объяснить влияние различных факторов на выход и молекулярную массу олигомера.

**Работа 4.3.2.4. Синтез водорастворимого меламина-формальдегидного олигомера**

**Исходные вещества (%)**

Меламин.....	21,3
Формальдегид.....	25,4
Изо-пропанол.....	53,3
Триэтиламин	
Щавелевая кислота	

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.7.), прибор для перегонки под вакуумом, колбы конические (250 мл), колбы конические с притертыми пробками (250 мл), вискозиметр ВЗ-246, секундомер, штатив с пробирками.

**Описание работы.** В колбу наливают формалин, нейтрализуют его триэтиламином до рН = 8,1...8,5 (контроль по универсальному индикатору) и подогревают до 80 °С. Затем включают механическую мешалку, вводят меламин и выдерживают реакционную массу до вступления в реакцию 60 % формальдегида, предусмотренного рецептурой (определить количество свободного формальдегида). Далее в колбу постепенно приливают изо-пропиловый спирт, подкисленный 10 %-ным водным раствором щавелевой кислоты до рН = 3,4...3,9, и нагревают содержимое колбы до 60 °С. При этой температуре проводят процесс поликонденсации до получения продукта, растворимого в дистиллированной воде при соотношениях от 1 : 5 до 1 : 10 (пробу отбирать через каждые 20 мин), следя за тем, чтобы при поликонденсации рН среды не превышал величины 5,4...5,6 (регулировать рН введением 10 %-ного водного раствора щавелевой кислоты). После этого содержимое

колбы охлаждают до 30...35 °С, нейтрализуют раствор олигомера триэтиламинном до рН = 7,2...7,5 и отфильтровывают. Затем раствор переливают в прибор для перегонки под вакуумом и отгоняют воду при остаточном давлении 60 мм. рт. ст. и температуре 50...60 °С до получения раствора олигомера с вязкостью 2...3 мин (по ВЗ-246).

**Задания:**

1. Написать схему реакции и механизм образования олигомера.
2. Определить содержание нелетучих веществ полученного раствора олигомера.
3. Определить растворимость олигомера в этиловом и изопропиловом спиртах.
4. Определить совместимость раствора олигомера с водой (1 : 5 ÷ 1 : 10) и объяснить причину совместимости.

**Работа 4.3.2.5. Синтез меламина-формальдегидного олигомера методом сплавления**

**Исходные вещества (%)**

Меламин.....	13,3
Параформ.....	15,6
Бутанол.....	67,1
Вода.....	4,0

Фталевый ангидрид

Триэтиламин

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.7.), вискозиметр ВЗ-246, секундомер, установка для отгонки растворителя

**Описание работы.** В колбу загружают бутанол, параформ и воду для проведения деполимеризации параформа. Смесь нагревают до 100 °С и выдерживают при этой температуре до получения прозрачного раствора (около 0,5 часа). В случае медленного растворения параформа добавляют триэтиламин до рН=7,5. После получения прозрачного раствора температуру снижают до 80 °С и проверяют рН среды: если рН меньше 7,0...7,5, то добавляют триэтиламин. Затем загружают меламин и проводят процесс конденсации в течение 1 часа при 80 °С. Далее вводят фталевый ангидрид до рН = 4,8...5,5 и выдерживают реакционную массу в течение двух часов при 100 °С. Реакция бутанолиза начинается уже в процессе растворения меламина и завершается на второй стадии после введения кислого катализатора.

Затем проводят отгонку растворителей до получения продукта с показателями условной вязкости 85...100 с по ВЗ-246 и содержанием нелетучих веществ 55...60 %.

**Задания:**

1. Написать схему реакции и механизм образования олигомера.
2. Определить содержание нелетучих веществ полученного раствора олигомера.

3. Определить кислотное число готового продукта.

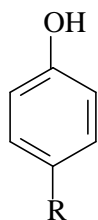
### **Вопросы к коллоквиуму**

1. Сырьё для синтеза мочевино- и меламина-формальдегидных олигомеров.
2. Некаталитическая реакция гидроксиметилирования мочевины. Влияние избытка формальдегида на выход различных производных мочевины.
3. Механизм основного катализа реакции гидроксиметилирования мочевины.
4. Механизм кислотного катализа гидроксиметилирования мочевины.
5. Реакция конденсации метилольных производных мочевины. Её кислотный катализ.
6. Основы технологии синтеза мочевино-формальдегидных олигомеров.
7. Модификация мочевино-формальдегидных олигомеров спиртами.
8. Структура и свойства мочевино-формальдегидных олигомеров.
9. Отверждение мочевино-формальдегидных олигомеров.
10. Некаталитическая реакция гидроксиметилирования меламина. Влияние избытка формальдегида на выход различных производных меламина.
11. Механизм основного катализа реакции гидроксиметилирования меламина.
12. Механизм кислотного катализа реакции гидроксиметилирования меламина.
13. Реакция конденсации метилольных производных меламина. Её кислотный катализ.
14. Основы технологии синтеза меламина-формальдегидных олигомеров.
15. Модификация меламина-формальдегидных олигомеров спиртами.
16. Структура и свойства меламина-формальдегидных олигомеров.
17. Отверждение меламина-формальдегидных олигомеров.
18. Технологический процесс производства органорастворимых бутанолизированных мочевино- и меламина-формальдегидных олигомеров.
19. Технологический процесс производства водоразбавляемых мочевино- и меламина-формальдегидных олигомеров.
20. Отверждение мочевино- и меламина-алкидных материалов.
21. Применение мочевино- и меламина-формальдегидных олигомеров.

### **4.3.3. СИНТЕЗ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

Феноло-формальдегидные олигомеры представляют собой продукты поликонденсации фенолов и формальдегида. Для получения феноло-формальдегидных олигомеров применяют бифункциональные и трифунк-

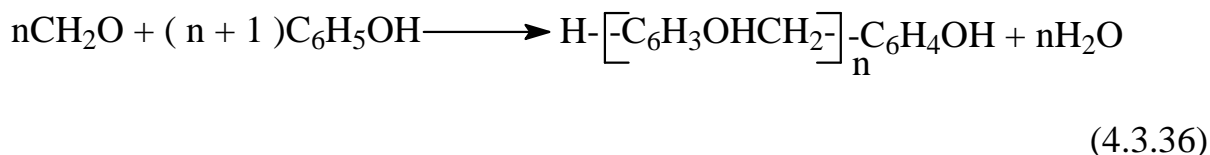
циональные фенолы. Для получения лаковых полимеров часто используют различные алкил- и арил-п-замещенные фенолы общей формулы



Где R – алкил или арил, содержащий C<sub>4</sub> и более

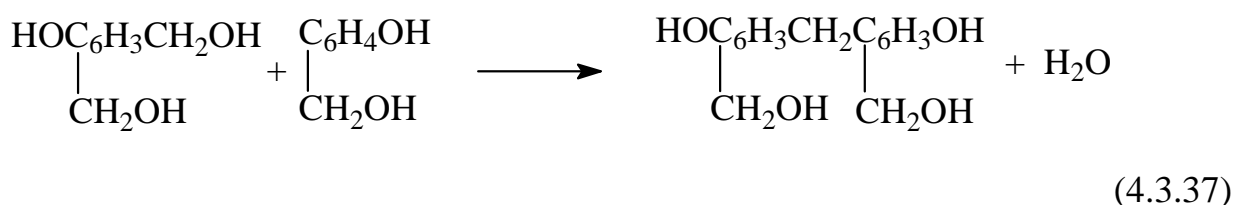
В лакокрасочной промышленности находят применение как немодифицированные олигомеры (продукты конденсации фенолов с формальдегидом), так и модифицированные, получаемые конденсацией фенолов с формальдегидом и последующей конденсацией с другими соединениями. Немодифицированные олигомеры обладают ограниченной растворимостью и плохой совместимостью с другими компонентами, входящими в состав лаков. Такие олигомеры применяют в основном для получения спиртовых лаков.

В зависимости от условий проведения процесса и мольного соотношения фенола и формальдегида образуются термопластичные (новолачные) или терморезистивные (резольные) олигомеры. Первые получают в результате конденсации фенола и формальдегида в кислой среде при мольном соотношении не менее 1:1. Эти продукты представляют собой сложные смеси веществ различного молекулярного веса. Образование олигомеров новолачного типа можно представить следующей схемой:



Считают, что в начале реакции образуются о- и п-оксибензиловые спирты, которые при дальнейшем взаимодействии с фенолом или метилольными производными фенола превращаются в олигомер.

Терморезистивные олигомеры получают в результате взаимодействия фенола с формальдегидом в щелочной среде при мольном соотношении менее 1:1. Основными начальными продуктами реакции в этих условиях являются ди- и триметилольные производные фенола. Образование более сложных резольных олигомеров можно объяснить дальнейшим взаимодействием метилольных производных фенола между собой:





Наличие в олигомере резольного типа свободных о- и п-метилольных групп позволяет их отверждать в присутствии кислых катализаторов или при температуре 170 °С, получая в результате покрытия сетчатой структуры. При этом различают три стадии состояния.

Стадия А (резол) - образуется после непродолжительного нагревания фенолов с формальдегидом при температуре ниже 100 °С, продукт имеет линейное строение, легко плавится, растворяется в спирте и ацетоне.

Стадия В (резитол) - образуется после нагревания резолов до температуры 100 °С, продукт не плавится и не растворяется в органических растворителях, но размягчается при нагревании и набухает в некоторых растворителях, например в ацетоне.

Стадия С (резит) - конечный продукт отверждения, который образуется после нагрева при температуре 170 °С, не плавится, не растворяется и не набухает в органических растворителях.

Практически покрытие представляет собой сложную смесь резитолов и резитов.

Растворимость феноло-формальдегидных олигомеров в растительных маслах и совместимость с различными пластифицирующими добавками улучшают путем введения в их состав модифицирующих добавок. В качестве таких добавок применяют канифоль, мочевины, бутиловый спирт, глифталевые полиэфиры, растительные масла.

Маслорастворимые олигомеры получают также при применении п-замещенных фенолов. Такие олигомеры называются 100 %-ными, так как они не содержат модифицирующих добавок и состоят только из продуктов конденсации замещенного фенола с формальдегидом. Для получения лаковых олигомеров в основном применяют сравнительно доступный п-третичный бутилфенол, конденсацию которого с формальдегидом проводят в избытке щелочи при мольном соотношении 1 : 1,5. Образующийся олигомер выделяют путем подкисления реакционной массы серной кислотой.

Феноло-формальдегидные олигомеры на п-третичном бутилфеноле применяют для изготовления высококачественных масляных лаков, которые получают нагреванием смеси олигомера и масла.

#### **Работа 4.3.3.1. Синтез феноло-формальдегидного олигомера новолачного типа**

##### **Исходные вещества (%)**

Фенол.....	58,5
Формальдегид.....	40,4
Соляная кислота (1,19 г/см <sup>3</sup> ).....	1,1

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.7), штатив с пробирками, фарфоровая чашка, сушильный шкаф.

**Описание работы.** В колбу помещают фенол, формалин, включают ме-

ханическую мешалку и перемешивают до полного растворения фенола. Затем добавляют соляную кислоту, нагревают содержимое колбы до 90 °С и проводят процесс поликонденсации до расслоения реакционной массы на два слоя. Водный слой (верхний) сливают, а олигомер промывают теплой водой (~50 °С) до нейтральной реакции по метиленовому оранжевому. Полученный олигомер выливают из колбы в фарфоровую чашку и высушивают в сушильном шкафу при 150 °С до постоянной массы.

**Задания:**

1. Написать схему реакции и механизм образования олигомера.
2. Определить растворимость олигомера в этиловом спирте.

**Работа 4.3.3.3. Синтез крезоло-формальдегидного олигомера новолачного типа**

**Исходные вещества (%)**

Крезол.....	76,1
Формальдегид.....	21,8
Жирные кислоты льняного масла.....	2,1

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.7.), холодильник, штатив с пробирками.

**Описание работы.** В колбу помещают крезол, формалин и жирные кислоты льняного масла, включают механическую мешалку и нагревают содержимое колбы до 100 °С. При этой температуре проводят процесс поликонденсации до расслоения реакционной массы. Затем обратный холодильник заменяют холодильником Либиха, нагревают содержимое колбы до 150 °С и отгоняют воду. После этого олигомер охлаждают до 110 °С и растворяют в толуоле, к которому добавляют 3 % этилового спирта, до получения лака 50 %-ной концентрации.

**Задания:**

1. Написать схему реакции образования олигомера.
2. Рассчитать мольное соотношение исходных компонентов.
3. Определить молекулярный вес олигомера.
4. Определить совместимость полученного раствора крезоло-формальдегидного олигомера с раствором глифталевого полиэфира в толуоле.

**Работа 4.3.3.3. Синтез феноло-формальдегидного олигомера резольного типа**

**Исходные вещества (%)**

Фенол.....	67,1
Формальдегид.....	27,2

Аммиак..... 5,7

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.7.), штатив с пробирками, фарфоровая чашка.

**Описание работы.** В колбу помещают фенол, формалин и аммиак, включают механическую мешалку, нагревают содержимое колбы до 90 °С и проводят процесс поликонденсации до расслоения реакционной массы на два слоя. После этого нагревание продолжают в течение 1 ч, затем отделяют водный слой и промывают олигомер водой до нейтральной реакции на лакмус. Полученный продукт высушивают до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при остаточном давлении 400-500 мм рт. ст. и температуре 50...65 °С.

**Задания:**

1. Написать схему реакции образования олигомера.
2. Рассчитать мольное соотношение исходных компонентов.
3. Определить молекулярный вес олигомера эбуллиоскопическим методом.
4. Определить растворимость олигомера в органических растворителях (качественно).

