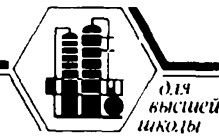




для
высшей
школы

*М.Ф.Сорокин, З.А.Кочнова,
Л.Г.Шодэ*

**ХИМИЯ
И ТЕХНОЛОГИЯ
ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ
ВЕЩЕСТВ**



*М.Ф. Сорокин, З.А. Кочнова,
Л.Г. Шодэ*

Химия и технология пленкообразующих веществ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

*Допущено Госкомитетом по народному образованию СССР
в качестве учебника для студентов вузов, обучающихся
по специальности «Химическая технология
высокомолекулярных соединений»*



**МОСКВА
«ХИМИЯ»
1989**

ББК 6П7.7

С65

УДК 678.5/.7:667.612.6(075.8)

Рецензент докт. хим. наук, проф. М. М. Могилевич,
Ярославский Политехнический институт

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., ISBN 5—7245—0242—9

Второе издание учебника (1-е изд. — 1981 г.) переработано в соответствии с новой программой курса «Химия и технология пленкообразующих веществ». Приведены сведения о пленкообразующих веществах и системах. Подробно рассмотрены механизмы химических реакций, протекающих при синтезе отдельных видов полимеров и олигомеров. Описаны технологические процессы производства, свойства и области применения различных пленкообразующих веществ. Рассмотрены основные тенденции в развитии лакокрасочных материалов и технологии их производства.

Для студентов химико-технологических вузов, специализирующихся по технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий.

Табл. 35. Ил. 122. Библиогр.: 90 назв.

2804090000—110
С 050(01)—89 — 110—89

ISBN 5—7245—0242—9

© Издательство «Химия», 1989

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	8
Введение	9
Глава 1. Основные принципы синтеза пленкообразующих веществ и пленкообразующие системы	13
1.1. Общие сведения о пленкообразующих веществах	13
1.2. Классификация полимеров и реакций их синтеза	18
1.3. Реакции поликонденсации и полиприсоединения	20
1.3.1. Основные типы реакций поликонденсации	20
1.3.2. Катализ реакций поликонденсации	25
1.3.3. Кинетика поликонденсации. Равновесие в реакциях поликонденсации	27
1.3.4. Молекулярно-массовое распределение при поликонденсации	28
1.3.5. Трехмерная поликонденсация	33
1.3.6. Реакции полиприсоединения	35
1.3.7. Технологические способы проведения поликонденсации и полиприсоединения	36
1.4. Реакции полимеризации	41
1.4.1. Общие положения. Термодинамика полимеризации	41
1.4.2. Радикальная полимеризация	45
1.4.3. Радикальная сополимеризация	53
1.4.4. Ионная полимеризация	57
1.4.4.1. Катионная полимеризация	58
1.4.4.2. Анионная полимеризация	61
1.4.4.3. Ионно-координационная полимеризация	64
1.4.5. Технологические способы проведения реакции полимеризации	67
1.5. Химические превращения полимеров	73
1.6. Основные типы пленкообразующих систем	76
1.6.1. Растворы пленкообразующих в органических растворителях	77
1.6.2. Полимерные органодисперсии	84
1.6.3. Водные дисперсии полимеров	88
1.6.4. 100%-ные пленкообразующие системы	92
1.6.4.1. Порошковые пленкообразующие системы	92
1.6.4.2. Системы без растворителей	94
1.6.4.3. Активные мономеры, образующие полимер на подложке	95
1.7. Процессы формирования пленок (покрытий) из пленкообразующих систем	95
1.7.1. Пленкообразующие системы на основе полимеров	95

1.7.2. Пленкообразующие системы на основе реакционно-способных олигомеров. Формирование сетчатых структур	97
Глава 2. Полиэфиры, полиамиды, полиимиды	109
2.1. Механизм реакций карбоновых кислот и их производных с нуклеофильными агентами	110
2.2. Сложные полиэфиры (олигоэфиры)	114
2.2.1. Основные закономерности процесса поликонденсации при синтезе олигоэфиров	116
2.2.2. Немодифицированные олигоэфиры	122
2.2.2.1. Олигоэфиры для полиуретанов	122
2.2.2.2. Олигоэфиры для материалов с высоким содержанием основного вещества	124
2.2.2.3. Олигоэфиры на основе терефталевой кислоты	125
2.2.3. Ненасыщенные олигоэфиры	128
2.2.3.1. Олигоэфирмаленнаты	128
2.2.3.2. Олигоэфиракрилаты	137
2.2.3.3. Ненасыщенные олигоэфиры, отверждаемые УФ- и радиационным облучением	138
2.2.4. Модифицированные олигоэфиры (алкиды)	140
2.2.4.1. Химические основы синтеза алкидов	146
2.2.4.2. Структура и свойства алкидных олигомеров	154
2.2.4.3. Процессы пленкообразования лакокрасочных материалов на основе алкидных олигомеров	163
2.2.4.4. Технологические процессы получения алкидных олигомеров	164
2.2.4.5. Свойства и применение алкидных лакокрасочных материалов	168
2.2.5. Алкиднотирольные и алкидноакриловые сополимеры	169
2.3. Полиамиды	171
2.4. Полиимиды	178
Глава 3. Феноло-, карбамидо- и меламиноформальдегидные олигомеры	181
3.1. Фенолоформальдегидные олигомеры	184
3.1.1. Основное исходное сырье	185
3.1.2. Основные закономерности синтеза фенолоформальдегидных олигомеров	187
3.1.3. Основные типы фенолоформальдегидных олигомеров	200
3.1.4. Немодифицированные фенолоформальдегидные олигомеры	201
3.1.4.1. Спирторастворимые фенолоформальдегидные олигомеры	201
3.1.4.2. Маслорастворимые фенолоформальдегидные олигомеры	207
3.1.5. Модифицированные фенолоформальдегидные олигомеры	210

3.1.5.1.	Фенолоформальдегидные олигомеры, этерифицированные спиртами	211
3.1.5.2.	Продукты взаимодействия фенолоформальдегидных олигомеров с канифолью (фенольноканифольные аддукты)	213
3.1.5.3.	Фенолоформальдегидные олигомеры, модифицированные маслами	214
3.1.5.4.	Технологические процессы производства модифицированных фенолоформальдегидных олигомеров	215
3.1.6.	Водорастворимые и водоразбавляемые фенолоформальдегидные олигомеры	218
3.2.	Карбамидо- и меламинаформальдегидные олигомеры	221
3.2.1.	Исходное сырье и основные виды олигомеров	221
3.2.2.	Основные закономерности синтеза карбамидоформальдегидных олигомеров	222
3.2.3.	Основные закономерности синтеза меламинаформальдегидных олигомеров	230
3.2.4.	Технология процессов получения карбамидо-меламиноформальдегидных олигомеров	238
3.2.5.	Лакокрасочные материалы на основе карбамидо- и меламинаформальдегидных олигомеров	243
Глава 4.	Кремнийорганические полимеры	248
4.1.	Общие сведения о полиорганосилоксанах и их свойствах	248
4.2.	Исходное сырье и химические основы синтеза полиорганосилоксанов	250
4.3.	Технологические процессы получения полиорганосилоксановых пленкообразующих и кремнийорганических лаков на их основе	257
4.4.	Модификация полиорганосилоксанов	261
4.5.	Кремнийорганические лакокрасочные материалы и процессы их отверждения	262
Глава 5.	Эпоксидные олигомеры	264
5.1.	Строение и химические реакции эпоксидной (α -оксидной) группы	265
5.2.	Эпоксидные пленкообразующие и методы их получения	267
5.2.1.	Получение эпоксидных пленкообразующих на основе протонодонорных соединений	267
5.2.1.1.	Диановые эпоксидные олигомеры	269
5.2.1.2.	Эпоксидированные новолачные олигомеры (полиэпоксиды)	279
5.2.1.3.	Алифатические эпоксидные олигомеры	281
5.2.2.	Получение эпоксидных пленкообразующих эпоксидированием непредельных соединений	284
5.2.2.1.	Циклоалифатические эпоксидные соединения	286
5.2.3.	Получение эпоксидных пленкообразующих полимеризацией и сополимеризацией непредельных мономеров, содержащих эпоксидную группу	288

5.2.4. Этерифицированные диановые эпоксидные олигомеры	289
5.3. Процессы отверждения эпоксидных пленкообразующих	296
5.3.1. Сшивающие отвердители	296
5.3.1.1. Отвердители аминного типа	296
5.3.1.2. Кислотные отвердители	301
5.3.1.3. Изоцианатные отвердители	304
5.3.1.4. Феноло-, карбамидо- и меламиноформальдегидные олигомеры	305
5.3.2. Отвердители каталитического действия	307
5.4. Эпоксидные лакокрасочные материалы	311
Глава 6. Полиуретаны	315
6.1. Строение и химические реакции изоцианатной группы	316
6.2. Сырье и полупродукты для полиуретановых лакокрасочных материалов	323
6.3. Полиуретановые лакокрасочные материалы	326
6.3.1. Двухупаковочные лакокрасочные материалы на основе полиизоцианатов и диололов	326
6.3.2. Полиуретановые лакокрасочные материалы, отверждаемые влагой воздуха	329
6.3.3. Одноупаковочные лакокрасочные материалы на основе блокированных изоцианатов	331
6.3.4. Уралкиды, уретановые масла и уретанакрилаты	332
6.4. Технология получения полиуретановых лакокрасочных материалов и полупродуктов	336
Глава 7. Пленкообразующие, получаемые по реакциям полимеризации и полимераналогичных превращений	341
7.1. Полимеры на основе непредельных углеводородов	342
7.1.1. Полиэтилен	342
7.1.2. Полипропилен	346
7.1.3. Жидкие углеводородные каучуки	348
7.2. Галогенсодержащие полимеры	352
7.2.1. Галогенсодержащие полимеры, получаемые радикальной полимеризацией и сополимеризацией	352
7.2.1.1. Полимеры и сополимеры винилхлорида	352
7.2.1.2. Политетрафторэтилен	357
7.2.1.3. Политрифторхлорэтилен	359
7.2.2. Галогенсодержащие полимеры, получаемые химической модификацией	360
7.2.2.1. Хлорированный поливинилхлорид (перхлорвинил)	361
7.2.2.2. Хлорированный полиэтилен	363
7.2.2.3. Сульфохлорированный полиэтилен	365
7.2.2.4. Хлоркаучук	366

7.2.3. Полимеры на основе акриловой и метакриловой кислот и их производных	368
7.2.4. Поливинилацетат и продукты его полимераналогичных превращений	376
7.2.4.1. Поливинилацетат	376
7.2.4.2. Продукты полимераналогичных превращений поливинилацетата	379
7.2.5. Инден-кумароновые олигомеры	385
7.2.6. Нефтеполимерные смолы	389
Глава 8. Природные соединения и продукты их переработки	391
8.1. Растительные масла и продукты их переработки	392
8.1.1. Масла и их классификация	392
8.1.2. Очистка масел	396
8.1.3. Химические свойства триглицеридов	398
8.1.4. Переработка растительных масел	401
8.1.4.1. Химические основы процессов переработки растительных масел	401
8.1.4.2. Пленкообразование растительных масел	407
8.1.4.3. Продукты переработки растительных масел и их использование в лакокрасочных материалах	413
8.1.5. Сиккативы	423
8.2. Природные смолы	426
8.2.1. Канифоль и продукты ее переработки	426
8.2.2. Другие природные смолы	430
8.3. Битумы	432
8.4. Эфиры целлюлозы	436
8.4.1. Физические и химические свойства целлюлозы	436
8.4.2. Химические основы получения эфиров целлюлозы	437
8.4.2.1. Сложные эфиры целлюлозы	437
8.4.2.2. Простые эфиры целлюлозы	442
8.4.3. Технологические процессы получения эфиров целлюлозы	444
8.4.4. Лакокрасочные материалы на основе эфиров целлюлозы	446
Глава 9. Охрана окружающей среды при производстве пленкообразующих веществ	448
9.1. Характеристика сточных вод и газовых выбросов, образующихся при производстве пленкообразующих веществ	449
9.2. Основные принципы обезвреживания сточных вод и газовых выбросов	452
9.3. Схемы очистки сточных вод и газовых выбросов при производстве пленкообразующих веществ	457
Заключение	462
Рекомендательный библиографический список	467

Эта книга — второе переработанное и дополненное издание одноименной книги тех же авторов, вышедшей в 1981 г. Так же как и в первом издании, многочисленным и разнообразным технологическим процессам получения полимеров и пленкообразующих композиций на их основе предпосланы обобщающие сведения о механизме и кинетике соответствующих реакций. Химия высокомолекулярных соединений излагается с позиций органической и физической химии, что, как показал опыт, способствует углублению знаний студентов и развивает у них творческий подход к работе инженера-технолога, необходимый в условиях научно-технического прогресса.