**Работа 4.3.3.4. Синтез крезоло-формальдегидного олигомера резольного типа**

**Исходные вещества (%)**

Трикрезол ..... 48,8

Формалин..... 46,4

Аммиак..... 4,8

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.7.), фарфоровая чашка, делительная воронка, штатив с пробирками.

**Описание работы.** В колбу помещают трикрезол (50 % от общего количества) и нагревают его до 80...90 °С. Затем выключают обогрев и постепенно вводят формалин (42 % от общего количества) и 25 %-ный раствор аммиака (50 % от общего количества). При этом следят за тем, чтобы температура реакционной смеси не превышала 65...70 °С (при повышении температуры колбу охладить погружением в баню с холодной водой). После тщательного перемешивания в колбу добавляют остальное количество трикрезола, формалина и 25 %-ного раствора аммиака. Процесс поликонденсации проводят при 65...70 °С до вступления в реакцию всего количества формальдегида (определить отсутствие свободного формальдегида). После этого реакционную массу охлаждают до 60 °С и переливают в делительную воронку. После расслоения содержимого воронки на два слоя нижний из них (олигомер) сливают в фарфоровую чашечку и помещают в вакуум-сушильный шкаф, где олигомер высушивают при остаточном давлении 50 мм рт. ст. и температуре 50 °С до получения прозрачного олигомера (проба на стекло).

**Задания:**

1. Написать схему реакции и механизм образования олигомера.
2. Определить молекулярный вес олигомера.
3. Определить растворимость олигомера в органических растворителях (качественно).

**Работа 4.3.3.5. Синтез максимально бутанолизированного фенолоформальдегидного олигомера****Исходные вещества (%)**

Дифенилолпропан.....	34,2
Формальдегид.....	18,0
Едкий натр.....	12,0
Серная кислота (1,83 г/см <sup>3</sup> ).....	8,0
Бутиловый спирт.....	21,2
Вода.....	6,6

**Приборы и оборудование:** вискозиметр ВЗ-246, секундомер, рефрактометр, установки (рис. 4.3 и 4.7), установка для перегонки под вакуумом, колбы конические с притертыми пробками (250 мл), делительная воронка.

**Описание работы.** В колбу 2 (рис. 4.7.) помещают формалин, включают механическую мешалку и доливают воду до получения раствора 27 %-ной концентрации. Затем небольшими порциями добавляют дифенилолпропан и постепенно приливают 33 %-ный раствор едкого натра, следя за тем, чтобы температура реакционной массы не превышала 25...27 °С. При этой температуре проводят процесс поликонденсации в течение 12 ч, а затем полученный щелочной раствор тетраалкоголята дифенилолпропана выдерживают при температуре 20...25 °С до получения продукта с плотностью 1,19...1,21 г/см<sup>3</sup> и рН = 8...9 (~3 суток). После завершения процесса созревания включают механическую мешалку, в колбу добавляют бутиловый спирт (0,33 % от общего количества) и перемешивают до получения однородной массы. Далее постепенно вводят 30 %-ный раствор серной кислоты до рН = 6, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не превышала 35...40 °С. Полученный продукт переносят в делительную воронку. После полного расслоения массы сливают воду, а раствор тетраалкоголята дифенилолпропана промывают один раз водой и переносят в колбу 3 (рис. 4.3). Включают механическую мешалку, нагревают содержимое колбы до 60 °С и смешивают его с оставшейся частью бутилового спирта. Затем заполняют ловушку Дина - Старка бутиловым спиртом, нагревают раствор до 90 °С и постепенно, повышая температуру раствора до 110 °С, отгоняют воду. После полного удаления воды реакционную массу охлаждают до 50 °С и устанавливают рН = 6 добавлением 30 %-ного раствора серной кислоты или 30 %-ного раствора едкого натра. Затем включают механическую мешалку, быстро нагревают реакционную массу до 110 °С, после чего медленно продолжают нагревать (на 1...2 °С

в течение часа) до 147...150 °С. Когда бутиловый спирт перестает перегоняться, содержимое колбы охлаждают до 70...75 °С и переносят в прибор для перегонки под вакуумом, где оставшийся бутиловый спирт отгоняют при остаточном давлении 60 мм рт. ст. и 115 °С до получения олигомера с показателем преломления не менее 1,5330 (при 20 °С).

**Задания:**

1. Написать схему реакции образования олигомера.
2. Определить содержание бутоксильных групп в олигомере.
3. Приготовить лак 50 %-ной концентрации растворением олигомера в ксилоле.
4. Определить вязкость и содержание нелетучих веществ приготовленного лака.

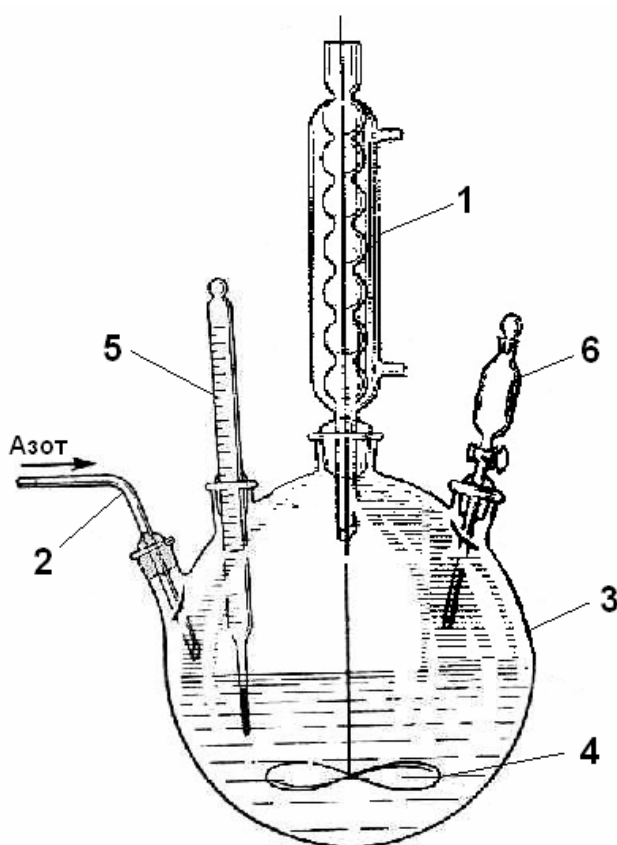


Рис. 4.8. Установка для синтеза олигомеров в токе инертного газа:  
 1-шариковый холодильник; 2-трубка для подачи инертного газа;  
 3-четырёхгорлая колба; 4-мешалка; 5-термометр;  
 6-капельная воронка.

**Работа 4.3.3.6. Синтез п-трет-бутилфеноло-формальдегидного олигомера**

**Исходные вещества (%)**

п-трет-Бутилфенол..... 68,2

Серная кислота (1,19 г/см <sup>3</sup> ).....	6,4
Формальдегид.....	21,8
Едкий натр.....	3,6
Толуол (для растворения олигомера)	

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.8.), установка для перегонки под вакуумом, штатив с пробирками, фарфоровая чашка, сушильный шкаф, делительная воронка, жестяной противень.

**Описание работы.** В колбу помещают п-трет-бутилфенол и 10 %-ный раствор едкого натра, включают механическую мешалку, нагревают содержимое колбы до 90 °С и выдерживают до полного растворения п-трет-бутилфенола. После этого обогрев выключают, реакционную массу охлаждают до 50 °С и в колбу постепенно приливают формалин. Затем реакционную массу нагревают до 65 °С и проводят процесс поликонденсации в течение 3 ч. Далее снижают температуру до 55 °С и постепенно приливают 30 %-ный раствор серной кислоты до тех пор, пока для нейтрализации 10 мл конденсата не потребуется 1...2 мл 0,5 н. раствора едкого натра. Затем реакционную массу нагревают до 60 °С, добавляют толуол до получения 50 %-ного раствора, тщательно перемешивают и переносят в делительную воронку, где происходит его расслоение. Водный слой сливают, а раствор олигомера промывают нагретой до 65...70 °С водой до полного отсутствия в отфильтрованной пробе промывной воды иона  $SO_4^{2-}$  (проба на  $BaCl_2$ ). Полученный раствор переносят в установку для перегонки под вакуумом и отгоняют воду и толуол при остаточном давлении 100 мм рт. ст. и 65...75 °С. Олигомер переносят в фарфоровую чашку, помещают в сушильный шкаф с температурой 120-140 °С и выдерживают до получения продукта с температурой плавления 70...95 °С (по облomu на термометре). Затем его выливают в жестяной противень, охлаждают и измельчают.

#### **Задания:**

1. Написать схему реакции образования олигомера.
2. Рассчитать мольное соотношение исходных компонентов.
3. Определить, содержание свободного фенола в олигомере.
4. Определить молекулярную массу олигомера.
5. Определить температуру размягчения олигомера.
6. Определить растворимость олигомера в органических растворителях (качественно).

#### **Вопросы к коллоквиуму**

1. Сырьё для синтеза фенол-формальдегидных олигомеров. Связь между строением фенолов и их реакционной способностью.
2. Основные реакции, протекающие при синтезе ФФО.
3. Механизм кислотного катализа реакции фенола с формальдегидом.
4. Условия синтеза ФФО в кислой среде. Характеристика образую-

щихся продуктов.

5. Механизм основного катализа реакции фенола с формальдегидом.

6. Условия синтеза ФФО в щелочной среде. Характеристика образующихся продуктов.

7. Механизм синтеза ФФО с высоким содержанием орто-связей.

8. Характеристика немодифицированных спирторастворимых новолачных ФФО.

9. Характеристика немодифицированных спирторастворимых резольных ФФО.

10. Технологический процесс синтеза немодифицированных ФФО.

11. Характеристика немодифицированных маслорастворимых ФФО.

12. Технологический процесс синтеза немодифицированных маслорастворимых ФФО в растворе и эмульсии.

13. ФФО, модифицированные спиртами, канифолью, растительными маслами.

14. Технологический процесс синтеза модифицированных ФФО.

15. Характеристика водоразбавляемых и водорастворимых ФФО.

16. Технологический процесс синтеза водорастворимых и водоразбавляемых ФФО.

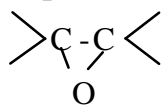
17. Отверждение немодифицированных и модифицированных ФФО.

18. Свойства ФФО и их применение.

19. Методы анализа ФФО.

#### 4.3.4. СИНТЕЗ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ

Эпоксидные полимеры получили довольно широкое распространение, так как покрытия на их основе образуются без выделения летучих продуктов и обладают отличной адгезией, высокими механическими свойствами, значительной химической стойкостью. Эпоксидные полимеры можно получить из различных соединений, содержащих эпоксидную (оксирановую,  $\alpha$ -оксидную) группу,



способную вступать в разнообразные реакции присоединения с веществами, имеющими гидроксильные, карбоксильные и аминные группы. Практическое значение приобрел метод, основанный на реакции взаимодействия фенолов с эпихлоргидрином. В качестве фенолов используют двухатомные фенолы:

Дифенилолпропан  $HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH$  2,2'-ди-(4-оксифенил)-пропан

Гидрохинон  $HO-C_6H_4-OH$  (1,4-дигидроксибензол)

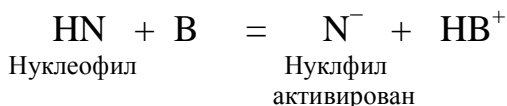
Резорцин  $C_6H_3(OH)_3$  (1,3,5-тригидроксибензол)

Процесс образования полимера в случае применения 2,2'-ди-(4-оксифенил)-пропана можно изобразить следующей схемой В основе получения и применения эпоксидных смол лежит модельная реакция ( $S_{N2}$ ). нуклеофильного присоединения к эпоксидной (оксирановой,  $\alpha$ -оксидной) группе. (4.3.38):



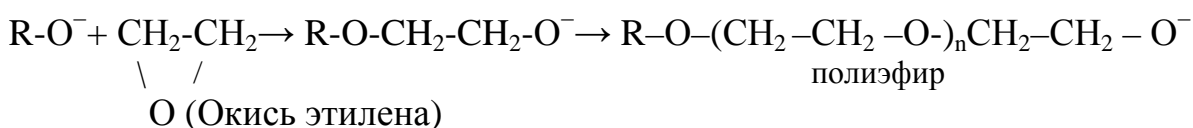


тельного заряда на электронодонорном центре нуклеофила.



Реакции нуклеофильного присоединения полярных реагентов к эпоксидной группе идет с выделением тепла. Связи в трехчленном цикле напряженные (банановые, неустойчивые), а в процессе реакции присоединения происходит образование устойчивых  $\sigma$ -связей. При этом избыточная энергия выделяется в виде тепла.

Соединения, содержащие эпоксидную группу, способны полимеризоваться по анионно-цепному механизму. Эта реакция катализируется сильными основаниями, например, алкоксид-ионами ( $\text{R-O}^-$ ):



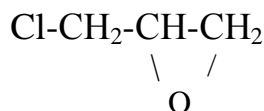
Эпоксидная группа способна к реакциям нуклеофильного присоединения полярных молекул (оснований  $\text{НВ}^{-\delta}$ , фенолов  $\text{PhOH}$ , спиртов  $\text{ROH}$ , кислот  $\text{AcH}$  или  $\text{RCOOH}$ ).