Описанию химии и технологии отдельных видов пленкообразующих веществ в книге предшествует изложение основных сведений о химии высокомолекулярных соединений, их структуре, свойствах и методах получения. Наряду с теоретическими положениями химии высокомолекулярных соединений в гл. 1 приводятся также некоторые практические сведения о пленкообразующих веществах и пленкообразующих системах, путях их получения и использования. Эти сведения представлены лишь в объеме, необходимом для лучшего усвоения основного материала книги, изложенного в последующих главах.

В предлагаемом учебнике широко использованы положения, развитые Г. Штаудингером, В. Карозерсом, Г. Марком, П. Флори, В. А. Каргиным, которые сыграли важную роль в развитии современных представлений о высокомолекулярных соединениях, а также основоположниками отечественной науки о пленкообразующих веществах — А. Я. Дринбергом и В. С. Киселевым.

Для облегчения усвоения материала приводятся аппаратурно-технологические схемы. Авторы намеренно несколько отошли от принятых в ГОСТ формализованных изображений отдельных аппаратов, руководствуясь принципом большей наглядности, столь необходимой при первом ознакомлении с технологическими процессами получения пленкообразующих веществ.

Авторы надеются, что их книга окажется полезной инженерам и научным работникам, занимающимся получением и применением лакокрасочных материалов. Она, возможно, не лишена недостатков, и авторы с благодарностью примут все критические замечания и пожелания.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность профессору М. М. Могилевичу за ценные критические замечания и полезные советы, высказанные при просмотре рукописи, которые были учтены при подготовке ее к изданию.

ВВЕДЕНИЕ

После Великой Октябрьской социалистической революции в нашей стране стали по существу заново создаваться такие важнейшие отрасли тяжелой промышленности, как машино- и станкостроение, химическая промышленность, энергетика и другие отрасли промышленности. Быстрыми темпами развивалась строительная индустрия. Все это обусловило, в свою очередь, необходимость создания лакокрасочной промышленности, без продукции которой не может обойтись ни одна отрасль народного хозяйства.

В дореволюционной России лаки и краски производились лишь на нескольких небольших заводах и мастерских кустарного типа. В основном выпускались масляные краски и эмали, при получении которых использовались главным образом растительные масла (в том числе пищевые) и природные смолы.

За годы советской власти лакокрасочная промышленность прошла большой путь развития. При этом для отечественной лакокрасочной промышленности характерно не только увеличение валового выпуска, но и существенное изменение структуры ассортимента лакокрасочной продукции: значительное увеличение доли синтетических пленкообразующих, а также появление новых типов лакокрасочных материалов (воднодисперсионные, порошковые краски и т. д.).

Использование синтетических пленкообразующих позволило значительно расширить сырьевую базу лакокрасочной промышленности, а также создать новые, более совершенные лакокрасочные материалы, которые принципиально невозможно получить на основе только природных продуктов. Использование синтетических пленкообразующих позволило, в частности, решить проблему получения долговечных атмосферо-, термо- и химически стойких покрытий с высокими декоративными свойствами, отвечающими возросшим требованиям современной техники. К их числу в первую очередь следует отнести материалы на основе полиэфиров, эпоксидных олигомеров, олигоуретанов, олигоорганосилоксанов, политетрафторэтилена и некоторых других.

Многоассортиментная лакокрасочная продукция выпускается на крупных, оснащенных современным оборудованием предприятиях, которые построены заново либо реконструированы.

В настоящее время лакокрасочная отечественная промышленность продолжает развиваться высокими темпами. Определена программа ее развития, согласно которой предполагается увеличение общего объема производства лакокрасочной продукции, совершенствование ее ассортимента, дальнейшее улучшение качества и повышение долговечности лакокрасочных материалов, уменьшение доли некоторых видов сырья, и прежде

всего растительных масел, сокращение применения дорогостоящих и токсичных органических растворителей.

Предусматривается дальнейшее увеличение производства лакокрасочных материалов на основе синтетических пленкообразующих поликонденсационного типа (например, эпоксидных, фенолоформальдегидных и др.), а также дешевых и многотоннажных полимеризационных пленкообразующих. Это позволит свести к минимуму потребление растительных масел, в том числе пищевых, в лакокрасочной промышленности.

Сокращение использования дорогостоящих и токсичных органических растворителей, особенно актуальное с точки зрения охраны окружающей среды, происходит за счет увеличения доли выпуска водоразбавляемых, водоэмульсионных и порошковых материалов.

Общие сведения о лакокрасочных материалах и их классификация

Основным назначением лаков и красок является защита материалов (металлов — от коррозии, древесины — от гниения) и придание изделиям декоративного вида.

Кроме того, они могут выполнять и ряд других специфических функций, определяемых областью применения материала, в частности придание изделиям электроизоляционных, светочувствительных характеристик, стойкости к воздействию микроорганизмов, термостойкости и т. д. Ежегодно в мире на защиту металлов от коррозии расходуется свыше 80% лакокрасочных материалов.

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

Основой любого лакокрасочного материала является *пленкообразующее вещество*, которое после нанесения на поверхность в результате протекания химических или физических процессов образует сплошную пленку с хорошей адгезией к поверхности, способную выполнять защитные, декоративные и иные функции. Обычно в качестве таких веществ в лакокрасочной промышленности используют синтетические или природные высокомолекулярные соединения.

Для получения лакокрасочных материалов пленкообразующие вещества переводят в форму, удобную для нанесения на поверхность, т. е. в *пленкообразующую систему*. Такие системы чаще всего представляют собой растворы или дисперсии пленкообразующих веществ в органических жидкостях или воде. Известны также пленкообразующие системы, состоящие только из пленкообразующих веществ (так называемые 100%-ные пленкообразующие системы), к которым относятся, например, пленкообразующие системы на основе мономеров или порошковые материалы (аэродисперсии).

В состав лакокрасочных материалов могут также входить пигменты, наполнители, а также специальные добавки.

Пигменты представляют собой окрашенные в разные цвета высокодисперсные вещества, нерастворимые в воде, растворителях и пленкообразующих. Пигменты придают покрытию цвет, непрозрачность (укрывистость), повышают его прочностные и эксплуатационные характеристики. Для приготовления лакокрасочных материалов используют главным образом неорганические пигменты, представляющие собой природные или искусственно получаемые оксиды (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 и др.) или соли металлов (хромат цинка, сульфид кадмия и др.), металлические порошки (алюминиевая пудра, цинковая пыль), технический углерод (сажа). Применяют также органические пигменты (например, голубой и зеленый фталоцианиновый, пигмент алый и др.), придающие покрытию красивую яркую окраску.

Наполнители — высокодисперсные неорганические вещества, нерастворимые пленкообразующих, воде и растворителях. В отличие от пигментов наполнители не придают покрытию непрозрачности. В качестве наполнителей используют природные (например, мел, слюда, тальк, каолин) и синтетические (оксид алюминия, сульфат бария) продукты. Наполнители вводят главным образом для улучшения таких характеристик лакокрасочных материалов, как вязкость, розлив и т. д., а также для повышения прочности, влаго-, свето-, термостойкости и других эксплуатационных свойств покрытий. Наполнители значительно дешевле большинства пигментов, поэтому их часто добавляют для экономии последних и снижения стоимости лакокрасочного материала.

Специальные добавки классифицируют по их целевому назначению. Так, различают добавки, повышающие эластичность покрытий (*пластификаторы*), их термо- и светостабильность (*термо- и светостабилизаторы*), стойкость к старению (*антиоксиданты*), огнестойкость (*антипирены*). Добавки используют также для улучшения технологических свойств лакокрасочных материалов при их нанесении (добавки, улучшающие розлив, тиксотропные добавки и др.).

Лакокрасочные материалы в зависимости от состава и назначения подразделяют на лаки, эмали, краски, грунтовки и шпатлевки.

Лаками называют растворы пленкообразующих веществ в органических растворителях, не содержащие пигментов и наполнителей. Они служат для получения прозрачных покрытий.

Эмали, краски, грунтовки и шпатлевки представляют собой пигментированные (наполненные) лакокрасочные материалы.

Эмали представляют собой суспензии пигментов (или смеси пигментов с наполнителями) в лаках. Их применяют для получения наружных слоев покрытий (по слою грунтовки или шпат-

левки). Они должны придавать покрытию требуемый цвет, укрывистость и стойкость к внешним воздействиям. К этому типу лакокрасочных материалов обычно не относят материалы, где в качестве пленкообразующих веществ используют растительные масла или продукты их переработки.

Краски. По мере развития лакокрасочной промышленности этот термин претерпел существенные изменения. Раньше красками называли только суспензии пигментов в пленкообразующих веществах типа растительных масел и олиф (*масляные краски*). В настоящее время этот термин используется также применительно к пигментированным лакокрасочным материалам на основе водных дисперсий полимеров (*воднодисперсионные краски*) и аэродисперсий (*порошковые краски*).

Грунтовки (грунты) — пигментированные лакокрасочные материалы, образующие нижние (первые по отношению к подложке) слои лакокрасочного покрытия. В связи с этим грунтовки должны иметь хорошую адгезию (прилипаемость) как к окрашиваемой поверхности, так и к верхнему слою покрытия. Кроме того, они должны обладать высокими антикоррозионными показателями.

Шпатлевки представляют собой высоконаполненные лакокрасочные материалы, предназначенные для выравнивания (шпатлевания) окрашиваемой поверхности. Шпатлевки отличаются высоким содержанием наполнителей и пигментов по отношению к пленкообразующему (от 5 1 до 12 1). В качестве наполнителей в шпатлевках используют мел, тальк, каолин, барит и др., в качестве пигментов — цинковые белила, литопон, а также дешевые природные цветные пигменты — охру, мумию и др.

Все лакокрасочные материалы принято делить на группы в зависимости от типа пленкообразующего вещества, входящего в их состав. Так, например, различают: глифталевые лакокрасочные материалы (условное буквенное обозначение ГФ), пентафталевые (ПФ), эпоксидные (ЭП), полиуретановые (УР), полиакриловые (АК), нитратцеллюлозные (НЦ), кремнийорганические (КО) и др.

Внутри каждой группы лакокрасочные материалы в свою очередь подразделяются по признаку преимущественного назначения: атмосферостойкие, водостойкие, специальные, хемо- и термостойкие, электроизоляционные и др. Каждой подгруппе присваивается свое цифровое условное обозначение. Так, например, атмосферостойкие обозначаются цифрой 1, хемостойкие — 7; термостойкие — 8 и т. д.

Промышленное наименование (марка) лакокрасочного материала образуется из буквенных обозначений группы и нескольких цифр, первая из которых указывает на назначение материала, а остальные составляют порядковый номер материала при регистрации.

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ СИНТЕЗА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ СИСТЕМЫ

1.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВАХ

В качестве пленкообразующих веществ в основном широко применяются высокомолекулярные соединения. Молекулы высокомолекулярных соединений состоят из многократно повторяющихся структурных единиц (звеньев), соединенных между собой ковалентными связями.

Количество повторяющихся (мономерных, элементарных) звеньев x в макромолекуле может быть велико, поэтому вещества, состоящие из макромолекул, называют *полимерами* (по гречески *полус* — много, *мерос* — доля). Если для реакции взяты два (или более) разных мономера, то полученный продукт будет содержать повторяющиеся звенья различных типов и называется сополимером (совместным полимером).