$\begin{array}{c} > \text{C} - \text{C} < \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \end{array}$ Эпоксидная группа (Оксирановая группа) ( $\alpha$ -оксидная группа)	$\text{Н} - \text{В}$ основания $\longrightarrow$	$\begin{array}{c} \text{ОН} \quad \text{В} \\   \quad   \\ > \text{C} - \text{C} < \end{array}$
	$\text{НО} - \text{R}$ Спирты $\longrightarrow$	$\begin{array}{c} \text{ОН} \quad \text{R} \\   \quad   \\ > \text{C} - \text{C} < \end{array}$
	$\text{НО} - \text{Ar}$ Фенолы $\longrightarrow$	$\begin{array}{c} \text{ОН} \quad \text{Ar} \\   \quad   \\ > \text{C} - \text{C} < \end{array}$
	$\text{Н} - \text{Ac}$ Кислоты $\longrightarrow$	$\begin{array}{c} \text{ОН} \quad \text{Ac} \\   \quad   \\ > \text{C} - \text{C} < \end{array}$

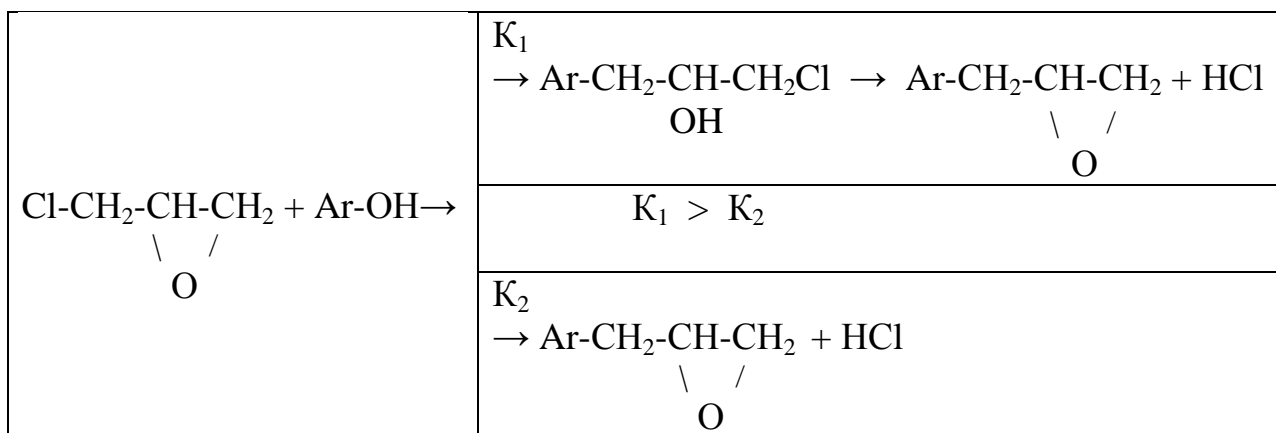
Присоединение полярных молекул  $\text{НХ}$  идет в соответствии с величиной константы диссоциации  $K_a$  ( $\text{pK}_a = -\lg K_a$ ). Чем сильнее кислота (больше  $K_a$ ), тем больше её протонодонорная способность  $\text{НХ} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{X}^-$ . Это следует учитывать, когда присутствуют несколько реагентов в реакционной массе. Например, в смеси спиртов и фенолов в первую очередь в щелочной среде идет присоединение фенолов, так как фенолы более сильные кислоты, чем спирты ( $\text{pK}_a$  фенолов  $<$   $\text{pK}_a$  спиртов) и они легче переходят в фенолят ион (ак-

тивация нуклеофильного реагента за счет его депротонирования).

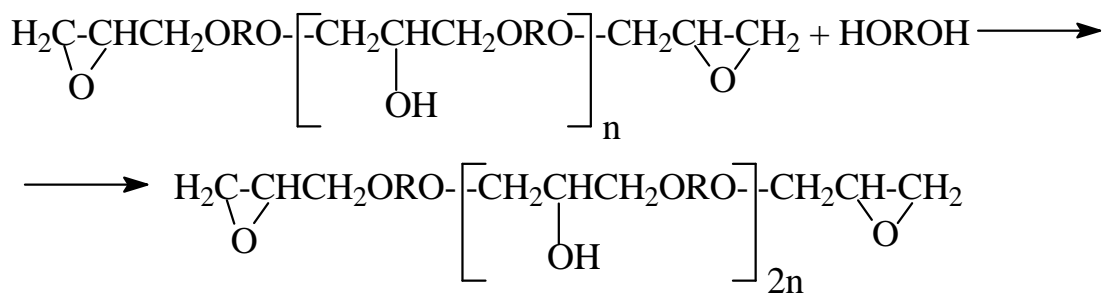
Особенности химических связей эпихлоргидрина



связаны с двумя параллельными реакциями: нуклеофильного замещения хлора и нуклеофильного присоединения по этиленоксидному циклу. Альфа-углеродный атом эпоксидного кольца эпихлоргидрина более реакционноспособный по отношению к нуклеофильным агентам, чем углеродный атом, связанный с хлором. Поэтому при взаимодействии фенолов с эпихлоргидрином большую роль играют реакции, происходящие с раскрытием эпоксидного цикла (1), чем реакции ионогенного омыления хлора (2). Однако оба процесса могут иметь место при получении эпоксидов:

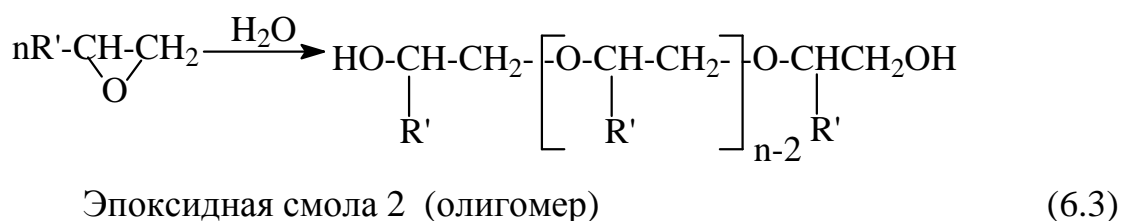


В зависимости от мольных соотношений эпихлоргидрина и дифенилолпропана, а также условий проведения реакции получают продукты различной степени поликонденсации и с различными свойствами. Так, с увеличением количества эпихлоргидрина в исходной смеси уменьшается молекулярный вес полимера и снижается его температура размягчения, но возрастает количество концевых эпоксидных групп, что повышает химическую активность полимера. При содержании эпихлоргидрина от 2,15 до 1,2 моль на 1 моль дифенилолпропана, температура размягчения полимера колеблется от 10...12 до 145...155 °С. Молекулярные веса полимера обычно имеют значения от 500 до 4500, с уменьшением количества эпихлоргидрина они возрастают. Полимеры с молекулярным весом > 1000 получают, как правило, в результате взаимодействия эпоксидного олигомера с молекулярным весом до 1000 и дифенилолпропана. Основной реакцией при этом является присоединение эпоксидной группы к гидроксильной группе фенола по следующей схеме:

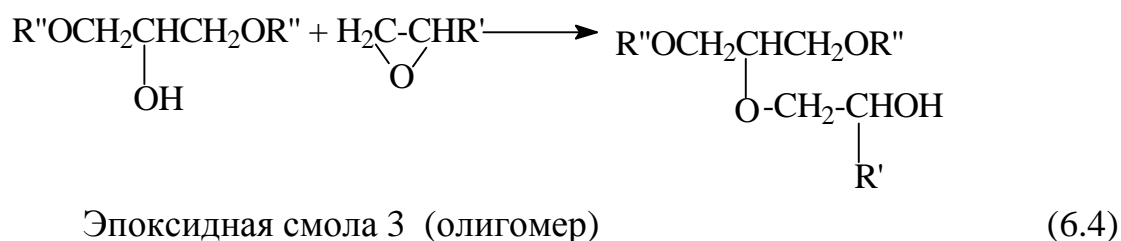


где R = -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-  
Эпоксидная смола 1 (олигомер) (6.2)

Возможна также полимеризация эпоксигруппы:

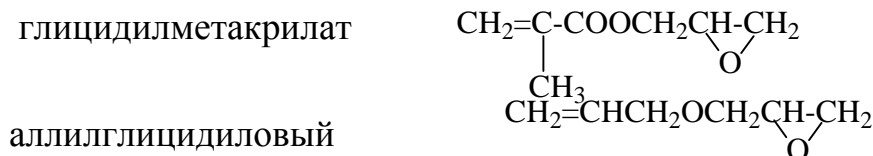


И взаимодействие эпоксидной группы с вторичным гидроксилом, содержащимся в молекулах эпоксидного полимера:

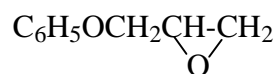


Полимер, полученный сплавлением низкомолекулярного продукта с дифенилолпропаном, по своим свойствам аналогичен низкомолекулярному продукту, полученному прямой конденсацией дифенилолпропана и эпихлоргидрина в щелочной среде.

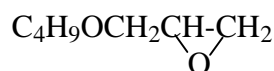
Большой практический интерес для получения лаковых полимеров представляют глицидиловые эфиры, такие, как



фенилглицидиловый



бутилглицидиловый



**Модификация эпоксидных смол.** В основе модификации эпоксидных смол лежат модельные реакции, связанные с наличием в олигомере функциональных групп (эпоксидной и гидроксильной), которые достаточно легко подвергаются полимераналогичным превращениям.

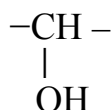
Основные модельные реакции полимераналогичных превращений эпоксидных смол.

Для этих реакций характерен механизм нуклеофильного присоединения по эпоксидной группе и нуклеофильного замещения с участием спиртового гидроксила. Для малоактивных реагентов и субстратов обычно используют катализаторы или кислотные (активируют электрофильный центр субстрата) или основные (активируют нуклеофильный реагент), что позволяет проводить реакцию в более мягких температурных условиях.

В структуре эпоксидных смол могут наряду со спиртовыми и эпоксидными группами присутствовать и другие функциональные группы и фрагменты, например:

- карбоксильная группа – COOH
- фенильная группа Ph-
- фенилоксидная группа Ph-O-
- кратные связи – CH = CH –
- фосфатные фрагменты -O – PO (OH)<sub>2</sub>
- сульфатные фрагменты -O – SO<sub>3</sub>H.

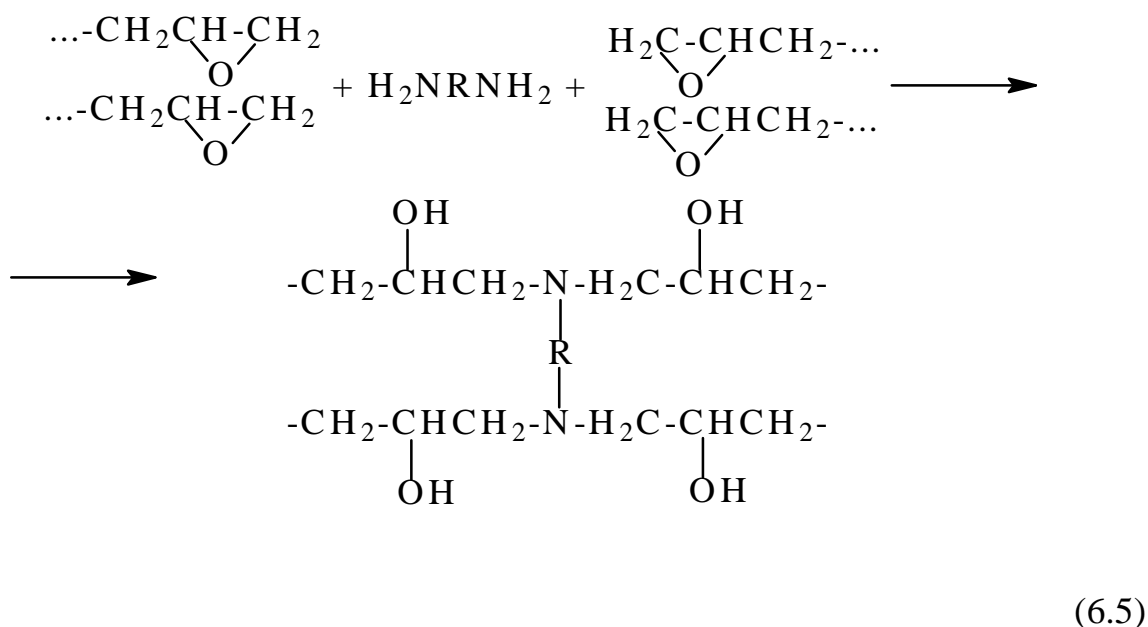
Эти и другие группы могут быть привнесены в эпоксидные смолы с исходными компонентами (мономерами, катализаторами) или в результате многоступенчатых полимераналогичных превращений с участием спиртовой группы:



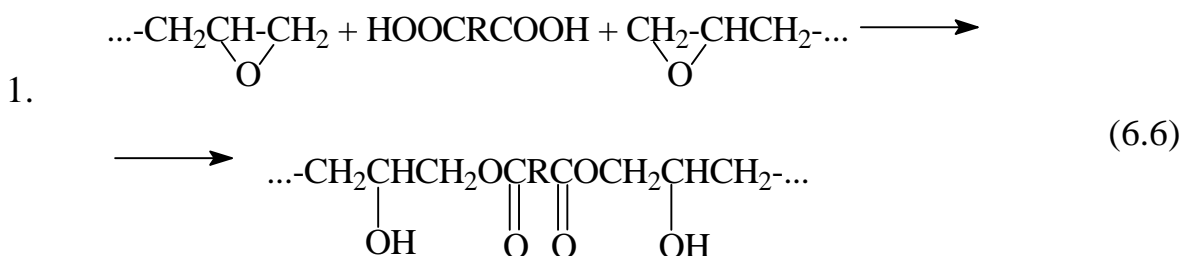
Эпоксидные полимеры, получаемые взаимодействием соединений, содержащих эпоксидную группу, и соединений с подвижными атомами водорода, представляют собой макромолекулы линейной структуры. Для перевода их в сетчатую структуру, обеспечивающую большую прочность и улучшение свойств лаковых пленок, применяют **отвердители**, которые вступают во взаимодействие с функциональными группами макромолекул и сшивают их. В качестве отвердителей чаще всего применяют диамины, полиамины и

полиамиды. В случае отверждения низкомолекулярных эпоксидных полимеров диаминами высокополимер сетчатого строения образуется по схеме (6.5).