Поскольку молекулярная масса полимера M составляется из суммы молекулярных масс m всех звеньев, входящих в молекулу полимера, можно записать, что $M = mx$. Величина x называется *степенью полимеризации*. В том случае, когда x имеет сравнительно небольшую величину, продукты полимеризации называют *олигомерами* (по гречески *олигос* — немного). Между ними и полимерами нельзя провести границу, но верхним пределом для олигомеров можно считать такую их молекулярную массу, при которой начинают проявляться свойства, присущие только полимерам, например высокоэластическая деформация.

В науке о полимерах рекомендуется применять два основных термина — молярная масса и относительная молекулярная масса (молекулярный вес). Молярная масса M — это масса вещества, деленная на его количество в молях (кг/моль, г/моль). Молекулярный вес (относительная молекулярная масса M_r) — отношение средней массы вещества к $1/12$ массы ядра атома углерода ^{12}C . Применительно к полимерам молярную массу целесообразно выражать в г/моль, поскольку при этом ее численное значение и значение относительной молекулярной массы вещества совпадают, что дает возможность использовать единый символ M .

Относительная молекулярная масса является безразмерной величиной. В процессе синтеза полимера происходит последовательное присоединение мономеров к растущей полимерной цепи. Кроме того, во многих случаях возможно протекание реакций активной полимерной цепи не только с мономером, но и с образовавшимися в реакционной системе олигомерами и полимера-

ми. Такие реакции являются вероятностными, поэтому образующиеся макромолекулы различаются длиной цепей. Следовательно, \bar{x} является усредненной величиной, характеризующей смесь макромолекул различных размеров (полимергомологов). Молекулярная масса полимера также является усредненной величиной молекулярных масс всех полимергомологов, т. е. *средней молекулярной массой* (весом).

Таким образом, даже химически чистый полимер (например, полиэтилен) не является индивидуальным химическим веществом в общепринятом смысле, а представляет собой смесь полимергомологов с различной степенью полимеризации.

Поскольку полимергомологи различаются по размерам (по молекулярным массам), полимеры можно характеризовать *степенью полидисперсности*. Менее распространено понятие о *степени полимолекулярности* полимеров, хотя термин *полимолекулярность* более правилен, так как в этом случае свойства полимеров рассматриваются на молекулярном уровне. Степень полидисперсности можно охарактеризовать количественно.

Поскольку молекулярная масса полимера является усредненной величиной, ее численное значение зависит от способа усреднения.

Если принимать статистическую массу молекул каждого размера равной их мольной доле $N_i/\Sigma N_i$, то в результате усреднения будет получена *среднечисловая* (среднечисленная) молекулярная масса M_n :

$$M_n = M_1 \frac{N_1}{\Sigma N_i} + M_2 \frac{N_2}{\Sigma N_i} + \dots + M_i \frac{N_i}{\Sigma N_i} = \frac{\Sigma N_i M_i}{\Sigma N_i} \quad (1.1)$$

где N_1, N_2, \dots, N_i — число молекул с молекулярными массами соответственно M_1, M_2, \dots, M_i .

Следовательно, величина M_n равна отношению массы полимера к общему числу молекул, входящих в его состав.

В том случае, когда статистическую массу каждого вида молекул принимают равной массовой доле молекул данного размера, получают *среднемассовую* молекулярную массу M_w :

$$M_w = M_1 \frac{N_1 M_1}{\Sigma N_i M_i} + M_2 \frac{N_2 M_2}{\Sigma N_i M_i} + \dots + M_i \frac{N_i M_i}{\Sigma N_i M_i} = \frac{\Sigma N_i M_i^2}{\Sigma N_i M_i} \quad (1.2)$$

Для определения среднечисловой молекулярной массы M_n применяют методы, пользуясь которыми, можно измерить коллигативные (зависящие от числа частиц) свойства растворов: осмометрию, эбуллиоскопию, криоскопию, изотермическую перегонку, измерение тепловых эффектов конденсации, количественное определение концевых групп. Величины среднемассовой молекулярной массы M_w определяют методами светорассеяния и приближения к седиментационному равновесию (ультрацентрифугальный метод).

Молекулярную массу M можно определить и косвенным методом, например вискозиметрическим. В этом случае измеряется характеристическая вязкость раствора полимера, связанная с молекулярной массой определенным соотношением. Получаемая при этом средневязкостная молекулярная масса M_v составляет

$$M_v = [\Sigma N_i M_i^{a+1} / (\Sigma N_i M_i)]^{1/a}, \quad (1.3)$$

где a — экспериментально определяемая константа (только для данной си-

стемы полимер — растворитель и при определенной температуре), находящаяся в пределах $1 > a > 0,5$. При $a=1$ справедливо равенство $M_w = M_z$.

Величина M_z обычно ближе к M_w , чем к M_n . Чем больше разница между значениями M_w и M_n , тем больше *полидисперсность* (неоднородность полимергомологического состава) полимера. Поэтому отношение M_w/M_n можно условно принять за меру полидисперсности полимера: чем оно ближе к единице, тем однороднее полимер по молекулярным массам.

Одним из методов практической оценки значения полидисперсности полимера является использование фактора неоднородности $V = (M_w/M_n) - 1$. Обычно для любого полимера $M_w > M_n$, и только в предельном теоретическом случае, при монодисперсности, т. е. при одинаковой молекулярной массе всех макромолекул, $M_w = M_n$, и тогда $V = 0$.

Для подробной характеристики полимера нужно изучить распределение макромолекул по молекулярным массам. Это распределение характеризуется кривыми *молекулярно-массового распределения* ММР, которым соответствуют функции молекулярно-массового распределения. Для экспериментального построения кривых распределения образец полимера делят на фракции, представляющие собой смесь полимергомологов с относительно близкой степенью полимеризации, и определяют их молекулярные массы. Получаемые значения молекулярных масс являются дискретными. Однако экспериментальные кривые описывают непрерывными, а не дискретными функциями. Это допущение основано на вероятностном характере реакций синтеза полимеров, при котором макромолекулы могут характеризоваться любыми значениями молекулярных масс, но только в определенном интервале этих значений. Поэтому для полимеров (но не для олигомеров) этой дискретностью пренебрегают и считают распределение непрерывным от 0 до ∞ (хотя молекул с нулевой и бесконечно большой молекулярными массами не существует). Характер кривых ММР в значительной степени зависит от механизма реакций синтеза полимеров, что дает возможность по форме экспериментальных кривых ММР детально анализировать эти механизмы.

Как известно, соотношение между возможными значениями случайной величины (например, молекулярной массы полимера M) и соответствующими им вероятностями называется *законом распределения случайной величины*, по которому ее значения являются аргументом, а вероятности — функцией. Интегральная функция распределения $Q(M)$ определяет вероятность того, что случайная величина примет значения, не превышающие определенной величины, а дифференциальная $q(M)$ — является плотностью распределения вероятностей. Обе эти функции находятся в следующем соотношении:

$$q(M) = \frac{dQ(M)}{dM} \quad Q(M) = \int_0^M q(M) dM. \quad (1.4)$$

Дифференциальная и интегральная функции могут выражать как числовое $[q_n(M)$ и $Q_n(M)]$, так и массовое $[q_w(M)$ и $Q_w(M)]$ молекулярно-массовое распределения.

Если dn является относительным числом или долей (тогда $\int dn = 1$) макромолекул с молекулярными массами, лежащими в узком диапазоне от M до $(M+dM)$, то непрерывная дифференциальная *числовая функция* ММР будет равна:

$$q_n(M) = dn/dM = dN_M / (N_0 dM), \quad (1.5)$$

где N_M — число макромолекул с молекулярной массой M ; N_0 — общее число макромолекул в образце полимера.

Принимая во внимание, что массовая доля фракции макромолекул, приходящаяся на тот же интервал dM , равна отношению массы этой фракции к общей массе образца полимера, непрерывную дифференциальную *массо-*

вую функцию ММР можно записать:

$$q_w(M) = Mq_n(M)/M_n = (Mdn_M)/(N_0M_n dM) = dm_M/(m_0 dM). \quad (1.6)$$

В этом уравнении m_M и m_0 — массы соответственно макромолекул с молекулярной массой M и образца полимера.

Интегральные функции $S_n(M)$ и $Q_w(M)$ вычисляются, интегрируя дифференциальные функции. При качественном сравнении ММР разных полимеров интегральные функции мало показательны. Функцию ММР полимеров можно, как и другие функции распределения, характеризовать набором моментов распределения $\nu_k(M)$, которые определяются набором интегралов вида

$$\nu_k = \int_0^{\infty} M^k f(M) dM, \quad (1.7)$$

где ν_k — начальный момент порядка k ($k=0, 1, 2, 3, \dots$).

Как известно, нулевой начальный момент характеризует площадь, ограниченную кривой распределения и осью абсцисс, и может быть рассчитан по уравнению

$$\nu_0 = \int_0^{\infty} f(M) dM = 1. \quad (1.8)$$

Моменты дифференциальной числовой функции распределения $q_n(M)$ могут быть вычислены по уравнению

$$\nu_k = \int_0^{\infty} M^k q_n(M) dM. \quad (1.9)$$

Отношение любого момента этой функции к ее предыдущему моменту является средней молекулярной массой полимера. Тогда

$$M_1 = \nu_1/\nu_0 = M_n; \quad M_2 = \nu_2/\nu_1 = M_w.$$

Количественные значения этих моментов можно найти экспериментально, определяя молекулярные массы различными методами.

При использовании дифференциальной массовой функции распределения $q_w(M)$ для набора моментов

$$\nu_k = \int_0^{\infty} M^k q_w(M) dM. \quad (1.10)$$

Из уравнения (1.10) можно получить:

$$M'_1 = \nu_1/\nu_0 = M_w.$$

Построение кривых ММР производят по экспериментально найденному фракционному составу. Графическое построение кривых может быть различным.

1. Кривая интегрального молекулярно-массового распределения (ММР) показывает зависимость кумулятивной (накопленной) массовой доли от молекулярной массы (рис. 1.1). Кумулятивная доля, имеющая, например, молекулярную массу, равную M_1 , является массовой долей всех полимеромологов с молекулярной массой, меньшей или равной M_1 . Функция, выражающая эту зависимость, называется функцией интегрального распределения.

2. Кривые дифференциального молекулярно-массового (или числового) распределения, приведенные на рис. 1.2, условно совмещены, хотя практиче-

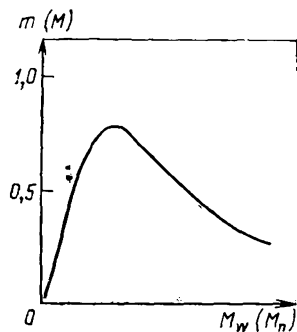
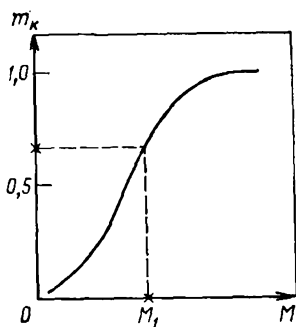


Рис. 1.1. Интегральная кривая ММР (m_k — кумулятивная массовая доля)

Рис. 1.2. Кривые дифференциального молекулярно-массового (молекулярно-числового) распределения.

Кривые условно совмещены; m — массовая доля; M — мольная доля

ски они не совпадают. Зависимость между массовой долей и M_w характеризуется функцией дифференциального массового распределения, а взаимосвязь мольной доли и M_n называется функцией числового распределения.

Графически величины M_n и M_w являются абсциссами центров тяжести площадей, ограниченных кривыми числового или массового распределения и осью абсцисс (рис. 1.3). Положение центра тяжести распределения массы определяется первым начальным моментом.

Расположение повторяющихся звеньев в макромолекуле может быть различным, но среди имеющегося многообразия можно выделить три основных типа: *линейные*, *разветвленные* и *сетчатые* макромолекулы.

Линейные полимеры имеют вид открытых цепей или линейной последовательности циклов.

Разветвленные полимеры могут содержать короткоцепные и длинноцепные разветвления. Макромолекулы с длинноцепными разветвлениями могут иметь статистическую конфигурацию, быть гребневидными или звездообразными. Длина и конфигурация разветвлений сильно влияют на свойства полимеров.

Структуру сетчатых полимеров можно рассматривать как структуру полимерной системы, в которой молекулы могут содержать большое число разветвлений и циклов различного размера.

Полимеры обладают рядом специфических свойств, обусловленных их большой молекулярной массой, цепным строением макромолекул и их гибкостью (способностью макромолекул изменять свою конформацию под влиянием теплового движения звеньев или внешних механических сил), а также интенсивным проявлением сил вторичного взаимодействия между макромолекулами. При переходе от линейных цепей к разветвленным по-

лимерам и сетчатым структурам некоторые свойства изменяются. Так, например, сильносшитые полимеры не растворяются, неплавки и неспособны к высокоэластическим деформациям.

1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ И РЕАКЦИЙ ИХ СИНТЕЗА

Было предложено много схем классификации полимеров — теоретических и практических. Наиболее обоснованной, по-видимому, является классификация полимеров, учитывающая их химическую структуру, в частности структуру основной полимерной цепи. Таких классификаций, которые условно можно назвать химическими, несколько, но пока ни одна не является универсальной. По химической классификации все полимеры делятся на два больших класса.

Карбоцепные (гомоцепные) полимеры. Главные (основные) цепи этих полимеров состоят из атомов углерода. Полимеры этого типа получают полимеризацией различных мономеров, содержащих непердельные связи углерод—углерод (например, из непердельных углеводородов или их производных).

Гетероцепные полимеры. В главных цепях таких полимеров содержатся не только углеродные атомы, но и атомы других элементов (кислорода, азота, серы). Гетероцепные полимеры могут и не содержать атомов углерода; так, главные цепи кремнийорганических полимеров состоят из атомов кремния и кислорода, соединенных силоксановой связью.

Карбоцепные и гетероцепные полимеры сильно различаются по свойствам. Карбоцепные полимеры значительно более стойки к окислению и воздействию химических реагентов, чем гетероцепные. Это обусловлено влиянием гетероатома, который способствует перераспределению электронной плотности в цепях и образованию в них потенциальных реакционных центров.

Классы карбоцепных и гетероцепных полимеров могут подразделяться на группы и подгруппы соответственно классификационным признакам, принятым в органической химии.

Карбоцепные полимеры было предложено подразделять на группы в соответствии со структурой

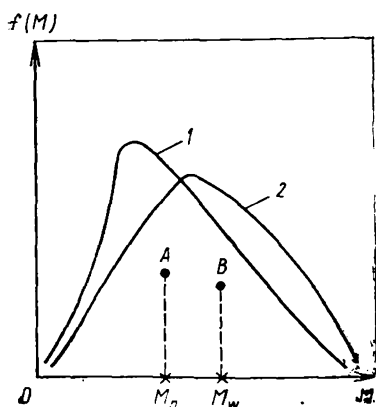


Рис. 1.3. Кривые молекулярно-числового (1) и молекулярно-массового (2) распределений одного образца полимера. Точки A и B — центры тяжести площадей, ограниченных кривыми 1 и 2 и осью абсцисс

образовавшегося полимера: предельные углеводороды (полиэтилен, полипропилен); галогенпроизводные предельных углеводородов (поливинилхлорид, политетрафторэтилен); спирты и их эфиры (поливиниловый спирт, поливинилацетат) и т. п.

Однако практически оказалось удобнее подразделять полимеры с учетом исходных мономеров, из которых их получают: полимеры на основе непредельных углеводородов, их галогенпроизводных, производных акриловой и метакриловой кислот и т. д.

Гетероцепные полимеры могут содержать в главной цепи кислород (простые или сложные полиэфиры); азот (полиамиды, полиуретаны) или серу (полисульфоны).

Основным признаком, по которому следует различать реакции синтеза полимеров, являются кинетические закономерности реакций роста макромолекул. Такие реакции могут протекать по ступенчатому или цепному механизму. На этой основе по рекомендации ИЮПАК следует различать реакции поликонденсации, полиприсоединения и полимеризации.

Поликонденсация — реакция синтеза полимеров из полифункциональных мономерных соединений, протекающая как типичная ступенчатая реакция и сопровождающаяся отщеплением низкомолекулярных побочных продуктов, образующихся при взаимодействии функциональных групп. Рост макромолекул происходит за счет протекания реакций мономеров с мономерами или с образовавшимися полимергомологами, а также молекул полимергомологов между собой. Молекулярная масса полимера меньше суммы молекулярных масс мономеров, вступивших в реакцию поликонденсации, на суммарную массу побочных продуктов. В качестве примера можно привести синтез различных полиэфиров и полиамидов.

Полиприсоединение — это реакция синтеза полимеров из полифункциональных мономерных соединений, протекающая как типичная ступенчатая реакция, без выделения низкомолекулярных побочных продуктов. Рост макромолекул происходит при взаимодействии мономеров с мономерами или с образовавшимися полимергомологами, а также молекул полимергомологов между собой. Молекулярная масса полимера равна сумме молекулярных масс вступивших в реакцию мономеров. В качестве примера можно привести синтез полиуретанов и некоторых полиоксидов.

Полимеризация — реакция образования макромолекул путем последовательного присоединения непредельных (или циклических) мономерных соединений, протекающая как типичная цепная реакция, без выделения побочных продуктов. Полимеризация проходит через характерные стадии инициирования, роста, обрыва или передачи цепи. Молекулярная масса полимера равна сумме молекулярных масс мономеров, вступивших в реак-

цию. По такому механизму протекает цепная полимеризация непредельных углеводов.

Практически все известные в настоящее время способы синтеза полимеров могут быть классифицированы по этим трем типам реакций* Однако наблюдается тенденция объединять реакции поликонденсации и полиприсоединения в одну группу, по признаку ступенчатого механизма этих реакций. При этом не учитывается весьма существенная особенность процесса поликонденсации — выделение побочных продуктов, значительно влияющая на технологию синтеза.

Главные особенности ступенчатых (поликонденсация, полиприсоединение) и цепных (полимеризация) реакций синтеза полимеров приведены ниже:

	Ступенчатые реакции	Цепные реакции
Стадии реакции	Стадии иницирования и роста цепи одинаковы по механизму	Стадии иницирования, роста и обрыва цепи различны по механизму и скорости
Рост полимерной цепи	Неупорядоченный рост цепи путем взаимодействия любых компонентов реакционной смеси (мономера, олигомера, полимера). Высокая степень поликонденсации достигается только при больших степенях завершенности реакции	Быстрый рост каждой иницированной полимерной цепи. Высокая степень полимеризации достигается и на ранних стадиях процесса. Мономер реагирует только с активным реакционным центром растущей полимерной цепи
Реакционная способность полимера	Образовавшийся полимер способен к дальнейшей реакции с добавленными мономерами	Полученный полимер, как правило, не способен к дальнейшей реакции с мономером без дополнительного активирования

1.3. РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ И ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЯ

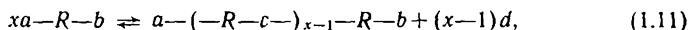
1.3.1. Основные типы реакций поликонденсации

Для получения полимеров проводят весьма разнообразные реакции поликонденсации, многие из которых будут подробно описаны далее. Их разнообразие обуславливает трудность использования для этих реакций единой кинетической схемы. Поэтому рассмотрим некоторые реакции поликонденсации на примере бифункциональных мономеров, имеющих по две минимально необходимые для синтеза реакционноспособные (функциональные) группы.

Реакции поликонденсации бывают следующих типов.

* Значительное разнообразие полимеров достигается также и путем проведения реакций полимераналогичных превращений.

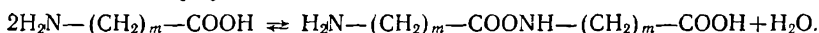
Реакции гомополиконденсации. При гомополиконденсации полимер образуется из мономера одного типа, который содержит две (или более) разные функциональные группы (a и b), обладающие взаимной реакционной способностью:



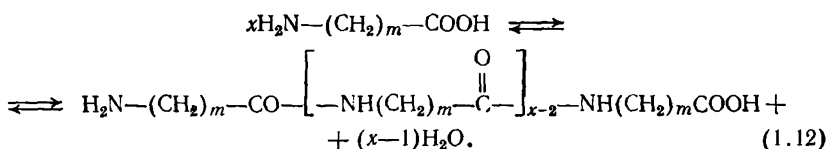
где a и b — функциональные группы исходного вещества; c — группа, связывающая остатки реагирующих молекул; d — побочный низкомолекулярный продукт реакции.

Группы a и b обычно содержат отщепляющиеся атомы или группы атомов (например, $-H$ и $-OH$).

В качестве примера приведем реакцию поликонденсации аминокислот с получением полиамидов. Начальным актом реакции полиамидирования является взаимодействие двух молекул мономера между собой с образованием димера, который может начать полимерную цепь:

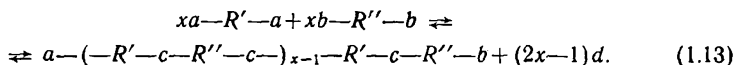


В общем виде эту реакцию можно записать следующим образом:

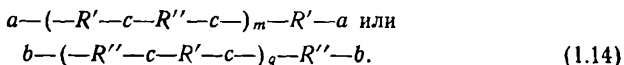


Если для синтеза использовать гидроксикарбоновую кислоту, то образуются полиэфиры (произойдет реакция полиэтерификации).

Реакции гетерополиконденсации. При гетерополиконденсации полимер синтезируют из мономеров двух разных типов, каждый из которых содержит две (или более) одинаковые функциональные группы, способные реагировать с реакционными группами другого мономера:

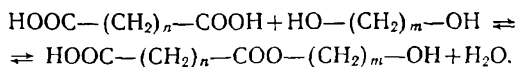


В результате могут образоваться полимергомологи не только с разными, но и с одинаковыми концевыми функциональными группами, особенно если исходные мономеры взяты в неэквивалентном соотношении (один в избытке):

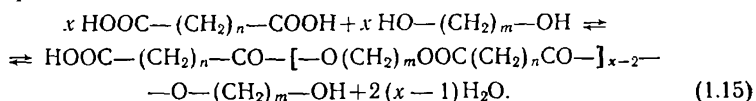


В качестве примера можно привести реакцию образования полиэфиров при поликонденсации дикарбоновых кислот с гликолями.

В этом случае, как и при гомополиконденсации, вначале образуется реакционноспособный димер:



После этого может пройти ступенчатая реакция образования полиэфира:



Реакции сополиконденсации (совместной поликонденсации) протекают в том случае, когда кроме мономера или мономеров, необходимых соответственно для проведения гомополиконденсации или гетерополиконденсации, в реакцию вводят еще хотя бы один мономер. Примером может служить синтез смешанных полиамидов из дикарбоновой кислоты и двух (или нескольких) диаминов. В этом случае полимерная цепь смешанного полиамида будет содержать повторяющиеся звенья, соответствующие по структуре использованным диаминам. Количественное соотношение этих звеньев в цепи будет определяться соотношением констант скоростей реакций дикарбоновой кислоты с каждым диамином.

Если все используемые мономеры имеют функциональность (число реакционноспособных групп), равную двум, то образуются линейные полимеры — проходит линейная поликонденсация. В том случае, когда хотя бы один из мономеров имеет функциональность более двух, проходит трехмерная поликонденсация, приводящая к получению разветвленных или сетчатых полимеров. Фактическая функциональность мономера в условиях данной реакции может быть меньше структурной, так как вероятны случаи, когда не все функциональные группы смогут принять участие в реакции синтеза полимера.

Мономеры могут отличаться как по числу, так и по природе функциональных групп. Если все группы в мономере одного типа, то различают моно-, би-, три-..., *f*-функциональные соединения (*f*=1, 2, 3, ... и т. д.). Строение получаемого полимера сильно зависит от числа одинарных химических связей, которые может образовать функциональная группа. Поэтому предложено различать одноактные реакционноспособные функциональные группы (например, —ОН, —СООН, —СОСl, —СН₂ОН и др.) и двухактные группы (например, эпоксидная, ангидридная, дикарбоновых кислот и др.). Следует отметить, что NH₂-группа в разных реакциях может быть одноактной или двухактной. Если соединение содержит функциональные группы, не реакционноспособные в условиях конкретного процесса син-

теза полимера, то его в данном случае считают бесфункциональным.

Следовательно, для получения разветвленных и сетчатых (сшитых) полимеров в реакционной системе должны быть соединения с $f \geq 3$ по одноактным функциональным группам или с $f \geq 2$ по двухактным группам.