В последнее время для отверждения эпоксидных смол начали широко применять низкомолекулярные полиамиды (олигоамиды), представляющие собой продукты конденсации димеризованных метиловых эфиров кислот растительных масел с полиэтиленполиаминами. Отвердители такого типа отличаются меньшей по сравнению с диаминами токсичностью и большей жизнеспособностью эпоксиднополиамидных композиций. К недостаткам полиамидных отвердителей следует отнести снижение стойкости отвержденной пленки к действию кислот и щелочей.



Наряду с диаминами и полиаминами эпоксидные полимеры можно отверждать дикарбоновыми кислотами и их ангидридами. Реакция эпоксидных полимеров с дикарбоновыми кислотами протекает в две стадии:





### Работа 4.3.4.1. Синтез диглицидилового эфира дифенилолпропана

#### Исходные вещества (%)

Дифенилолпропан.....	26,2
Эпихлоргидрин.....	63,4
Едкий натр.....	10,4
Толуол	
Ацетон	
Едкий натр, 10%-ный раствор	
Соляная кислота, 5%-ный раствор	
Сульфат натрия	

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.9) , воронка стеклянная, установка для перегонки под вакуумом, делительная воронка, колбы конические (250 мл), бумажный складчатый фильтр.

**Описание работы.** В колбу помещают дифенилолпропан и эпихлоргидрин, включают механическую мешалку, нагревают содержимое колбы до 53 °С и выдерживают до полного растворения дифенилолпропана. Далее по каплям добавляют 10 %-ный раствор едкого натра, следя за тем, чтобы температура реакционной массы не превышала 73 °С. После введения всего количества едкого натра массу выдерживают в течение 2 ч при 70 °С и фильтруют через бумажный фильтр в делительную воронку, где происходит расслоение раствора на два слоя. Водный слой сливают, а эфирный слой переносят в прибор для перегонки под вакуумом, где отгоняют воду при остаточном давлении 100 мм. рт. ст. и температуре 50 °С. После этого «сырой» диглицидиловый эфир дифенилолпропана вновь помещают в колбу 3 (рис. 5.1), включают механическую мешалку, добавляют к нему равное количество смеси ацетона с водой (5:1) и нагревают содержимое колбы до 60...70 °С. Затем вводят в смесь 30 %-ный раствор едкого натра (в количестве, эквивалентном содержанию в эфире хлора) и выдерживают массу в течение 2 ч, после чего ее переносят в делительную воронку, где она расслаивается на два слоя. Водный слой отделяют, а эфирный слой растворяют в толуоле (1:2), нейтрализуют 5 %-ным раствором соляной кислоты и высушивают над безводным сульфатом натрия в течение суток. По окончании сушки толуольный раствор диглицидилового эфира дифенилолпропана помещают в прибор для перегонки под вакуумом, где отгоняют толуол при остаточном давлении 50 мм. рт. ст. и температуре 100 °С.

Получают диглицидиловый эфир дифенилолпропана, содержащий следы хлора («сырой»), который может быть использован для синтеза эпоксидных олигомеров.

Для получения химически чистого диглицидилового эфира дифенилолпропана «сырой» продукт подвергают перегонке под вакуумом, отбирая фракцию, кипящую при 225 °С (0,8 мм. рт. ст.).

### Задания:

1. Написать схему реакции образования диглицидилового эфира дифенилолпропана.
2. Определить содержание хлора в «сыром» и химически чистом диглицидиловом эфире дифенилолпропана.
3. Определить содержание эпоксидных групп в «сыром» и химически чистом диглицидиловом эфире дифенилолпропана.
4. Определить температуру плавления, плотность и показатель преломления у химически чистого диглицидилового эфира дифенилолпропана.

### Работа 6.2. Синтез *n*-бутилглицидилового эфира

#### Исходные вещества (%)

Бутиловый спирт..... 72,00

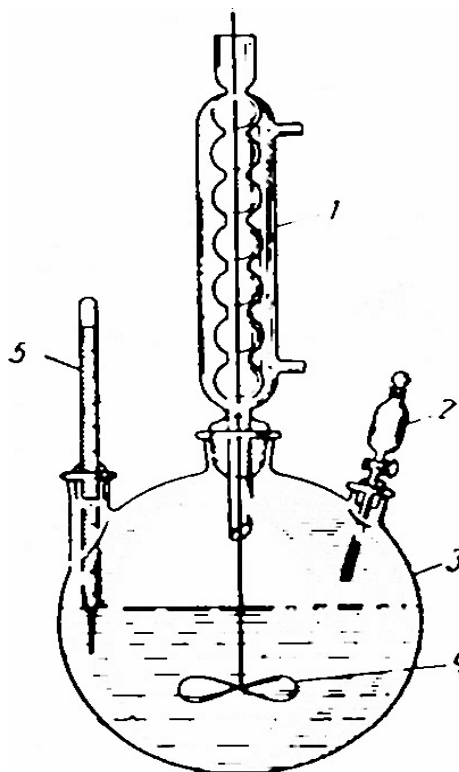
Эпихлоргидрин..... 26,27

Серная кислота (1,84 г/см<sup>3</sup>)..... 1,73

Толуол

Едкий натр

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.9), установка для перегонки под вакуумом, колбы конические с притертыми пробками (250 мл), делительная воронка.



**Рис. 4.9.** Установка для синтеза глицидиловых эфиров:  
1-шариковый холодильник; 2-капельная воронка;  
3-трёхгорлая колба; 4-мешалка; 5-термометр.



**Описание работы.** В колбу помещают бутиловый спирт, концентрированную серную кислоту, включают механическую мешалку и постепенно из капельной воронки добавляют эпихлоргидрин, следя за тем, чтобы температура реакционной массы не превышала 30°C.

После введения всего количества эпихлоргидрина массу перемешивают в течение 6 ч при комнатной температуре, а затем переносят ее в прибор для перегонки под вакуумом и отгоняют бутиловый спирт при остаточном давлении 70 мм. рт. ст. и 60 °С. После отгонки бутилового спирта медленно отгоняют бутилхлоргидрин при 20 мм. рт. ст. и 110...111 °С, не допуская перегрева реакционной смеси. Бутилхлоргидрин помещают в колбу 3 (рис. 4.9.), включают механическую мешалку и из капельной воронки добавляют 25 %-ный раствор едкого натра из расчета полного омыления бутилхлоргидрина. Затем реакционную массу выдерживают в течение 4 ч при комнатной температуре. Бутилглицидиловый эфир экстрагируют толуолом (соотношение 1:2) и переносят в делительную воронку, где происходит расслоение массы на два слоя. Водный слой сливают, а раствор эфира в толуоле промывают водой, нагретой до 50 °С, до удаления щелочи (проба на фенолфталеин). Промытый раствор эфира в толуоле переносят в прибор для перегонки под вакуумом, где при остаточном давлении 100 мм. рт. ст. и 50 °С отгоняют толуол, а затем бутилглицидиловый эфир при 20 мм. рт. ст. и 69 °С.

**Задания:**

1. Написать схему реакции образования *n*-бутилглицидилового эфира.
2. Определить содержание эпоксидных групп в *n*-бутилглицидиловом эфире.

#### **Работа 4.3.4.2. Синтез глицидилового эфира метакриловой кислоты**

**Исходные вещества (%)**

Натриевая соль метакриловой кислоты.....	15,85
Метилтриэтиламмоний йодид.....	0,60
Эпихлоргидрин.....	83,10
Гидрохинон.....	0,45
Толуол	
Триэтиламин	

**Приборы и оборудование:** установки (рис. 4.8 и 4.9), воронка Бюхнера, установка для перегонки под вакуумом, колбы конические с притертыми пробками (250 мл).

**Описание работы.** Работу проводят в две стадии: получение натриевой соли метакриловой кислоты и синтез глицидилового эфира метакриловой кислоты (глицидилметакрилата).

**Получение натриевой соли метакриловой кислоты.** В колбу 3 (рис. 4.8) помещают 50 мл абсолютированного серного эфира, 2,3 г мелко наре-

занного металлического натрия, 0,2 г гидрохинона, включают механическую мешалку и подачу инертного газа и смесь нагревают до 25...30 °С. Затем из капельной воронки постепенно в колбу добавляют 10,3 г свежеперегнанной метакриловой кислоты, растворенной в 15,0 мл серного эфира. После введения всего количества раствора метакриловой кислоты массу выдерживают при 30 °С в течение 3 ч, полученную натриевую соль метакриловой кислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством серного эфира, переносят в фарфоровую чашку и помещают в вакуумный сушильный шкаф, где высушивают при комнатной температуре до постоянного веса.

**Синтез глицидилметакрилата.** В колбу 3 (рис. 4.9) помещают эпихлоргидрин, натриевую соль метакриловой кислоты, гидрохинон, метилтриэтиламмониййодид, включают механическую мешалку, подачу инертного газа, смесь нагревают до 98 °С и выдерживают при этой температуре в течение 1 ч. Затем массу охлаждают, на воронке Бюхнера отфильтровывают хлористый натрий, а фильтрат переносят в прибор для перегонки под вакуумом, где при остаточном давлении 3...4 мм. рт. ст. и 65 °С отгоняют «сырой» глицидилметакрилат, который содержит небольшое количество хлора.

Для получения химически чистого глицидилметакрилата «сырой» продукт помещают в колбу 3 (рис. 4.9.), добавляют толуол (1 : 1), нагревают до 40 °С, при перемешивании вводят по каплям триэтиламин (последний берется с избытком 10 %, считая на содержание хлора) и выдерживают при этой температуре 8 ч. Раствор глицидилметакрилата переносят в прибор для перегонки под вакуумом, где вначале отгоняют толуол при остаточном давлении 50 мм. рт. ст. и 60 °С, а затем глицидилметакрилат - при остаточном давлении 4 мм. рт. ст. и 65 °С.

#### **Задания:**

1. Написать схему реакции образования глицидилового эфира метакриловой кислоты.
2. Определить содержание эпоксидных групп в глицидиловом эфире метакриловой кислоты.

### **Работа 4.3.4.3. Синтез эпоксидного олигомера из дифенилолпропана и эпихлоргидрина**

#### **Исходные вещества (%)**

Дифенилолпропан .....	46,4
Эпихлоргидрин.....	37,3
Едкий натр.....	16,3

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.9.), воронка Бюхнера, установка для перегонки под вакуумом, штатив с пробирками, колбы конические с притертыми пробками (250 мл), делительная воронка.

**Описание работы.** В колбу помещают 15 %-ный раствор едкого натра (65 % от общего количества), нагревают его до 30 °С и после добавления ди-

фенилолпропана смесь нагревают до 50 °С, включают механическую мешалку и размешивают до образования суспензии, которую охлаждают до 30 °С. Затем постепенно добавляют эпихлоргидрин, следя за тем, чтобы температура реакционной массы не повышалась более 40 °С. После введения всего количества эпихлоргидрина массу перемешивают в течение 30...40 мин, нагревают содержимое колбы до 60...65 °С и при этой температуре выдерживают в течение 1 ч. После этого добавляют вторую порцию 15 %-ного раствора едкого натра (22 % от общего количества) и постепенно повышают температуру до 70...75 °С. По истечении 1 ч в колбу вводят оставшееся количество щелочи и продолжают процесс конденсации еще 45 мин. В полученный олигомер добавляют воду (100 % от массы исходных веществ), нагретую до 60...70 °С массу перемешивают в течение 15...20 мин, затем выключают мешалку и дают смеси отстояться. После расслоения на два слоя водный слой сливают, а олигомер промывают водой и вновь отделяют водный слой. Затем добавляют толуол, массу перемешивают и переносят в делительную воронку, где она расслаивается на два слоя. Водный слой сливают, а смоляной слой переносят в прибор для перегонки под вакуумом и отгоняют воднотолуольную смесь при остаточном давлении 100...150 мм. рт. ст. После отгонки всей воды раствор охлаждают до 30 °С, фильтруют на воронке Бюхнера и вновь помещают в прибор для перегонки под вакуумом, где отгоняют толуол до получения 90 %-ного раствора олигомера.

**Задания:**

1. Написать схему реакции образования олигомера.
2. Рассчитать мольное соотношение исходных компонентов.
3. Определить содержание эпоксидных групп в олигомере.
4. Определить молекулярный вес олигомера криоскопическим методом.
5. Определить растворимость олигомера в органических растворителях.

**Вопросы к коллоквиуму**

1. Строение и химические свойства эпоксидной группы. Основной и кислотный катализ реакций эпоксидной группы.
2. Общие методы получения эпоксидных плёнкообразующих веществ.
3. Исходное сырьё и основные реакции, протекающие при синтезе диановых ЭО.
4. Технологический процесс синтеза средне- и высокомолекулярных ЭО.
5. Химические реакции и технологический процесс синтеза эпоксициклованных новолачных олигомеров (полиэпоксидов).
6. Побочные реакции при синтезе диановых ЭО.
7. Технологический процесс синтеза низкомолекулярных диановых ЭО.
8. Химизм и технологический процесс синтеза алифатических ЭО.
9. Циклоалифатические ЭО.

10. Свойства и химические реакции получения этерифицированных ЭО (эпоксифированных).
11. Технологический процесс синтеза этерифицированных ЭО (эпоксифированных).
12. Синтез водоразбавляемых эпоксифированных.
13. Отверждение эпоксидных плёнообразующих отвердителями различных типов: аминными, кислотными, изоцианатами, феноло-, мочевино- и меламино-формальдегидными олигомерами, каталитического действия.
14. Порошковые эпоксидные лакокрасочные материалы.
15. Эпоксидные лакокрасочные материалы без растворителей.
16. Водоразбавляемые и воднодисперсионные эпоксидные лакокрасочные материалы.
17. Отверждение эпоксифированных.
18. Очистка сточных вод в производстве ЭО.