Для синтеза полимеров методом поликонденсации применяют разнообразные мономеры, содержащие различные функциональные группы. Ниже описаны наиболее распространенные типы функциональных групп, входящих в состав мономеров.

Продукты поликонденсации могут быть термопластичными и терморезактивными. Термопластичные полимеры получают при линейной поликонденсации (каждый мономер бифункционален). Терморезактивные полимеры образуются из мономеров, из которых хотя бы один имеет $f > 2$, а остальные — не менее 2. Продукты трехмерной поликонденсации растворимы только на начальных стадиях реакции. При дальнейшей поликонденсации они переходят в нерастворимое, неплавкое и нетермопластичное состояние. Это может привести к образованию в реакционной системе геля (нерастворимого сетчатого полимера), что является одной из особенностей трехмерной поликонденсации.

Функциональность исходных мономеров влияет также и на ход поликонденсации. Если в реакционной системе находятся мономеры А, В, ..., I с функциональностями соответственно f_A , f_B , ..., f_I , то средняя функциональность системы \bar{f} будет равна:

$$\bar{f} = \frac{f_A N_A + f_B N_B + \dots + f_I N_I}{N_A + N_B + \dots + N_I} = \frac{\sum f_i N_i}{\sum N_i} \quad (1.16)$$

где N_i — число молей соответствующего мономера.

Рассчитанная по уравнению (1.16) средняя функциональность системы не всегда может быть полностью использована при синтезе полимеров. Иногда не все функциональные группы вступают в реакцию поликонденсации, например из-за стерических затруднений.

Если N_0 — начальное и N — конечное число молекул в реакционной смеси, то общее исходное число функциональных групп равно fN_0 . За время реакции расходуется $(N_0 - N)$ молекул, или $2(N_0 - N)$ функциональных групп (при элементарном акте реакции реагируют две группы).

Степень завершенности реакции p равна доле прореагировавших групп:

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{fN_0} = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{\bar{f}} \frac{N}{N_0} \quad (1.17)$$

Поскольку x — средняя степень поликонденсации равна

$$x = N_0/N \text{ или } N_0 = xN,$$

в окончательном виде получим уравнения (1.18) и (1.19):

$$p = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{x\bar{f}}, \quad (1.18)$$

$$x = \frac{2}{2 - p\bar{f}} \quad (1.19)$$

называемые уравнениями Карозерса, которые связывают величины p , x и \bar{f} . Эти уравнения несовершенны, поскольку пригодны только при эквивалентных соотношениях групп и не учитывают обратимости реакции и побочных процессов. Однако они широко используются на практике, в частности для расчета рецептур. Например, если в уравнении (1.18) при больших значениях x пренебречь вторым членом правой части, то получим $p = 2/\bar{f}$. Следовательно, при $\bar{f} = 2$ реакцию можно теоретически доводить до конца ($p = 1$); при $\bar{f} = 3$ реакцию можно завершить не более чем на $2/3$, а при $\bar{f} = 4$ — лишь на половину, т. е. до величины p , при которой следует ожидать гелеобразования в данной реакционной системе, — явления, совершенно нежелательного в технологическом процессе.

Константу равновесия реакции поликонденсации для приведенных выше реакций (1.11) и (1.13) можно записать следующим образом:

$$K = ([x][z]) / ([A][B]), \quad (1.20)$$

где $[A]$ и $[B]$ — равновесные концентрации не вступивших в реакцию функциональных групп исходных мономеров; $[x]$ и $[z]$ — равновесные концентрации соответственно образовавшихся в полимере связей и побочного продукта.

В том случае, когда степень завершенности реакции и средняя длина полимергомологов лимитируются равновесными концентрациями мономеров и продуктов реакции, то поликонденсацию принято называть *равновесной*. Если же указанные показатели не зависят от этих концентраций в значительной мере, то поликонденсацию называют *неравновесной*. Этот термин нельзя считать точным, так как в неравновесной поликонденсации большой сдвиг равновесия в сторону образования полимера обусловлен не термодинамическими, а кинетическими причинами, поскольку в таких реакциях побочный продукт является очень слабым нуклеофильным агентом (например, HCl в реакции хлорангидридов карбоновых кислот со спиртами или аминами), и обратная реакция протекает практически с незаметной скоростью. Поэтому иногда применяют термины обратимая и необратимая поликонденсация. Так, при получении полиэфиров из диола и дикарбоновой кислоты $K \approx 6-8$ (реакция

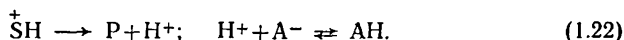
обратимая), а при этом же синтезе, но с использованием дихлорангидридов дикарбоновых кислот, K равна нескольким тысячам (реакция практически необратимая).

1.3.2. Катализ реакций поликонденсации

В реакциях поликонденсации очень велика роль катализаторов, в присутствии которых реакции протекают быстрее и в более мягких условиях. Реакции поликонденсации достаточно разнообразны, поэтому применяемые катализаторы представляют собой самые различные соединения, которые будут рассмотрены в соответствующих разделах. Наиболее распространенным, по-видимому, является кислотный или основной катализ. Кислотный катализ возможен в тех случаях, когда сопряженная с молекулой реагента (субстрата) кислота более реакционноспособна, чем исходный субстрат, который в данном случае должен быть основанием. Следовательно, при кислотном катализе катализатор должен быть более сильной кислотой, чем субстрат. Тогда, передавая протон субстрату S , кислота-катализатор AH переводит его в форму сопряженной кислоты $\overset{+}{S}H$, а сама становится основанием A^- :



Затем сопряженная кислота $\overset{+}{S}H$ превращается тем или иным путем в продукт реакции P :



Возможны два случая катализа:

специфический кислотный катализ (протонирование субстрата)



общий кислотный катализ (образование комплекса субстрат — катализатор)

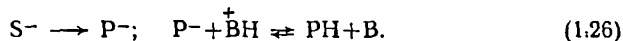


Основной катализ осуществим в том случае, когда более реакционноспособной формой является не субстрат, а сопряженное с ним основание (в этом случае субстрат должен быть кислотой по отношению к катализатору).

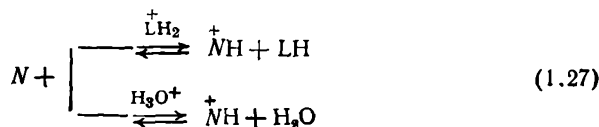
Основание-катализатор B отщепляет протон из субстрата-кислоты SH и переводит его в основание S^- :



Субстрат в основной форме реагирует дальше, превращаясь тем или иным путем в продукты реакции PH :

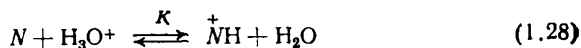


Необходимо учитывать, что кислотный катализ эффективен только в том случае, когда нуклеофильный реагент сам протонируется лишь в такой степени, при которой не происходит значительного понижения его нуклеофильной активности. Катализатор-кислота влияет и на нуклеофильный реагент N (растворитель обозначен LH):



Нуклеофил-основание переводится в сопряженную кислоту $\overset{+}{N}H$, что приводит к снижению концентрации активного свободного нуклеофильного реагента и уменьшению скорости реакции. Степень протонизации нуклеофильного агента можно подсчитать.

Для реакции протонизации нуклеофильного агента



константа равновесия K равна:

$$K_b^N = (a_{\overset{+}{N}H} a_{H_2O}) / (a_{H_3O^+} + a_N), \quad (1.29)$$

где a — активность компонентов реакции; K_b^N — константа основности нуклеофильного агента.

Тогда отношение концентраций протонированной и непротонированной форм нуклеофильного агента составит:

$$\frac{[\overset{+}{N}H]}{[N]} = K_b^N \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} \frac{\gamma_N}{\gamma_{\overset{+}{N}H}} \quad (1.30)$$

где γ_i — коэффициенты активности соответствующих компонентов.

Для упрощения принимаем

$$(a_{H_3O^+} \gamma_N) / (a_{H_2O} \gamma_{\overset{+}{N}H}^+) = h_0, \quad (1.31)$$

где h_0 — кислотность по абсолютной шкале кислотности и основности Гамметта (эталон — ионы гидроксония и гидроксила в бесконечно разбавленных растворах).

Этот параметр характеризует термодинамическую активность протона в данной среде, т. е. способность среды отдавать протон. Иногда используют функцию кислотности $H_0 = -\lg h_0$. Можно принять, что в разбавленных водных растворах

$$\gamma_N \approx \gamma_{\overset{+}{N}H}^+ \approx 1; \quad a_{H_2O} = 1; \quad a_{H_3O^+} \approx [H_3O^+].$$

Однако в концентрированных растворах $h_0 \gg [H_3O^+]$. В итоге можно записать

$$[\overset{+}{N}H] / [N] = K_b^N h_0. \quad (1.32)$$

Уравнение (1.32) приближенно, поскольку протонируется не только нуклеофильный агент, но и сам субстрат. Однако оно четко показывает, что чем основнее нуклеофильный агент, тем в большей степени он будет протонирован и тем менее активен.

При общем кислотно-основном катализе эффективные константы скорости каталитических реакций k_a и k_b зависят от природы и концентрации кислоты или основания. Подобная зависимость описывается известными уравнениями Бренстеда для кислотного и основного катализа.

Для качественной оценки эффективности кислотного катализа можно приближенно считать, что оптимальное значение рН среды должно находиться в области, близкой к значению pK_a данного нуклеофильного реагента. В этих условиях субстрат будет достаточно активирован, а нуклеофильный реагент лишь незначительно утратит свою активность.

1.3.3. Кинетика поликонденсации. Равновесие в реакциях поликонденсации

Степень завершенности реакции поликонденсации и молекулярная масса получаемого полимера связаны между собой. Наиболее просто это можно проследить на примере линейной поликонденсации бифункциональных мономеров (гликоль и дикарбоновая кислота), взятых в эквимольном соотношении. Обычно ход реакции контролируют по изменению концентрации реакционно-способных функциональных групп (в данном случае карбоксильных). В этих условиях число не вступивших в реакцию карбоксильных (или же гидроксильных) групп можно с достаточной точностью принять равным общему числу всех молекул в реакционной смеси (достоверность этого допущения быстро возрастает с увеличением завершенности реакции).

Обозначив через c_0 начальную и c — текущую концентрации свободных функциональных групп, можно записать, что средняя степень поликонденсации x и степень завершенности реакции p составят:

$$x = c_0/c \text{ и } p = (c_0 - c)/c_0, \quad (1.33)$$

и, следовательно,

$$x = 1/(1 - p). \quad (1.34)$$

Зависимость x от p , приведенная в уравнении (1.34), характерна для реакций поликонденсации и полиприсоединения.

При выводе кинетических уравнений принимают, что реакционная способность концевой группы не зависит от длины полимерной цепи.

Общая скорость поликонденсации складывается из скоростей реакций между разнообразными молекулами — от мономера до полимергомологов различной длины: мономер + мономер = димер; димер + мономер = тример; димер + димер = тетрамер; пентамер + тример = октамер и т. д.

Основываясь на том, что поликонденсация представляет собой способ формирования полимерной цепи из ее фрагментов, указанные суммы реакций можно записать (обозначив мономер через M_1) как реакцию сочетания полимергомологов между собой, протекающую с неизменной константой скорости k :



Для такого механизма справедливы уравнения кинетики:

$$\begin{aligned} -dM_1/d\tau &= kM_1 \sum_1^{\infty} M_i; \\ dM_x/d\tau &= \frac{1}{2} k \sum_1^{x-1} M_i M_{x-i} - kM_x \sum_1^{\infty} M_i, \end{aligned} \quad (1.36)$$

где τ — время, а $x > 1$.

Уравнения (1.35) и (1.36), используют, например, для вывода кинетическим методом функции распределения по молекулярным массам полимеров. Можно, однако, упрощенно рассматривать кинетику реакций поликонденсации как кинетику взаимодействия аналогичных низкомолекулярных веществ. Это вполне допустимое упрощение, поскольку пока удается экспериментально наблюдать лишь усредненные показатели реакции. Характерными примерами являются кинетические уравнения при полиэтерификации (см. гл. 2).

Равновесная поликонденсация (полиэтерификация) имеет свои специфические особенности. Если не удалять побочный продукт (воду) из реакционной смеси, то наступает равновесие между прямой реакцией полиэтерификации и обратной реакцией — гидролизом полиэфира. При полиэтерификации (в отличие от этерификации) положение равновесия влияет не только на выход полимера, но и на его молекулярную массу.

Для реакции линейной полиэтерификации (эквивольное соотношение мономеров)



константа равновесия K может быть записана следующим образом:

$$K = \frac{[-COO-][H_2O]}{[-COOH][-OH]} \quad (1.38)$$

Поскольку концентрации компонентов пропорциональны степени завершенности реакции p , можно записать:

$$K = p[H_2O]/(1-p)^2. \quad (1.38a)$$

Так как даже при средних значениях x отношение $1/x \ll 1$, из уравнения (1.38a) и зависимости $x = 1/(1-p)$ можно получить следующее уравнение:

$$x = \sqrt{K/[H_2O]}. \quad (1.39)$$

Следовательно, средняя степень поликонденсации возрастает прямо пропорционально $K^{0.5}$ и уменьшается обратно пропорционально $[H_2O]^{0.5}$. Присутствие в реакционной массе побочного продукта даже в очень незначительных количествах (тысячные доли процента) может привести к резкому понижению молекулярной массы полимера.

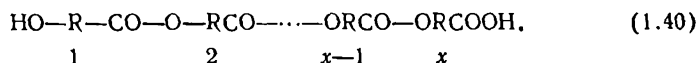
1.3.4. Молекулярно-массовое распределение при поликонденсации

Полимергомологический состав оказывает влияние на свойства полимеров (например, на их механические свойства). Для полного представления об этом составе полимера можно рассчитать

функции молекулярно-массового распределения, условно приняв, что реакционная способность функциональной группы не зависит от величины и строения макромолекулы (принцип, предложенный Флори).

Рассмотрим поликонденсацию ω -гидроксикарбоновой кислоты (или эквивалентных количеств гликоля и дикарбоновой кислоты), допустив, что реакция необратима (побочный продукт удаляется из реакционной массы) и деструктивные процессы отсутствуют.

Нужно определить вероятность того, что образующаяся макромолекула будет состоять именно из x звеньев:



Вероятность вступления в реакцию карбоксильной группы мономера, начинающего цепь, равна степени завершенности реакции p , а вероятность продолжения реакции до образования макромолекулы из x звеньев равна p^{x-1} , так как для этого вероятность p должна осуществиться $(x-1)$ раз. Вероятность того, что x -ая карбоксильная группа уже не вступит в реакцию, осуществляется один раз и равна $(1-p)$, поскольку $p+(1-p)=1$. Так как эти процессы осуществляются одновременно, то вероятность N_x образования x -мера равна произведению частных вероятностей:

$$N_x = p^{x-1}(1-p). \quad (1.41)$$

Поскольку N_x соответствует мольной или численной доле x -меров от общего числа N молекул любой степени поликонденсации (от общего числа случаев образования полимергомологов с любой степенью поликонденсации), то можно записать:

$$N_x = Np^{x-1}(1-p). \quad (1.42)$$

Следовательно, численная доля x -меров равна общему числу полимергомологов в смеси, умноженному на вероятность образования x -мера.

Уравнение (1.42) описывает распределение макромолекул по числу (числовое распределение по молекулярным массам) для макромолекул со степенью поликонденсации x при завершенности реакции p .

Графическое изображение зависимости приведено на рис. 1.4. Как видно из этого рисунка, при числовом распределении даже при высоких значениях p наибольшая доля падает на олигомеры с невысокой степенью поликонденсации. Лишь практически при полном завершении реакции ($p=0,99$) сильно возрастает численная доля полимергомологов с более высокими молекулярными массами, и кривая 3 становится пологой (возрастает полимолекулярность полимера).

Для расчета массового распределения по молекулярным массам введем понятие массовой доли W_x :

$$W_x = \frac{m_n x N_x}{m_M N_0} = \frac{x N_x}{N_0}, \quad (1.43)$$

где N_0 — число молекул мономера в исходной системе.

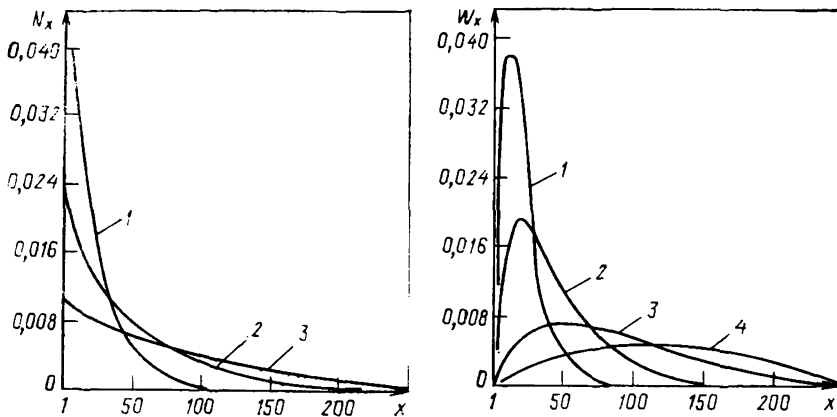


Рис. 1.4. Числовое распределение по молекулярным массам [уравнение (1.44)].
Объяснение см. в тексте.

Значения p : 1 — 0,95; 2 — 0,98; 3 — 0,99

Рис. 1.5. Массовое распределение по молекулярным массам [уравнение (1.45)].
Объяснение см. в тексте.

Значения p : 1 — 0,9; 2 — 0,95; 3 — 0,98; 4 — 0,99

В уравнении (1.43) принято, что молекулярные массы повторяющегося звена и мономера равны ($m_n = m_m$), поскольку при достаточных молекулярных массах ошибка будет мала.

Так как $p = (N_0 - N)/N_0$ и отсюда $N = N_0(1 - p)$, уравнение (1.42) можно записать в виде

$$N_x = N_0 p^{x-1} (1 - p)^2. \quad (1.44)$$

Подставив N_x из уравнения (1.44) в (1.43), получим

$$W_x = x p^{x-1} (1 - p)^2. \quad (1.45)$$

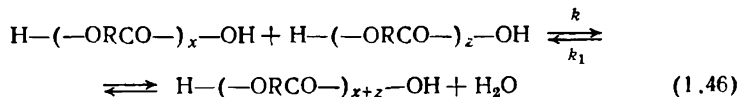
Уравнение (1.45) характеризует массовое распределение по молекулярным массам полимергомологов со степенью поликонденсации x при завершенности реакции p .

Графическое изображение уравнения (1.45) приведено на рис. 1.5. Как видно из рисунка, при массовом распределении кривые имеют максимумы, которые по мере увеличения степени завершенности реакции p сглаживаются и смещаются в сторону увеличения x .

Функции числового и массового распределения, соответствующие уравнениям (1.42) и (1.45), называют наиболее вероятными распределениями, или распределениями по Флори. Функции распределения по Флори не учитывают побочных и деструктивных процессов. Так, например, функции распределения (1.42) и

(1.45) получены без учета обратимости реакции, которая может влиять на их характер.

Для реакции поликонденсации ω -гидроксикарбоновой кислоты



вероятность образования x -мера путем гидролиза $(x+z)$ -мера равна $2/(x+z)$, поскольку имеются два потенциальных реакционных центра на расстоянии x от каждого конца полиэфира. Обозначив через $[M_i]$ мольную концентрацию i -мера, а через $[M]$ — суммарную мольную концентрацию молекул всех размеров, можно записать уравнения скорости изменения концентраций различных полимергомологов, начиная с мономера:

$$\left. \begin{aligned} d[M_1]/d\tau &= -2k[M][M_1] + 2k_1[\text{H}_2\text{O}]([M_2] + [M_3] + [M_4] + \dots) \\ d[M_2]/d\tau &= k[M_1]^2 - 2k[M_2][M] - k_1[\text{H}_2\text{O}][M_2] + \\ &+ 2k_1[\text{H}_2\text{O}]([M_3] + [M_4] + [M_5] + \dots) \end{aligned} \right\} \quad (1.47)$$

и т. д. до $d[M_i]/d\tau$

В результате можно показать, что в момент достижения равновесия ($d[M]/d\tau=0$) справедливо равенство

$$k[M]^2 = k_1[\text{H}_2\text{O}] ([M_1]_0 - [M]). \quad (1.48)$$

Разность между начальной (исходной) концентрацией мономера и общим числом молекул в смеси в момент равновесия, т. е. ($[M_1]_0 - [M]$), равна концентрации образовавшихся в результате поликонденсации сложноэфирных связей. Поскольку обратная реакция гидролиза идет по закону случая и каждая из этих групп имеет равную возможность реагировать, эта реакция не обязательно приведет вновь к образованию исходных x - и z -меров, что может повлиять на полимергомологический состав.

Большое влияние на молекулярную массу полимера при поликонденсации оказывает соотношение исходных мономеров. Для получения полимера с максимальной молекулярной массой необходимо стехиометрическое соотношение функциональных групп реагирующих мономеров.

В реакционной смеси двух мономеров $a\text{—R—}a$ и $b\text{—R'—}b$ концентрации их функциональных групп в произвольный момент времени обозначим a и b , а начальные концентрации этих же групп — a_0 и b_0 . Поскольку мономеры бифункциональны, то их начальная концентрация будет равна $0,5(a_0 + b_0)$. При поликонденсации мономеры практически полностью израсходуются уже на ранних стадиях процесса, и можно считать, что в системе очень скоро будет существовать только полимер с нарастающей молекулярной массой. Так как каждая молекула полимера тоже содержит две функциональные группы, то его концентрация в смеси будет равна $0,5(a+b)$. Тогда средняя

степень поликонденсации x равна среднему числу звеньев мономера, вошедших в состав одной макромолекулы:

$$x = (a_0 + b_0) / (a + b).$$

Степень поликонденсации нарастает с увеличением завершенности реакции. Концентрации a и b связаны между собой соотношением:

$$a_0 - a = b_0 - b.$$

Отсюда следует, что, если поликонденсация закончена и одна из групп полностью израсходована (т. е. в конце процесса, например, $a = 0$), то можно записать:

$$b = b_0 - a_0.$$

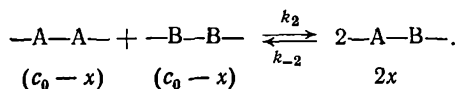
Тогда предельная степень поликонденсации x_∞ составит:

$$x_\infty = (a_0 + b_0) / b = (a_0 + b_0) / (b_0 - a_0). \quad (1.49)$$

Соотношение (1.49) показывает, что полимеры с большой молекулярной массой можно получить только при условии, когда $(b_0 - a_0) \ll (a_0 + b_0)$. Наиболее благоприятно эквивалентное (стехиометрическое) соотношение $a_0 = b_0$; тогда теоретически $x \rightarrow \infty$. Даже при незначительном отклонении от стехиометрии молекулярная масса может сильно уменьшиться, как показано на рис. 1.6. Приведенный график справедлив только для гетерополиконденсации бифункциональных мономеров типа А—А и В—В (например, диола с дикарбоновой кислотой). В мономерах типа А—В (оксикислоты и др.) соотношение функциональных групп А и В всегда стехиометрическое, и изменить его при гомополиконденсации нельзя.

На молекулярно-массовое распределение и на ход процесса оказывают влияние и реакции межцепного обмена, которые обычно приводят к выравниванию размеров полимергомологов и сужению молекулярно-массового распределения (реакции ацидолиза, алкоголиза, эфиролиза).

Если условно обозначить сложнэфирные группы двух полимергомологов, по которым происходит межцепной эфирный обмен, через —А—А— и —В—В—, то схему этого процесса можно представить следующим образом:



Показано, что реакция подчиняется закономерностям обратимых реакций второго порядка:

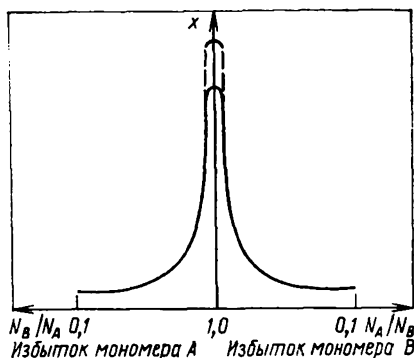
$$dx/d\tau = k_2(c_0 - x)^2 - k_{-2}(2x)^2, \quad (1.50)$$

где $(c_0 - x)$ и x — текущие концентрации соответствующих эфирных групп.