#### 4.4. ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ЛАКАХ

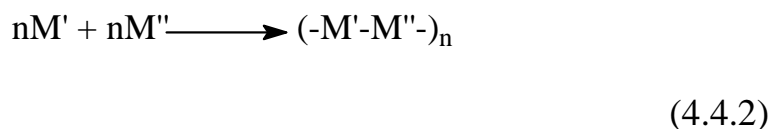
Полимеры и сополимеры, получаемые в результате реакции полимеризации, представляют большой интерес для лакокрасочной промышленности; покрытия на их основе устойчивы к действию воды, кислот и щелочей.

В зависимости от применяемых мономеров различают следующие типы реакций:

1. Гомополимеризации, когда в реакции участвуют молекулы одного мономера:



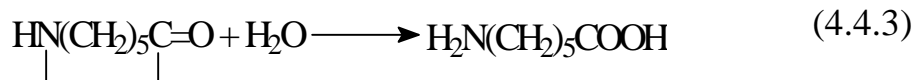
2. Сополимеризации, когда в реакции участвуют два или несколько различных мономеров:



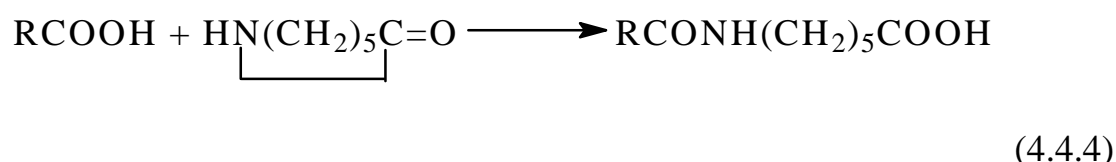
Состав сополимера зависит от свойств мономеров и условий полимеризации.

По механизму реакции различают ступенчатую и цепную полимеризацию. При ступенчатой полимеризации происходит отщепление атома водорода (или другого атома) от одной молекулы и присоединение его к другой молекуле по месту кратной связи. Реакция протекает в присутствии катализаторов (вода, соли, кислоты, щелочи). Молекулярные веса образующихся полимеров невелики (до 30 000).

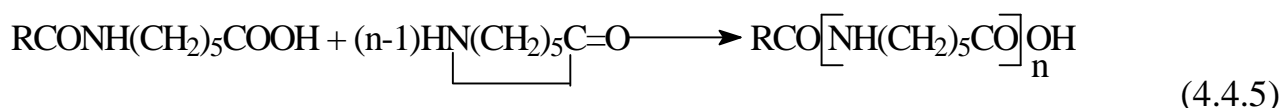
Примером реакции такого типа может служить полимеризация  $\epsilon$ -капролактама в присутствии воды. Сначала гидролизуется часть молекул лактама:



Образующаяся  $\epsilon$ -аминокапроновая кислота вступает во взаимодействие с молекулами  $\epsilon$ -капролактама (ацидолиз амидной связи капролактама):



Затем процесс продолжается.



При цепной полимеризации активная частица регенерируется в каждом элементарном акте присоединения и возбуждает новый акт присоединения. В зависимости от типа образующихся активных частиц различают радикальную и ионную полимеризацию.

Радикальная полимеризация протекает с образованием промежуточных продуктов в виде свободных радикалов, ионная - в виде ионов (катионов или анионов).

**При радикальной полимеризации** макромолекула образуется в результате следующих элементарных актов: 1. инициирования (образование активной частицы – радикала), 2. роста цепи макромолекулы (точнее макрорадикала за счет присоединения радикала к мономеру, на конце растущей полимерной цепи – неспаренный электрон), 3. обрыва роста полимерной цепи, образуется макромолекулы.

При инициировании образуется первичный активный свободный радикал из молекулы мономера под влиянием тепла, света, облучения частицами с высокой энергией, инициаторов. Наибольшее распространение в промышленности находит полимеризация в присутствии инициаторов, в качестве которых применяют вещества, способные распадаться с образованием свободных радикалов - перекисные и гидроперекисные соединения (перекись бензоила, перекись водорода, гидроперекись изопропилбензола, гидроперекись третичного бутила), а также различные азо- и диазосоединения (динитрил азодиизомасляной кислоты, диазоаминобензол). Для ускорения распада инициаторов при низких температурах в систему вводят особые добавки - промоторы.

Рост цепи происходит в результате присоединения молекул мономера к

макрорадикалу. Скорость роста цепи и структура образующегося полимера зависят в основном от строения и свойств мономера и условий полимеризации. При реакции сополимеризации состав сополимера определяется относительной активностью исходных мономеров, которая, в свою очередь, зависит от их строения. В большинстве случаев состав сополимера не совпадает с мольным соотношением мономеров в исходной смеси.

Обрыв цепи макромолекул происходит по различным причинам: дезактивация растущего макрорадикала или диспропорционирование макрорадикалов в результате реакции передачи цепи.

**Ионная полимеризация**, как и радикальная, относится к цепным реакциям и, в свою очередь, разделяется на катионную и анионную полимеризацию. **Катионная** полимеризация протекает в присутствии катализаторов, являющихся сильными акцепторами электронов – сильных кислот (Льюиса-апротонных кислот, Бренстеда – протонодоноров). Например, катализаторов Фриделя – Крафтса ( $\text{AlCl}_3$  и др.) В присутствии катализаторов катионной полимеризации полимеризуются мономеры, содержащие электроположительные заместители. **Анионная** полимеризация происходит под влиянием катализаторов - сильных оснований, таких как гидриды металлов ( $\text{LiH}$ ,  $\text{NaNH}_2$ ), амид натрия ( $\text{NaNH}_2$ ), катализаторы Циглера - Натта (сочетание металлоалкилов с галогенидами титана, ванадия).

В результате ионной полимеризации получают полимеры с более регулярной структурой и большей температурой плавления, чем при радикальной полимеризации.

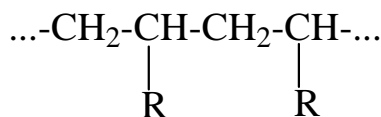
Различают три основных способа проведения процесса полимеризации: блочная полимеризация, полимеризация в растворе и эмульсионная полимеризация.

При **блочной полимеризации** (или полимеризация в массе: исходные мономеры, катализаторы или инициаторы) полимер получается в виде блока с большой полидисперсностью, которая объясняется местными перегревами реакционной массы вследствие трудностей перемешивания и отвода тепла от системы (большая вязкость)

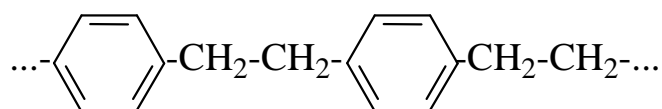
**Полимеризация в растворе** (исходные мономеры, катализаторы или инициаторы и растворитель) проводится в растворителях, в которых растворяются все компоненты (мономер, активирующие добавки и образующийся полимер) или только мономер и активирующие добавки. По этому способу получают полимеры с меньшей полидисперсностью и меньшим молекулярным весом, чем при полимеризации в массе, а также полимеры в виде раствора, т. е. в виде лака.

**Эмульсионную полимеризацию** проводят в воде (дисперсионная среда) или в водных растворах солей. Для получения стабильных эмульсий мономера в водной среде используют эмульгаторы (мыла, гидрофильные полимеры и др.). Кроме того, в систему вводят буферные добавки, инициаторы полимеризации, регуляторы pH, а иногда и обрыватели цепи макромолекул (для уменьшения молекулярного веса полимера).

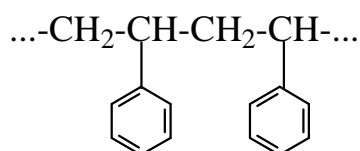
В зависимости от структуры основной цепи, а также характера заместителей или функциональных групп, входящих в состав звеньев полимерной цепи, карбоцепные полимеры можно разделить на алифатические



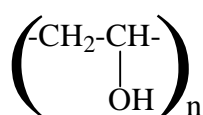
и жирноароматические



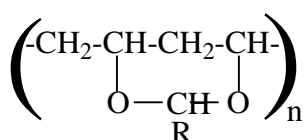
или



Карбоцепные полимеры с элементарными звеньями, не содержащими ненасыщенных групп, относятся к предельным (полиэтилен, полипропилен и др.). Такие полимеры отличаются невысокой реакционной способностью вследствие малой подвижности макромолекул. Если элементарные звенья содержат ненасыщенные группы, то полимеры принадлежат к непредельным полиуглеводородам алифатического ряда (полибутадиен, полиизопрен и др.). Полимерные соединения, содержащие атомы галогена, относят к полимерам галогенпроизводных предельных или непредельных углеводородов (поливинилхлорид, политетрахлорэтилен, поливинилиденхлорид и др.). Присутствие в элементарных звеньях полимеров различных функциональных групп (гидроксильные, карбонильные, карбоксильные, простые эфирные, сложноэфирные, аминогруппы и др.) позволяет отнести такие полимеры к соответствующим группам. Так, например, к полимерам группы алифатических спиртов и их производных относятся:

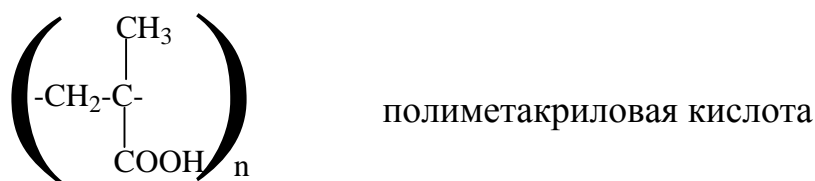


поливиниловый спирт

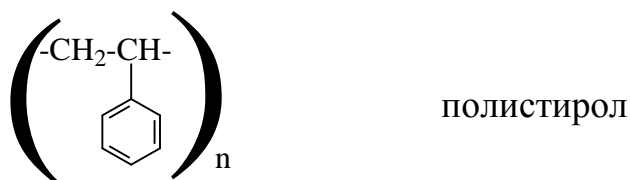


поливинилацетали

В группу полимерных кислот и их производных входят, например:



В качестве примера полимерных жирноароматических соединений можно привести



Карбоцепные полимеры получают полимеризацией соответствующих мономеров или методом полимераналогичных превращений полимеров.

Для изготовления лакокрасочных материалов наибольшее применение находят полимеры и сополимеры хлористого винила, винилацетата, винилиденхлорида, а также поливинилацетат и полибутилметакрилат.

Одним из направлений применения эпоксидных соединений для синтеза полимеров является полимеризация непредельных эфиров глицидола и сополимеризация их с винильными соединениями, а также полимеризация алкил- и арилглицидиловых эфиров. В качестве непредельных глицидиловых эфиров можно использовать глицидилметакрилат и аллилглицидиловый эфир.

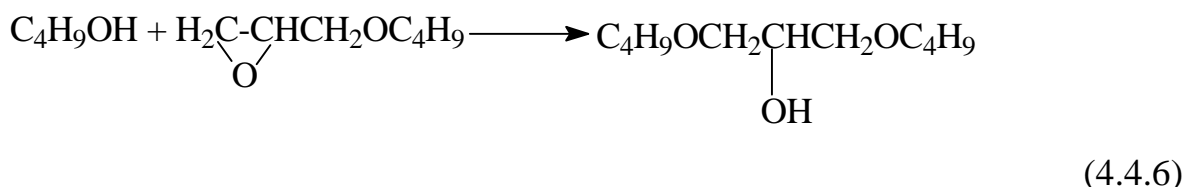
Глицидилметакрилат в присутствии инициаторов в результате раскрытия двойной связи образует полимер, который содержит равномерно расположенные по всей цепи эпоксидные группы. Такой полимер плохо растворяется в органических растворителях, что затрудняет его применение для изготовления лаков.

Аллилглицидиловые эфиры в присутствии перекисных инициаторов полимеризуются с трудом, полимеры имеют низкий молекулярный вес. Глицидилметакрилат и аллилглицидиловый эфир способны к сополимеризации с соединениями, содержащими ненасыщенные связи (например, со стиролом, метилметакрилатом, бутилметакрилатом). Такие сополимеры способны к различным реакциям присоединения в результате раскрытия эпоксидной группы, что позволяет переводить линейные макромолекулы в пространственные. Полученные на основе таких сополимеров лаковые пленки отлича-



ются хорошим внешним видом, твердостью, прочностью на удар, водо- и щелочестойкостью.

Алкил- и арилглицидиловые эфиры (например, бутилглицидиловый и фенилглицидиловый) полимеризуются в присутствии щелочей и галогенидов металлов. Для ускорения полимеризации в присутствии щелочей вводят добавки (например, бутиловый спирт), которые способствуют начальному раскрытию эпоксидного кольца:



Дальнейший рост макромолекулы происходит в результате взаимодействия вторичной гидроксильной группы с эпоксидной группой глицидилового эфира. Реакция полимеризации протекает по ступенчатому механизму, причем образуются полимеры линейного строения, содержащие равномерно расположенные по всей макромолекуле вторичные гидроксильные группы. Такие полимеры используют как гидроксилсодержащие соединения для синтеза полиэфиров и полиуретанов.

### Работа 7.1. Синтез поливинилбутираля методом блочной полимеризации

#### Исходные вещества (%)

Поливиниловый спирт.....	29,2
Масляный альдегид.....	70,2
Серная кислота (1,84 г/см <sup>3</sup> ).....	0,6

**Приборы и оборудование:** штатив с пробирками, прибор для определения молекулярного веса вискозиметрическим методом, установка (рис. 4.9), колбы конические с пришлифованными холодильниками (200 мл), колбы круглодонные с пришлифованными холодильниками (250 мл), фарфоровая чашка.

**Описание работы.** В колбу помещают 10 %-ный водный раствор поливинилового спирта, включают механическую мешалку и раствор нагревают до 60 °С, после чего добавляют серную кислоту и прикапывают масляный альдегид. При 60 °С реакционную массу выдерживают до окончания реакции, что определяется по выпадению на дно колбы полимера в виде белой вязкой массы. Воду сливают, а полимер промывают теплой водой (50 °С) до исчезновения в промывной воде ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (реакция с BaCl<sub>2</sub>). Затем полимер переносят в фарфоровую чашку и высушивают в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы при 40 °С.

#### Задания:

1. Написать схему реакции образования полимера.

2. Определить выход полимера.
3. Определить растворимость полимера в органических растворителях (качественно).
4. Определить содержание гидроксильных, ацетатных и бутиральных групп в полимере.
5. Определить молекулярный вес полимера вискозиметрическим методом.

#### **Работа 4.4.2. Синтез поливинилбутираля методом полимеризации в растворе**

##### **Исходные вещества (%)**

Поливиниловый спирт.....	10,6
Серная кислота (1,83 г/см <sup>3</sup> ).....	0,2
Масляный альдегид.....	25,5
Бензол.....	63,7

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.9), прибор для перегонки с водяным паром, колбы конические с пришлифованными холодильниками (250 мл), прибор для определения молекулярного веса вискозиметрическим методом, колбы круглодонные с пришлифованными холодильниками (200 мл), штатив с пробирками.

**Описание работы.** В колбу помещают бензол и серную кислоту, охлаждают содержимое колбы в бане со льдом до 3...5 °С, включают механическую мешалку и постепенно добавляют поливиниловый спирт. После перемешивания реакционной массы в течение 10 мин в нее из капельной воронки добавляют масляный альдегид и массу вновь перемешивают в течение 30 мин. Затем баню со льдом убирают и дожидаются, пока реакционная масса не нагреется до комнатной температуры. Далее температуру массы постепенно повышают до 70..75 °С и выдерживают ее в этих условиях до полного растворения образовавшегося поливинилбутираля в бензоле (~ 4 ч). Из полученного раствора бензол отгоняют с водяным паром, а выпавший поливинилбутираль тщательно промывают водой и сушат в вакуум-сушильном шкафу при температуре не выше 40 °С.

##### **Задания:**

1. Написать схему реакции образования полимера.
2. Определить выход полимера.
3. Определить молекулярный вес полимера вискозиметрическим методом; провести фракционирование и определить молекулярный вес каждой фракции; построить интегральную кривую распределения по молекулярным весам.
4. Определить содержание гидроксильных групп в полимере.
5. Определить растворимость полимера в органических растворителях.

### Работа 4.4.3. Синтез поливинилацетата методом полимеризации в растворе

#### Исходные вещества (%)

Винилацетат.....	49,7
Перекись бензоила.....	0,6
Бензол.....	49,7

**Приборы и оборудование:** установка (рис. 4.3), прибор для определения молекулярного веса вискозиметрическим методом, фарфоровая чашка, штатив с пробирками.

**Описание работы.** В колбу помещают винилацетат, перекись бензоила, бензол, включают механическую мешалку и реакционную смесь нагревают до 80 °С. При этой температуре ведут процесс полимеризации в течение 3 ч, после чего раствор полимера переносят в фарфоровую чашку и помещают в вытяжной шкаф, где выпаривается растворитель. Для полного удаления растворителя полимер высушивают в вакуум-сушильном шкафу при остаточном давлении 200-300 мм. рт. ст. и 60 °С до постоянной массы.

#### Задания:

1. Написать схему реакции образования полимера.
2. Определить выход, молекулярный вес и растворимость полимера в органических растворителях.

#### Вопросы к коллоквиуму

1. Что такое полимеризация? Чем обусловлено её протекание?
2. Виды полимеризации (по типу промежуточных частиц, по характеру процесса, по способу проведения процесса).
3. В чём отличие полимеризации от поликонденсации?
4. Понятие радикальной полимеризации. Что свидетельствует о цепном характере процесса?
5. Стадии реакций радикальной полимеризации.
6. Понятие инициирования. Способы инициирования реакций полимеризации.
7. Термическая полимеризация.
8. Фотополимеризация и радиационная полимеризация.
9. Электрохимическая полимеризация.
10. Химическое инициирование (инициаторы, эффективность инициирования, клеточный эффект, ускорители распада перекисных инициаторов).
11. Рост макрорадикалов. Обрыв цепи (механизмы обрыва цепи, гель-эффект).
12. Передача цепи (на растворитель, на мономер, на инициатор, на полимер).
13. Ингибиторы реакции полимеризации (примеры ингибиторов, механизм действия, применение, замедлители).
14. Роль кислорода и примесей в радикальной полимеризации.

15. Регуляторы реакции полимеризации (примеры регуляторов, механизм действия, примеры).
16. Влияние различных факторов на радикальную полимеризацию – на скорость реакции и на степень полимеризации (влияние температуры, передачи цепи, ингибиторов, количества и природы инициаторов, концентрации мономера, давления и др.).
17. Сополимеризация и её значение для синтеза плёнообразующих веществ.
18. Блок-сополимеры. Привитые сополимеры.
19. Как доказать наличие реакции сополимеризации?
20. Методы контроля за реакцией полимеризации.
21. Влияние различных факторов на реакционную способность винильных мономеров: предельной температуры полимеризации, строение мономера, природы заместителей, рН среды.
22. Практические методы осуществления процесса полимеризации. Сравнительный анализ методов.
23. Полимеризация в блоке или массе. Достоинства, недостатки и применимость метода. Факторы, влияющие на процесс.
24. Полимеризация в растворе. Достоинства, недостатки и применимость метода. Факторы, влияющие на процесс.
25. Эмульсионная полимеризация. Достоинства, недостатки и применимость метода. Факторы, влияющие на процесс.
26. Эмульгаторы и коагулянты. Примеры, механизм действия.
27. Суспензионная полимеризация. Достоинства, недостатки и применимость. Факторы, влияющие на процесс.
28. Понятие о полимеризации в газовой и твердой фазах.
29. Понятие о катионной и анионной полимеризации.
30. Методы определения молекулярных масс. Сравнительный анализ методов и их сущность.
31. Методы разделения полимеров на фракции.

## **5. МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

### **5.1 Анализ физико-химических свойств**

#### **5.1.1. Определение цвета по йодометрической шкале**

Йодометрическая шкала - набор из 33-х запаянных ампул (пробирок) высотой 100 мм, внутренним диаметром 10 мм и наружным -14 мм. Ампулы заполнены раствором йода в 0,5н растворе йодида калия. Номера ампул соответствуют количеству мг йода в 100 мг раствора иодида калия: 0,25; 0,50; 1; 2; 3; 4; 7; 10; 15; 20; 30; 40; 60; 80; 100; 130; 160; 200; 220; 250; 280; 300; 400; 500; 700; 800; 1100; 1400; 1600; 1800; 2000; 2400. Для определения цвета материала его наливают в пробирку того же размера, что и пробирка в шкале. Номер ампулы в шкале - наиболее близкий по цвету к испытуемому материа-

лу в пробирке, соответствует цвету последнего.

### **5.1.2. Определение температуры размягчения**

#### **Метод облома на термометре**

Из реакционной массы термометром извлекают немного смолы, погружая его на высоту примерно 1 см. Вращая пальцами шарик смолы на термометре, засекают температуру, при которой смола становится хрупкой - обламывается. Эту температуру принимают за температуру размягчения смолы.

### **5.1.3. Определение температуры плавления "на плите"**

Массивную металлическую плиту с отверстием в боковой стенке для термометра помещают на электрическую плитку и разогревают до температуры около 40 °С. Сухую смолу в количестве примерно 0,3 - 0,5 г помещают в центр металлической плиты и, продолжая нагрев, засекают температуру, при которой кусочки смолы расплавляются и сливаются в каплю.

### **5.1.4. Определение условной вязкости по вискозиметру ВЗ-246**

Для определения вязкости используется цилиндрическая пластмассовая воронка объемом 100 мл с коническим дном, в нижней части которой имеется сопло из нержавеющей стали диаметром 4 мм. Верхняя часть воронки имеет желоб для слива испытуемого материала. Воронку устанавливают на кольцо штатива в горизонтальном положении и подставляют приемный сосуд. Испытуемый материал наливают в воронку вровень с краями, зажав сливное отверстие пальцем. Одновременно, отнимая палец от сопла и включая секундомер, засекают время истечения материала (до первого разрыва струи). Определение следует проводить при температуре испытуемого материала  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  и повторить три-четыре раза.

Если для определения вязкости используется воронка меньшего объема (25, 15 мл), то полученный результат следует умножить на соотношение объемов воронки в 100 мл и использованной. Его легко определить, если взять отношение времени истечения вязкой жидкости (масла, глицерина) из воронки в 100 мл и той, которую собираются использовать.

### **5.1.5. Определение содержания нелетучих веществ (сухого остатка)**

Металлическую взвешенную чашку с навеской испытуемого материала, взятую с точностью до 0,01 г, помещают в термостат с температурой  $150 \pm 5^\circ\text{C}$  или в специальную установку под инфракрасную лампу (расстояние до лампы не менее 5 см) и высушивают до постоянной массы. Содержание нелетучих веществ вычисляют по формуле:

$$x = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где  $m$  - навеска материала (г);  $m_1$  - масса пробы после высушивания (г).

### 5.1.6. Определение твердости покрытий

Относительную твердость покрытий определяют на маятниковом приборе. Испытуемый материал наносят на обезжиренную ацетоном стеклянную пластинку размером 90×120 мм и отверждают в условиях, предусмотренных нормативной документацией. На маятниковом приборе определяют продолжительность затухания колебаний маятника от 5 до 2 °С на испытуемой пластинке и на чистом стекле (так называемое "стеклянное число"). Твердость вычисляют по формуле:

$$x = \frac{t}{t_0},$$

(8.2)

где  $t$ ,  $t_0$  - время затуханий колебаний на пластинке с пленкой и на стекле, с.

Необходимо выполнить не менее двух параллельных определений в разных местах пленки, при этом расхождение результатов не должно превышать 3 %. Стеклоное число должно находиться в пределах 434...446 с. В противном случае прибор требует регулировки.

### 5.1.7. Определение степени высыхания (отверждения) покрытий

ГОСТ 19007-73 предусматривает оценку степени высыхания покрытия по семибальной шкале и основан на способности покрытий, с разной степенью высыхания, удерживать на своей поверхности инородные тела, прижатые к ней действием определенной нагрузки.

При определении продолжительности отверждения до степени 1 стеклянные шарики диаметром 100...180 мкм насыпают вручную с высоты 10...13 см на горизонтально установленный образец с покрытием. Через 60±2с образец наклоняют и сметаю шарик мягкой кистью. Время от начала отверждения до полного и легкого удаления шариков с поверхности пленки, считают временем отверждения до степени 1.

При определении продолжительности отверждения до следующих степеней, на пленку кладут, сначала бумажный диск соответствующего размера, затем резиновый, а затем гирию, либо передают усилие от специального рычажного приспособления. Продолжительность нагрузки 60±2с. Масса груза для определения отверждения до степени 2 - 20 г, до степени 3 - 200 г, до степени 4 и 5 - 2 кг, до степени 6 и 7 - 20 кг. Затем гирию и резиновый диск снимают, а пластинку с бумажным диском бросают с высоты 2-3 см на деревян-

ную поверхность. Временем отверждения до степеней 2, 5 и 7 считают время от начала высыхания до момента, когда бумажный диск не прилипает к покрытию и не оставляет следа на площади нагрузки. Для степеней 4 и 6 допускается след на площади нагрузки.

## 5.2. Аналитические методы

### 5.2.1. Определение кислотного числа

Навеску материала, взвешенную с точностью до 0,002 г, помещают в коническую колбу емкостью 100 мл и приливают 25...30 мл предварительно нейтрализованной спирто-толуольной смеси (соотношение 1:1), перемешивают до полного растворения, прибавляют 2...3 капли фенолфталеина (для темноокрашенных растворов - щелочного голубого) и оттитровывают 0,1н спиртовым раствором КОН до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 с. Размер навески зависит от содержания карбоксильных групп в материале. Для масел она должна составлять 3...4 г, при анализе олигоэфирных смол - 0,1...0,2г. Рассчитывают кислотное число (мг КОН/г) по формуле:

$$x = V \cdot T \cdot 1000 / m \text{ или } x = V \cdot K \cdot 5.611 / m ,$$

где V - объем раствора щелочи, пошедший на титрование, мл; m - навеска; T - титр раствора щелочи; K - поправка к титру; 5,611 - масса КОН, содержащаяся в 1 мл точно 0,1 н раствора КОН, мг.

### 5.2.2. Определение гидроксильного числа

#### Для олигоэфиров

Навеску олигомера (0,1...0,2 г), взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу на 250 мл и приливают пипеткой 5...10 мл ацетилирующей смеси, присоединяют воздушный холодильник и нагревают на слабо кипящей водяной бане 30...40 минут. При неполном растворении навески добавляет 10 мл бензола или дихлорэтана и встряхивают до полного растворения. Охлаждают, добавляют 50 мл воды, омывая холодильник, и через 2 часа титруют 0,5н спиртовым раствором КОН в присутствии фенолфталеина. Параллельно ставят контрольный опыт. Гидроксильное число (мг КОН/г) вычисляют по формуле:

$$x = (V_0 - V) \cdot K \cdot 28.05 / m + K.Ч. ,$$

где V, V<sub>0</sub> – расход раствора HCl в рабочем и в холостом определении, мл; K – поправка к титру; m – навеска, г; К.Ч. – кислотное число олигомера, мг КОН/г; 28,05 – масса КОН, содержащаяся в 1 мл точно 0,5н раствора щёлочи.