Константа равновесия этой реакции $K = k_2/k_{-2}$ не зависит от температуры.

По относительной скорости процесса реакции переэтерификации образуют следующий ряд: ацидолиз $>$ алкоголиз $>$ эфироллиз. Рост цепи при поликонденсации может прекращаться и вследствие разрушения или дезактивации концевых функцио-

Рис. 1.6. Зависимость молекулярной массы полимера от стехиометрического соотношения мономеров. Объяснения см. в тексте.



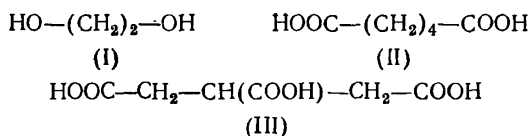
нальных групп (потенциальных реакционных центров). Эти реакции будут подробно рассмотрены далее.

1.3.5. Трехмерная поликонденсация

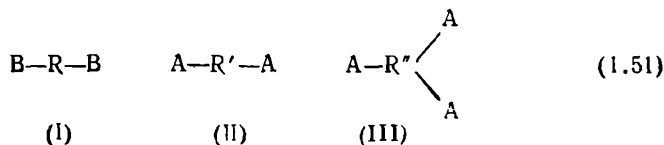
Реакции трехмерной поликонденсации имеют большое значение, поскольку многие пленкообразующие (полиэфиры, фенолформальдегидные, карбамидо- и меламинаформальдегидные и др.) получают этим методом.

Трехмерная поликонденсация может происходить в том случае, когда хотя бы один из исходных мономеров имеет функциональность более 2. В этих условиях рост макромолекул может приводить к образованию сетчатых полимеров. При определенной степени завершенности реакции может образоваться нерастворимый и неплавкий полимер (гель). Возможностью образования геля в реакционной смеси является характерной особенностью трехмерной поликонденсации. Именно поэтому при синтезе некоторых полимеров реакцию не доводят до конца и выпускают продукты трехмерной поликонденсации в виде реакционноспособных олигомеров, которые затем в процессе отверждения (в покрытиях или изделиях) переходят в сетчатые полимеры.

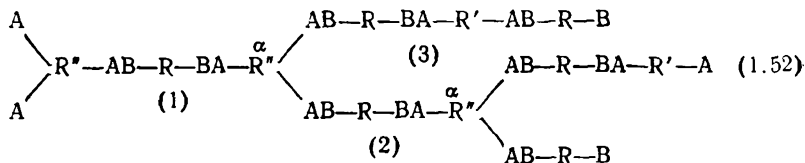
Для качественной характеристики процесса трехмерной поликонденсации рассмотрим упрощенную схему реакции в системе, содержащей этиленгликоль (I), адипиновую (II) и трикарбаллиловую (III) кислоты:



Обозначив $-\text{COOH}$ через А и $-\text{OH}$ через В, запишем формулы этих мономеров следующим образом:



Как обычно, примем, что реакционная способность всех групп одинакова, а в однородных молекулах эти группы не реагируют между собой. При взаимодействии (I), (II) и (III) будет образовываться разветвленная макромолекула, причем центрами разветвлений будут трифункциональные молекулы трикарбаллиловой кислоты. Представим часть такой макромолекулы схемой, в которой фрагмент АВ соответствует сложнэфирной группе:



Между точками разветвлений α и не вошедшими в реакцию концевыми функциональными группами расположены линейные участки макромолекул. От точки α отходят цепи: (1) и (2), имеют разветвления; цепь (3) имеет на конце свободную функциональную группу В. Отношение числа цепей в полимере, имеющих на обоих концах точки разветвления α , как цепи (1) и (2), к общему числу цепей называется *коэффициентом разветвленности* α . Следовательно, коэффициент разветвленности показывает вероятность того, что функциональная группа разветвляющего мономера (с функциональностью $f \geq 3$) будет связана через цепь из бифункциональных молекул с другой молекулой разветвляющего трифункционального мономера. Иначе говоря, α — это вероятность того, что хотя бы одна из $(f-1)$ цепей, отходящих от разветвляющего мономера, вступит в реакцию с таким же мономером. Следовательно, можно записать:

$$\alpha = 1/(f-1). \quad (1.53)$$

На приведенной схеме (1.52) по направлению справа налево цепь (3) идет до точки α , от которой начинаются цепи (1) и (2). Если $\alpha > 0,5$, тогда по крайней мере у одной из цепей — у (1) или (2) — должно появиться новое разветвление. То же будет происходить и с любой другой парой цепей, отходящих от точек разветвления. При $\alpha > 0,5$ цепи все время будут разветвляться одна за другой и, в конце концов, произойдет гелеобразование. Следовательно, величина $\alpha \geq 0,5$ является критической для данной системы, и при значениях $\alpha < 0,5$ гель образоваться не может.

При использовании нескольких разветвляющих мономеров вместо f нужно брать их среднюю функциональность \bar{f} . Тогда

$$\alpha_{кр} = 1/(\bar{f}-1). \quad (1.54)$$

Критическое значение α зависит от функциональности разветвляющих мономеров [уравнения (1.53) и (1.54)]. Его можно рассчитать для разных систем. Так, вероятность образования бесконечной сетки в двухкомпонентной системе при эквивалент-

ном соотношении групп равна

$$\alpha_A \alpha_B = 1 / [(f - 1) (g - 1)], \quad (1.55)$$

где α_A и α_B — вероятности вступления в реакцию функциональных групп А и В; f и g — функциональности компонентов реакции.

Экспериментально найденные критические значения $\alpha^{\text{э}}_{\text{кр}}$ не всегда совпадают с расчетными $\alpha^{\text{р}}_{\text{кр}}$. При этом возможны три случая:

1. $\alpha^{\text{э}}_{\text{кр}} = \alpha^{\text{р}}_{\text{кр}}$. Исследуемая система отвечает критериям Флори.

2. $\alpha^{\text{э}}_{\text{кр}} > \alpha^{\text{р}}_{\text{кр}}$. В системе возможны реакции, прекращающие рост цепи развития сетки — внутримолекулярное сшивание (циклизация), побочные процессы, ведущие к потере функциональных групп, изменению реакционной способности в ходе реакции, микрогетерогенному характеру процесса.

3. $\alpha^{\text{э}}_{\text{кр}} < \alpha^{\text{р}}_{\text{кр}}$. Неравная реакционная способность или изменение ее в ходе реакции, гетерогенный характер процесса.

Функции распределения по молекулярным массам при трехмерной поликонденсации характеризуются довольно громоздкими уравнениями, которые здесь не приводятся.

1.3.6. Реакции полиприсоединения

Реакций полиприсоединения, протекающих как типичные ступенчатые необратимые реакции, но, в отличие от реакций поликонденсации, без выделения низкомолекулярных побочных продуктов, известно пока немного. К их числу следует отнести хорошо изученные реакции синтеза олигомеров и полимеров на основе полиизоцианатов. При взаимодействии полиизоцианатов с полифункциональными спиртами или аминами образуются соответственно полиуретаны или поликарбамиды (см. гл. 6).

Поскольку реакции полиприсоединения, как и реакции поликонденсации, протекают по ступенчатому механизму, для них характерны многие общие закономерности реакции поликонденсации. Как и в случае поликонденсации, при использовании исходных мономеров с функциональностью равной двум образуются полимеры линейной структуры; при использовании мономеров с более высокой функциональностью — разветвленные и сетчатые.

В системе исходные мономеры исчезают, как правило, уже на начальных стадиях процесса. В дальнейшем процесс протекает за счет взаимодействия олигомерных продуктов, активные центры которых аналогичны активным центрам исходных мономеров. Прекращение роста макромолекул происходит при расходовании функциональных групп, а также при их дезактивации за счет протекания побочных реакций.

Согласно общим принципам ступенчатых процессов при полиприсоединении линейные полимеры с наибольшей молекулярной массой (при отсутствии побочных реакций) образуются при эквимольном соотношении исходных мономеров. Замена части бифункционального мономера на монофункциональный (при сохранении эквивалентного соотношения разнородных функциональных групп) приводит к снижению молекулярной массы образующегося полимера.

Технологические способы проведения полиприсоединения аналогичны поликонденсационным. Однако, поскольку при этих реакциях не образуются низкомолекулярные побочные продукты, оформление технологического процесса упрощается. Выбор того или иного способа обусловлен в первую очередь структурой и реакционной способностью исходных мономеров. В ряде случаев их высокая реакционная способность накладывает определенные ограничения на условия проведения процесса.

1.3.7. Технологические способы проведения поликонденсации и полиприсоединения

Для проведения процессов поликонденсации в промышленном масштабе в основном находят применение три способа — в расплаве, растворе и в эмульсии. Метод межфазной поликонденсации находит ограниченное применение для синтеза пленкообразующих.

При полиприсоединении синтез в данное время проводят в расплаве и в растворе (см. гл. 6).

Поликонденсацией (полиприсоединением) в расплаве называют способ проведения процесса в отсутствие растворителя при температуре, обеспечивающей плавление образующего полимера. Система является однофазной за счет плавления (или взаимного растворения) исходных мономеров и образующего полимера.

В промышленных условиях процесс проводят обычно в области температур 200—350 °С. При таких высоких температурах исходные мономеры должны обладать достаточной термической стабильностью в условиях реакции. Длительное нагревание при температурах 200 °С и выше приводит к протеканию ряда побочных реакций (например, декарбоксилирование, окислительная и термоокислительная деструкция). Для их подавления процесс обычно ведут в токе инертного газа. Высокие температуры и ток инертного газа способствуют быстро и полностью удалению образующегося побочного низкомолекулярного продукта из зоны реакции. Поэтому этот способ рекомендуют для проведения обратимой поликонденсации.

Поликонденсация в расплаве дает возможность использовать мономеры с пониженной реакционной способностью (например,

карбоновые кислоты и их эфиры вместо хлорангидридов, применяемых при синтезе олигоэфиров). Этот способ достаточно прост в технологическом отношении и позволяет получать продукты с высокими выходом и степенью чистоты. В расплаве в промышленности получают такие распространенные пленкообразующие, как сложные олигоэфиры, в том числе алкидные олигомеры и олигоамиды, полиуретаны.

Поликонденсацией в растворе называют способ проведения процесса в присутствии растворителя, в котором растворяются исходные мономеры и образующийся полимер. Такая реакционная система является однофазной, и процесс протекает гомогенно. Поликонденсацию в растворителях подразделяют на высокотемпературную, которую проводят при температуре $>100^\circ\text{C}$, и низкотемпературную — при температуре $<100^\circ\text{C}$. Высокотемпературная поликонденсация применяется в случае использования мономеров с невысокой реакционной способностью. Для проведения низкотемпературной поликонденсации необходимы высокоактивные мономеры. При этом процесс часто ведут с применением катализаторов.

Растворитель выбирают с учетом температурного режима ведения процесса. Он должен обладать достаточной растворяющей способностью по отношению к мономерам и полимерам, дающей возможность проведения процесса в высококонцентрированных растворах (по крайней мере, в 20—30%-ных) и быть химически инертным по отношению к функциональным группам мономеров. Следует учитывать, что растворитель влияет на скорость процесса за счет полярных и сольватационных эффектов. Поэтому целесообразно применение растворителей ускоряющих (или, по крайней мере, не замедляющих) реакцию.

При проведении обратимой поликонденсации, сопровождающейся выделением воды (например, при синтезе полиэфиров из полиспиртов и поликарбоновых кислот), использование растворителей, образующих с водой азеотропные смеси, приводит к быстрому и полному удалению воды из сферы реакции и сдвигу равновесия в сторону образования полимера (азеотропный способ). При неравновесной поликонденсации, например при взаимодействии хлорангидридов карбоновых кислот с аминами, необходимо удалять выделяющийся хлороводород из зоны реакции, поскольку он замедляет реакцию, образуя соль с амином-реагентом. Сильноосновные растворители (например, диметилформамид) подавляют процесс солеобразования, принимая активное участие в связывании HCl , и тем самым способствуют поликонденсации.