Для приготовления ацетилирующей смеси смешивают 440 мл осушенного и перегнанного пиридина и 60 мл свежеперегнанного уксусного ангидрида. Смесь имеет ограниченный срок хранения.

### Для растительных масел

Навеску масла (1...2 г), взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу на 250 мл, приливают пипеткой 25 мл 0,5н спиртового раствора КОН. Одновременно ставят контрольный опыт. Присоединяют обратный холодильник и нагревают на кипящей водяной бане. Охлаждают до 45-50°C и избыток щелочи оттитровывают 0,5н раствором соляной кислоты в присутствии фенолфталеина. Число омыления (мг КОН/г) рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{(V_0 - V) \cdot K \cdot 28.05}{m},$$

где  $V_0$ ,  $V$  - расход раствора НСІ в контрольном и рабочем определении, мл;  $K$  - поправка к титру;  $m$  - навеска, г; 28,05 - масса КОН, соответствующая 1 мл точно 0,5н раствора НСІ.

### 5.2.3. Определение йодного числа

#### Определение по Вобурну

Навеску масла 0,06...0,1 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу на 250 мл с пришлифованной пробкой, растворяют в 10 мл хлороформа, перемешивают 3...5 мин, добавляют 20 мл реактива Вобурна пипеткой и выдерживают 1 ч в темноте. Затем приливают 10 мл 15%-ного раствора КІ и титруют 0,21н раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования ~1 мл крахмала. Параллельно ставят холостой опыт. Йодное число (мг  $I_2$ /100 г) рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{(V_0 - V) \cdot K \cdot 0,026549 \cdot 100}{m},$$

где  $V_0$ ,  $V$  - расход раствора тиосульфата натрия в контрольном и рабочем определении, мл;  $K$  - поправка к титру;  $m$  - навеска; 0,026549 - масса  $I_2$ , соответствующая 1 мл точно 0,21н раствора тиосульфата натрия.

Для приготовления раствора Вобурна растворяют 25,4 г свежеевозогнанного йода в 900 мл ледяной уксусной кислоты при слабом нагревании и взбалтывании (раствор А). Вливает в мерную колбу на 1000 мл, содержащую 50 мл ледяной уксусной кислоты, 16,0 мл брома (раствор Б). Раствор А добавляют к раствору Б и доводят до метки кислотой.

#### Определение по Кауфману

Навеску масла (0,2...0,8 г), взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу с пришлифованной пробкой на 250 мл, растворяют в 10 мл хлороформа и приливают пипеткой 20 мл раствора Кауфмана. Колбу закрывают, осторожно перемешивают и ставят в темное место на 1...1,5 ч. Затем приливают 10 мл 10 %-ного раствора КІ и оттитровывают выделившийся йод 0,1н раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования ~1 мл



крахмала. Параллельно ставят холостой опыт. Йодное число (мг I<sub>2</sub>/100 г) рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{(V_0 - V) \cdot K \cdot 0,001269 \cdot 100}{m},$$

где V<sub>0</sub>, V - расход тиосульфата натрия в контрольном и в рабочем определении, мл; K - поправка к титру; m - навеска, г; 0,01269 - масса йода, соответствующая 1 мл точно 0,1н раствора тиосульфата натрия.

Для приготовления раствора Кауфмана 140 г бромистого натрия растворяют в 1 л метилового спирта. Раствор встряхивают и оставляют стоять на 24 ч, периодически перемешивая. Затем фильтруют через бумажный фильтр. В прозрачный раствор добавляют 5,1 мл брома и перемешивают. Через 10 минут раствор готов к употреблению.

#### 5.2.4. Определение эпоксидного числа

##### Метод гидрохлорирования

Навеску олигомера (0,5...1,0 г), взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу на 150...200 мл, приливают пипеткой 25 мл 0,2н раствора солянокислого пиридина, присоединяют обратный холодильник, слегка нагревают до полного растворения навески и кипятят на песчаной бане в течение 20 минут. Затем охлаждают, омывают холодильник и шлиф 20 мл дистиллированной воды и титруют 0,1н раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 30 с. Параллельно ставят контрольный опыт. Содержание эпоксидных групп (%) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(V_0 - V) \cdot K \cdot 0,0043 \cdot 100}{m},$$

где V<sub>0</sub>, V - расход раствора щелочи в контрольном и в рабочем определении, мл; K - поправка к титру; m - навеска, г; 0,0043 - масса эпоксидных групп, соответствующая 1 мл точно 0,1н раствора NaOH, г.

Для приготовления 0,2н раствора солянокислого пиридина к 1 л пиридина прибавляют 17 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>.

##### Ацетоновый метод

В две конические колбы емкостью 250 мл с притертыми пробками помещают навеску олигомера (около 0,2 г), взвешенную с точностью до 0,0002 г, и наливает 25 мл рабочего раствора (60 мл обезвоженного ацетона с 1,5 мл концентрированной соляной кислоты). В качестве рабочего раствора можно также применять свежеприготовленный раствор 1,5 мл концентрированной соляной кислоты в 60 мл обезвоженного диоксана. По истечении 2 часов избыток соляной кислоты оттитровывают 0,1н раствором едкого калия в присутствии фенолфталеина. Параллельно, ставят холостой (контрольный) опыт. Содержание эпоксидных групп вычисляют по вышеприведенной формуле.

### 5.2.5. Определение свободного малеинового ангидрида

Навеску масла (1...2 г) взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в стакан емкостью 500 мл и растворяют в 20 мл четыреххлористого углерода. Осторожно, по стенке приливают 200 мл нагретой до 70...80°C дистиллированной воды, накрывают стакан стеклом и слегка подогревают. После перемешивания и отстаивания водный слой декантируют в коническую колбу емкостью 500...750 мл через воронку с ватным тампоном. Экстракцию повторяют таким же количеством воды, затем раствор в четыреххлористом углероде промывают горячей водой порциями по 20 мл, декантируя промывные воды в колбу. Охлажденный водный раствор титруют 0,1н раствором едкого калия в присутствии фенолфталеина. Содержание свободного малеинового ангидрида (%) рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{V \cdot K \cdot 0,0049 \cdot 100}{m},$$

где V - объем раствора щелочи, пошедший на титрование, мл; K - поправка к титру; m - навеска, г; 0,0049 - масса малеинового ангидрида, соответствующая 1 мл точно 0,1н раствора КОН.

### 5.2.6. Определение свободного формальдегида

#### Сульфитный (ацидиметрический) метод

Навеску олигомера (2...5 г) взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу на 250 мл, растворяют в 10 мл спирта (этилового, в случае фенолоформальдегидных олигомеров, или бутилового, в случае аминокформальдегидных), добавляют 2...3 капли фенолфталеина и титруют 0,1н раствором едкого натра до появления розового окрашивания. Затем добавляют пипеткой 25 мл нейтрализованного раствора сульфита натрия (1н водный раствор), 2...3 капли фенолфталеина и титруют 1н раствором соляной кислоты до обесцвечивания. Содержание свободного формальдегида рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{V \cdot K \cdot 0,03 \cdot 100}{m},$$

где V- объем раствора кислоты, пошедший на титрование, мл; K - поправка к титру; m - навеска, г; 0,03 - масса формальдегида, соответствующая 1 мл точно 1н раствора соляной кислоты, г.

#### Гидроксиламинный (алкалиметрический) метод

Навеску олигомера (2...3 г), взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу на 100 мл, добавляют 10 мл воды и, если необходимо, спирт - до полного растворения, а также 3 капли бромфенолового голубого. Перемешивают, приливают пипеткой 10 мл 10 %-ного раствора солянокисло-

го гидроксилamina и быстро титруют 0,5н раствором едкого натра. Содержание свободного формальдегида рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{V \cdot K \cdot 1,04 \cdot 0,015 \cdot 100}{m},$$

где V - объем щелочи, пошедший на титрование, мл; K - поправка к титру; 1,04 - поправочный коэффициент; 0,015 - масса формальдегида, соответствующая 1 мл точно 0,5н раствора едкого натра, г.

### 5.2.7. Определение содержания свободного фенола

Навеску олигомера (1...5 г), взятую с точностью до 0,0002 г, растворяют в 10-20 мл спирта, помещают в перегонную колбу и отгоняют фенол с водяным паром в мерную колбу емкостью 500 мл. Полноту отгонки проверяют по реакции дистиллята с диазо-п-нитроанилином (желтое или темно-красное окрашивание). Доводят объем раствора в колбе водой до метки. Аликвотную часть раствора (10...50 мл) переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют пипеткой 25 мл бромид-броматной смеси, 5 мл концентрированной соляной кислоты, 5 мл хлороформа. Перемешивают и выдерживают 30 минут. Затем добавляют 10 мл 10 %-ного раствора иодида калия и через 5 минут титруют выделившийся йод 0,1 н раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования 1 мл крахмала. Одновременно ставят контрольный опыт. Содержание свободного фенола (%) рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{(V_0 - V) \cdot K \cdot 0,001567 \cdot V_1 \cdot 100}{(m \cdot V_2)},$$

где V<sub>0</sub>, V - расход раствора тиосульфата натрия в контрольном и рабочем определениях, мл; V<sub>1</sub> - объем раствора в мерной колбе, мл; V<sub>2</sub> - объем аликвотной части раствора, мл; m - навеска, г; 0,001567 - масса фенола, соответствующая 1 мл точно 0,1н раствора, тиосульфата натрия, г.

Для приготовления бромид-броматной смеси растворяют в 1 л воды 6 г бромида и 1,67 г бромата калия.

### 5.2.8. Определение содержания активного кислорода

Навеску анализируемой смеси (0,1...0,3 г), взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу на 100...150 мл, приливают 10 мл ледяной уксусной кислоты и 1,5 мл 50 %-ного раствора иодида калия. Закрывают пробкой, перемешивают и оставляют на 10 минут в темноте. Затем добавляют 60 мл воды, перемешивают и титруют 0,1н раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания. Содержание активного кислорода (%) рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{V \cdot K \cdot F \cdot 100}{m},$$

где V - объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, мл; K -

поправка к титру;  $m$  - навеска, г;  $F$  - масса пероксида, соответствующая 1 мл точно 0,1N раствора тиосульфата натрия, г ( для пероксида бензоила  $F = 0,012115$ , для гидропероксида кумола  $F = 0,0076$ , для пероксида водорода  $F = 0,0017$ ).

## **6. ОБЩИЕ ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ**

### **6.1. Работа с едкими веществами**

- Соблюдать при всех работах максимальную осторожность, имея в виду, что несчастные случаи почти всегда происходят в результате технической неосведомленности или невнимательности и небрежности работника.

- Беря вещество для опыта внимательно читать этикетку, необходимо проверять содержимое по качественным признакам (цвет, запах, консистенция и т.д.).

- При работе с кислотами, особенно концентрированными, следует помнить о возможности ожога.

- Концентрированные кислоты для постоянного пользования необходимо держать в стеклянной посуде небольшой емкости (1...2 л), поставленной на стекло, чтобы стекающие капля кислоты не капали на стол. Если кислота все же пролита на стол или на пол, её тут же следует засыпать песком, песок собирается и выносится из помещения. Облитые кислотой места тщательно промываются раствором соды.

- Беречь глаза при всех опытах, когда возможно разбрызгивание вещества и пользоваться при этом предохранительными очками.

- При переливании едких жидкостей необходимо надевать резиновые перчатки, длинный прорезиненный фартук и защитные очки;

- Дробление твердых кусков едкого калия и едкого натрия следует производить, завернув их в тряпку или несколько слоев бумаги. При этих работах обязательно надевать очки, резиновые перчатки и головной убор.

- При разведении концентрированной серной кислоты необходимо вливать кислоту в воду, а не наоборот.

- Реакции с едкими веществами (растворение кислот, щелочей), которые могут сопровождаться резким разогреванием, не следует проводить в толстостенных сосудах, а только в фарфоровых чашках или химических стаканах, нельзя также вливать в толстостенные сосуды горячие растворы едких веществ.

- **ЗАПРЕЩАЕТСЯ** сливать едкие жидкости в раковины или выбрасывать их в мусорные ведра без предварительной их нейтрализации.

- Засасывать едкие вещества в пипетку или другие приборы необходимо насосом или резиновой грушей. Жидкость, не дающую едких паров, допускается засасывать ртом только через промежуточную двухгорловую склянку.

## **6.2. Работа с легковоспламеняющимися веществами и горючими жидкостями**

- Необходимо помнить, что легковоспламеняющиеся жидкости (бензин, бензол, спирты, эфиры и т.п.) могут вызвать не только пожар. В определенных концентрациях с воздухом, эти смеси оказываются взрывоопасными.
- В лабораториях не разрешается хранить легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ) в количестве, превышающем суточную потребность в них.
- При работе с ЛВЖ **ЗАПРЕЩАЕТСЯ**: иметь источник открытого огня (курить, зажигать спички и т.п.); пользоваться газовыми горелками и открытыми нагревательными приборами (плитки); производить ремонтные работы инструментом, вызывающим искрение (зубило, молоток).
- **ЗАПРЕЩАЕТСЯ** вести работы с ЛВЖ без работающей вентиляции.
- Нагревание ЛВЖ в стеклянных сосудах допускается только на закрытых нагревательных приборах и только в открытых сосудах, соединенных с атмосферой.
- Нагревать ЛВЖ следует в посуде достаточной вместимости.
- При работе с легколетучими и легковоспламеняющимися органическими веществами, как, например, петролейным эфиром, легкими бензинами, ацетоном и т.д. следует строго следить за тем, чтобы на расстоянии 2...3 м не было открытого огня.

## **6.3. Работа с взрывчатыми веществами**

- Неизвестные вещества исследуются на взрывоопасность от удара, растирания или при нагревании только вдали от главной массы этого вещества и в малом количестве.
- Исследование производится в защитных очках с толстыми стеклами или за защитным экраном из небьющегося стекла.
- Необходимо помнить, что вещества, легко отдающие свой кислород, могут давать взрывы при взаимодействии с восстановителем металлов.
- Перекись водорода может быть опасна, так как легко может выделять кислород, что содействует воспламенению горючих веществ. Шерсть, вата, губка воспламеняется, если будут облиты перекисью водорода, растворенной в эфире (50 % раствор).
- **ВОСПРЕЩАЕТСЯ** работа в общих лабораториях с взрывчатыми смесями и такими веществами, как перекиси, гидроперекиси, высшие нитросоединения, эфиры азотной кислоты и т.п.
- Работа с этими веществами может производиться лишь в научных лабораториях только с разрешения и ведома зав. кафедрой.

## **6.4. Работа с электрооборудованием и электроприборами**

- Работы в лаборатории должны проводиться при наличии исправного электрооборудования. Все неисправности электроприборов, электроарматуры, электросети и прочего электрооборудования должны устраняться только

электромонтером.

- Шкафы, в которых установлены электрощиты, должны быть закрыты.
- **ЗАПРЕЩАЕТСЯ** подключать к клеммам щитов силовой линии, а также в штепсельные розетки осветительной сети приборы, потребляющие ток большего напряжения, чем установлено для данного щита.
- **ЗАПРЕЩАЕТСЯ**: замена перегоревших предохранителей пучками проволоки (“жучками”). Необходимо применять предохранители только калиброванные.
- **ЗАПРЕЩАЕТСЯ** загромождать подступы к электроустройствам (щиты, рубильники), вешать на штепсельные розетки, выключатели, электропровода различные вещи, укреплять провода веревкой или проволокой.
- В случае перерыва в подаче тока все электроприборы, электромоторы и т.п. должны быть немедленно выключены.
- В помещениях, с наличием газов или паров с температурой вспышки не менее 28° (бензол, бензин и т.п.), **ЗАПРЕЩАЕТСЯ** иметь обычные электролампы накаливания, они должны быть смонтированы в арматуре взрывобезопасного исполнения.

### **6.5. Оказание первой помощи при несчастных случаях**

О несчастном случае пострадавший или ближайший свидетель обязан немедленно поставить в известность преподавателя.

Первая помощь пострадавшему должна быть оказана присутствующими студентами или преподавателями, для чего требуется умение и необходимые средства.

В серьезных случаях, одновременно с оказанием первой помощи, вызывается медицинский персонал.

При **отравлении** необходимо:

- а) вынести пострадавшего на свежий воздух;
- б) расстегнуть одежду, стесняющую грудь;
- в) если естественное дыхание ослаблено или прекратилось, немедленно нужно применить искусственное дыхание на месте несчастного случая, для чего обслуживающий персонал должен быть обучен производству искусственного дыхания;
- г) при потере сознания лицо и грудь пострадавшего опрыскивают холодной водой и дают нюхать несколько секунд нашатырный спирт;
- д) по восстановлении дыхания следует пострадавшему дать горячий чай или кофе, если это случилось в холодное время года, тепло его укрыть и предоставить ему полный покой;
- е) при отравлении сероводородом, хлором и др. помимо вышперечисленных средств, следует применять вдыхание кислорода и, если пострадавший в сознании, то необходимо дать ему 15...20 капель эфирвалерьяновой настойки и немедленно вызвать врача;
- ж) во всех случаях отравления, кроме отравлений кислотами и щелоча-

ми, следует у пострадавшего вызвать рвоту, давая ему обильное количество воды.

**При ожогах** наблюдается три степени поражения:

1-я степень - покраснение кожи и небольшое припухание;

2-я степень - образование пузырей на коже;

3-я степень - обугливание и омертвление кожи, а иногда и подкожных тканей.

При ожогах первой степени, если кожа цела и нет опасности заражения, следует прикладывать примочки с содой или смазать места ожога жирным веществом (вазелин, растительное масло и т.п.).

При ожогах второй степени не следует вскрывать образовавшиеся пузыри или прокалывать их, а нужно наложить повязку из стерильного материала.

При ожогах третьей степени повязка не накладывается.

**Применять мази или жиры при ожогах второй и третьей степени не следует.**

Если необходимо обнажить обожженное место, то следует разрезать одежду, не повредив кожу и не сорвав образовавшиеся пузыри.

Если ожоги распространены, то следует окутать пострадавшего влажной простыней.

В каждом помещении, где ведутся работы с едкими веществами, должны быть нейтрализующие вещества:

а) для кислот – 3...5 % сода, аммиак водный;

б) для щелочей – 5 % уксусная кислота, 1 % борная кислота;

в) для брома – сульфит или гипосульфит (20 %-й раствор).

**При поражении электротоком**, прежде всего, необходимо пострадавшего освободить от действия электротока. Для этого:

а) выключают рубильник;

б) если рубильник далеко, перерубают провод топором с деревянной ручкой, став при этом на доску;

в) освобождают пострадавшего от проводки, причем это надо делать в резиновых перчатках, или в резиновых ботах, а при отсутствии последних, встав на сухой деревянный предмет и, обернув руки сухой тряпкой, оттаскивают пострадавшего от проводов;

г) отбрасывают провод от тела пострадавшего при помощи деревянной палки.

Если пострадавший не проявляет признаков жизни, необходимо применять искусственное дыхание (искусственное кровообращение), расстегнув, предварительно стесняющую одежду.

Необходимо следить за тем, чтобы тело пострадавшего не охлаждалось, его надо укрыть теплой одеждой и растереть кожу.

Если есть поблизости кто-нибудь из медицинского персонала, он должен сделать пострадавшему укол камфоры или кофеина.

Когда человек придёт в сознание, его надо напоить горячим чаем или кофе, после этого следует пострадавшего показать врачу, так как даже лёгкое поражение электрическим током может вызвать осложнение.

**При ранении** главная опасность заключается в проникновении в рану гнойничковых микробов, что может привести к заражению, поэтому не дотрагиваться до раны рукавами или различными предметами (платком, одеждой и т.п.); ни в коем случае не промывать рану ни “сырой”, ни кипячёной водой, никакими лекарствами, как бы она ни была грязна. Надо смазать кожу вокруг раны, наложить стерильную повязку и забинтовать. Пострадавшего надо показать врачу.

В случае кровотечения, придать кровотокающей конечности возвышенное положение. При артериальных кровотечениях следует накладывать жгут. Иногда ранения сопровождаются отрывом конечностей или их частей (пальцев), в этих случаях артериальное кровотечение бывает очень сильным. Такого пострадавшего надо уложить, остановить у него кровь и доставить с оторванными, полуоторванными конечностями в медицинский пункт.

В каждой лаборатории необходимо иметь согласованный с врачом набор медицинских препаратов и перевязочных средств, для хранения которых отводят шкафчик – аптечку, устанавливаемый в легко доступном месте.

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сорокин М.Ф. и др. Химия и технология пленкообразующих веществ: Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. / М.Ф. Сорокин, З.А. Кочнова, Л.Г. Шодэ. – М.: Химия, 1989. – 480 с.
2. Охрименко И.С., Верхоланцев В.В. Химия и технология пленкообразующих веществ. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
3. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов: Справочное пособие /Под ред. М.М. Гольберга. – М.: Химия, 1978. – 512 с.
4. Лившиц М.Л. Технический контроль производства лаков и красок: Учебное пособие для техникумов. – М.: Высшая школа, 1980. – 216 с.
5. Суханова Н.А., Степычева Н.В. Химическая технология пленкообразующих веществ: контрольные вопросы и задачи к практическим и лабораторным работам: Учебное пособие/ Иван. гос. хим.-технол. ун-т – Иваново, 1999. – 72 с.



## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1.ПОРЯДОК ПРОХОЖДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА....	3
2.ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОТЧЕТА ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ.....	4
3.ПРАВИЛА ОЦЕНКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ...	5
4.ОПИСАНИЕ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ.....	5
4.1 Природные пленкообразователи. Растительные масла и продукты их переработки .....	5
Работа 4.1.1. Оксидирование растительных масел.....	8
Работа 4.1.2. Полимеризация растительных масел.....	9
Работа 4.1.3. Дегидратация касторового масла.....	11
4.2 Сиккативы.....	15
Работа 4.2.1. Получение плавленных сиккативов.....	17
Работа 4.2.2. Получение осажденных сиккативов.....	18
4.3 Поликонденсационные полимеры.....	19
4.3.1. Синтез полиэфиров и получение лаков на их основе.....	19
Работа 4.3.1.1. Синтез немодифицированных полиэфиров на основе фталевого ангидрида.....	31
Работа 4.3.1.2. Синтез немодифицированного полиэфира на основе адипиновой кислоты.....	32
Работа 4.3.1.3. Синтез «среднего» пентафталевого полиэфира, модифицированного льняным маслом и канифолью.....	32
Работа 4.3.1.4. Синтез «жирного» пентафталевого полиэфира, модифицированного льняным маслом.....	34
Работа 4.3.1.5. Синтез «жирного» пентафталевого полиэфира, модифицированного подсолнечным маслом.....	34
Работа 4.3.1.6. Синтез высыхающего пентафталевого полиэфира, модифицированного касторовым маслом.....	35
Работа 4.3.1.7. Синтез пентафталевого полиэфира с применением параформальдегида.....	37
Работа 4.3.1.8. Синтез пентафталевого полиэфира с применением п-трет-бутилбензойной кислоты.....	37
Работа 4.3.1.9. Синтез пентаглифталевого полиэфира, модифицированного льняным и касторовым маслом.....	38
Работа 4.3.1.10. Синтез азеотропным методом глифталевого полиэфира, модифицированного льняным маслом.....	39
Работа 4.3.1.11. Синтез азеотропным методом пентафталевого полиэфира, модифицированного подсолнечным маслом.....	39
Работа 4.3.1.12. Синтез азеотропным методом пентафталевого полиэфира, модифицированного подсолнечным маслом и канифолью.....	40
Работа 4.3.1.13. Синтез пентаглифталевого полиэфира, модифицированного синтетическими жирными кислотами.....	41
4.3.2. Синтез аминокальдегидных олигомеров.....	43

Работа 4.3.2.1. Синтез мочевино-формальдегидных олигомеров, модифицированных бутиловым спиртом	49
Работа 4.3.2.2. Синтез меламина-формальдегидных олигомеров, модифицированных бутиловым спиртом.....	51
Работа 4.3.2.3. Синтез водорастворимого мочевино-формальдегидного олигомера...	52
Работа 4.3.2.4. Синтез водорастворимого меламина-формальдегидного олигомера.....	53
Работа 4.3.2.5. Синтез меламина-формальдегидного олигомера методом сплавления.....	54
Синтез фенол-формальдегидных олигомеров.....	57
Работа 4.3.3.1. Синтез фенол-формальдегидных олигомеров новолачного типа	57
Работа 4.3.3.2. Синтез крезоло-формальдегидных олигомеров новолачного типа.....	58
Работа 4.3.3.3. Синтез фенол-формальдегидных олигомеров резольного типа.....	58
Работа 4.3.3.4. Синтез крезоло-формальдегидных олигомеров резольного типа.....	59
Работа 4.3.3.5. Синтез максимально бутанолизированного феноло-формальдегидного олигомера.....	59
Работа 4.3.3.6. Синтез п-трет-бутилфеноло-формальдегидного олигомера.....	61
4.3.4 Синтез эпоксидных олигомеров и полимеров.....	63
Работа 4.3.4.1. Синтез диглицидилового эфира дифенилолпропана	70
Работа 4.3.4.2. Синтез диглицидилового эфира метакриловой кислоты.	73
Работа 4.3.4.3. Синтез эпоксидного олигомера из дифенилолпропа и эпихлоргидрина .....	74
4.4 Полимеризационные полимера и их применение в лаках .....	76
Работа 4.4.1. Синтез поливинилбутираля методом блочной полимеризации	
Работа 4.4.2. Синтез поливинилбутираля методом полимеризации в растворе.....	81
Работа 4.4.3. Синтез поливинилацетата методом полимеризации в растворе.....	82
Вопросы к коллоквиуму	83
<b>5. МЕТОДЫ АНАЛИЗА</b>	
5.1. Анализ физико-химических свойств.....	84
5.1.1. Определение цвета по йодометрической шкале.....	84
5.1.2. Определение температуры размягчения.....	84
5.1.3. Определение температуры плавления «на плите».....	84
5.1.4. Определение условной вязкости по вискозиметру ВЗ-246.....	84
5.1.5. Определение содержания нелетучих веществ (сухого остатка)	85
5.1.6. Определение твердости покрытий.....	85
5.1.7. Определение степени высыхания (отверждения) покрытий.....	86
5.2. Аналитические методы .....	86

5.2.1. Определение кислотного числа.....	86
5.2.2. Определение гидроксильного числа.....	87
5.2.3. Определение йодного числа.....	88
5.2.4. Определение эпоксидного числа.....	89
5.2.5. Определение свободного малеинового ангидрида.....	89
5.2.6. Определение свободного формальдегида.....	90
5.2.7. Определение свободного фенола.....	90
5.2.8. Определение содержания активного кислорода.....	91
6. ОБЩИЕ ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ.	.
6.1. Работа с едкими веществами.....	91
6.2. Работа с легковоспламеняющимися веществами и горючими газами	92
6.3. Работа с взрывчатыми веществами.....	93
6.4. Работа с электрооборудованием и электроприборами.....	93
6.5. Оказание первой помощи при несчастных случаях	94
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	96
СОДЕРЖАНИЕ.....	97

Акаева Татьяна Карповна  
Козлов Владимир Александрович

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ  
ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ  
Лабораторный практикум

*Редактор*

Подписано в печать . Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.

Усл. печ. л. . Уч.-изд. л. Тираж 100 экз. Заказ

ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет  
Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов  
ГОУ ВПО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.