Общие закономерности поликонденсации в растворе близки к закономерностям поликонденсации в расплаве.

Оценивая поликонденсацию в растворе как технологический способ получения полимеров, нужно отметить, что при проведе-

нии реакции в растворителе значительно снижается вязкость реакционной массы. Это способствует лучшему теплообмену, предотвращает местные перегревы реакционной массы и облегчает ведение процесса. Кроме того, при использовании растворителей в случае высокотемпературной поликонденсации процесс можно проводить при более низких температурах по сравнению с поликонденсацией в расплаве, поскольку в растворе температура ведения процесса не лимитируется температурами плавления мономеров и полимеров. При снижении температуры в значительной степени уменьшается вероятность протекания побочных реакций, в том числе и термоокислительной деструкции.

При проведении поликонденсации в растворе трудоемкой операцией является выделение полимера из реакционной массы. Обычно ее осуществляют либо отгонкой растворителя, либо осаждением полимера из раствора. Это усложняет процесс и, кроме того, обуславливает необходимость регенерации растворителя. Поэтому поликонденсацию в растворе наиболее целесообразно проводить в том случае, когда получаемый раствор полимера (например, лаки) непосредственно используют в качестве товарного продукта.

Эмульсионная поликонденсация — процесс поликонденсации в двухфазных жидких системах, при котором основная реакция образования полимера протекает в полном объеме одной из фаз. Наиболее часто роль одной из фаз выполняет вода, другой — органический растворитель. Распределение мономеров между двумя фазами оценивается коэффициентом распределения K_p

$$K_p = c_1/c_2, \quad (1.56)$$

где c_1 — концентрация вещества в органической фазе; c_2 — концентрация вещества в водной фазе.

Процесс эмульсионной поликонденсации протекает в органической фазе. Подбор компонентов эмульсии должен быть таким, чтобы коэффициенты распределения были достаточно велики и мономеры находились бы почти исключительно в органической фазе. Повышения K_p можно добиться введением в эмульсию специальных веществ — высаливателей (соли и гидроксиды щелочных металлов — NaCl, NaOH), что особенно важно при поликонденсации водорастворимых мономеров.

Двухфазную систему органический растворитель — вода можно использовать и для проведения необратимых низкотемпературных процессов поликонденсации. Так, ее применяют для синтеза ароматических и жирноароматических полиамидов с использованием хлорангидридов карбоновых кислот. При быстром удалении образующегося HCl из зоны реакции в водную фазу обеспечивается высокая эффективность процесса, предотвращается гидролиз мономера, а также дезактивация амина-реагента за счет солеобразования. Использование в качестве выса-

ливателя NaOH в этом случае обеспечивает не только изменение коэффициентов распределения K_p мономеров, но и нейтрализацию HCl.

К преимуществам эмульсионной поликонденсации помимо ее высокой эффективности относятся хорошие условия теплообмена (за счет большого количества воды), а также невысокая вязкость реакционной массы, облегчающая ведение процесса.

Межфазная поликонденсация — процесс поликонденсации в двухфазных (преимущественно жидких) системах, протекающий на границе раздела фаз (или вблизи от нее). Мономеры растворяют отдельно в двух не смешивающихся растворителях, одним из которых чаще всего бывает вода. Основными условиями проведения межфазной поликонденсации являются высокая скорость реакции образования полимера в реакционной зоне. Это обеспечивается использованием очень высокоактивных мономеров, реагирующих между собой (например, хлорангидридов кислот с аминами или спиртами), находящихся в двух различных фазах. Низкомолекулярный побочный продукт реакции HCl хорошо растворим в воде и легко удаляется из зоны реакции. Акцепторы HCl, если процесс ведут в их присутствии, также растворяются в водной фазе.

Характерной особенностью межфазной поликонденсации является то, что процесс образования полимера контролируется диффузионными факторами, т. е. скоростью транспортировки мономеров в реакционную зону (определяющий фактор — коэффициенты диффузии мономеров). Реакционная зона при межфазной поликонденсации может находиться на границе раздела фаз (что встречается довольно редко), а также в областях органической или водной фаз, примыкающих к границе раздела. Место протекания реакции определяется свойствами конкретной реакционной системы; наиболее типичным случаем является протекание реакции в органической фазе. В качестве примера можно привести межфазную поликонденсацию диаминов с дихлорангидридами кислот (рис. 1.7). В соответствии с величинами коэффициентов распределения концентрации амина в водной и органической фазах могут быть выражены кривой $A-B$, а хлорангидрида — кривой C . Соотношение концентраций мономеров во время реакции отмечено пунктирной линией, показывающей, что реакция протекает в зоне органической фазы, расположенной в непосредственной близости к поверхности раздела.

В качестве органической фазы при межфазной поликонденсации используют не смешивающиеся с водой органические жидкости — бензол, дибутиловый и диэтиловый эфиры, ксилол, метиленхлорид, октан, хлороформ, четыреххлористый углерод. Характер органической фазы может оказывать влияние на молекулярную массу образующегося полимера. Имеются данные

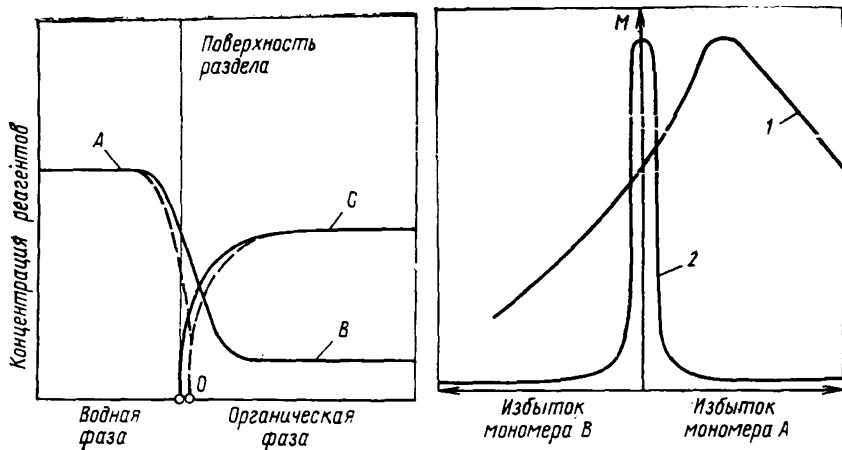


Рис. 1.7. Соотношение концентраций мономеров при межфазной поликонденсации (сплошная линия — концентрация до начала реакции, пунктирная — концентрация во время реакции):

A — концентрация амина в водной фазе; B — концентрация амина в органической фазе; C — концентрация хлорангидрида; O — точка эквивалентной концентрации реагентов в органической фазе

Рис. 1.8. Зависимость молекулярной массы полимера от исходного соотношения мономеров при различных способах поликонденсации:

1 — межфазная поликонденсация; 2 — гомогенная поликонденсация

о том, что ограниченная растворимость (набухание) полимера в органическом растворителе способствует увеличению молекулярной массы полимера, а улучшение растворимости — ее уменьшению.

Диффузионный характер процесса межфазной поликонденсации накладывает специфические особенности на закономерности этого процесса. В частности, максимальная величина молекулярной массы полимера достигается, как правило, не при эквивалентном соотношении исходных мономеров, а при избытке одного из них (рис. 1.8). Это обусловлено тем, что соотношение концентраций мономеров в реакционной зоне вследствие влияния диффузионных факторов отличается от их исходного соотношения.

Влияние добавок монофункциональных мономеров на молекулярную массу полимера может быть различным. Если реакционная зона находится в органической фазе, то при введении таких добавок молекулярная масса снижается только при условии их хорошего растворения в этой фазе. Монофункциональные добавки, плохо растворяющиеся в реакционной фазе, оказывают слабое влияние на величину молекулярной массы полимера.

Для метода межфазной поликонденсации необходимо использовать мономеры с высокой реакционной способностью. К тех-

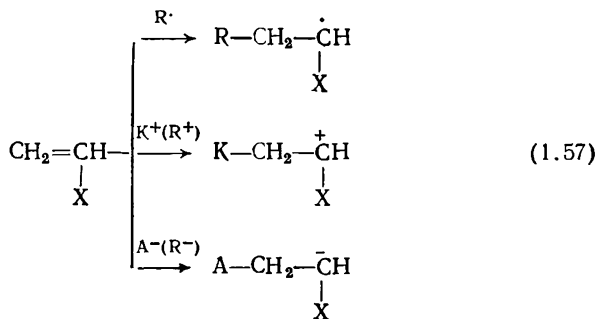
нологическим недостаткам можно отнести большие общие объемы фаз (из-за низкой концентрации реагирующих мономеров) и необходимость регенерации больших количеств органических растворителей. Поэтому этот метод целесообразно использовать лишь для получения полимеров, которые трудно или невозможно синтезировать другими методами.

1.4. РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

1.4.1. Общие положения. Термодинамика полимеризации

Полимеризация непредельных соединений (мономеров) протекает по цепному механизму и проходит стадии инициирования, роста, обрыва или передачи цепи. Последние две реакции приводят к прекращению роста макромолекулы.

Для получения полимеров можно использовать мономеры, содержащие кратные связи ($C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C=N$), а также циклические мономеры. В зависимости от типа первичных активных центров цепная полимеризация может быть радикальной или ионной. В соответствии с этим растущие полимерные цепи представляют собой макрорадикалы, макрокатионы или макроанионы. Растущие цепи таких типов возникают в результате присоединения активного агента (инициатора, катализатора) к непредельному мономеру с образованием продукта присоединения — вторичного активного центра, на котором происходит дальнейший рост цепи:



где R^\cdot , $\text{K}^+(\text{R}^+)$, $\text{A}^-(\text{R}^-)$ — соответственно радикальный, катионный анионный первичные активные (реакционные) центры.

В результате такого присоединения происходит разрыв π -связи углерод—углерод и переход ее в σ -связь (переход атома углерода из состояния sp^2 -гибридизации в состояние sp^3 -гибридизации). При этом в зависимости от инициирующего реагента на концевом атоме углерода появляется неподеленный электрон (образуется свободный радикал), возникает дефицит электронов (карбокатион) или их избыток (карбанион).

После каждого элементарного акта реакции полимеризации происходит регенерация активного центра на концевом атоме углерода, что является характерной особенностью цепной полимеризации.

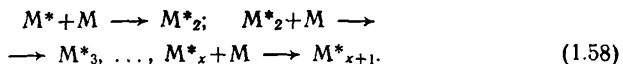
Активные центры на углероде имеют различную структуру. Углеродные радикалы ($R\cdot$), как правило, имеют плоскую структуру и неспаренный электрон на p_z -орбитали (в зависимости от заместителя она может содержать и s -орбитальный вклад). Карбокатионы (R^+), иногда называемые ионами карбония, также обладают плоской структурой; центральный атом углерода sp^2 -гибридизован и имеет вакантную p_z -орбиталь. Карбанионы (R^-) имеют пирамидальную структуру с sp^3 -гибридизованным центральным атомом углерода.

Растущие макрорадикалы стабилизируются очень многими заместителями — как электроноакцепторными, так и обладающими эффектом сопряжения. Мономеры с такими заместителями у двойной связи, как $-Cl$, $-CN$, $-COOR$, $-COR$, $-Ar$, $-CH=CH_2$ и т. п., легко полимеризуются по радикальному механизму. Эти же заместители стабилизируют карбанионы путем делокализации их заряда. Поэтому мономеры подобных типов в ряде случаев полимеризуются и по анионному механизму. Карбокатионы (R^+) легче атакуют непредельные связи с повышенной электронной плотностью в мономерах с электронодонорными заместителями (алкильные группы, $RO-$, $RS-$, R_2N- , $Ar-$ и $-CH=CH_2$), которые к тому же хорошо стабилизируют образующиеся карбокатионы. Вследствие этого мономеры с электронодонорными заместителями легко полимеризуются по катионному механизму.

При оценке способности мономера к полимеризации нужно учитывать и пространственные (стерические) трудности, зависящие от числа и размеров заместителей при непредельной связи.

Влияние пространственных трудностей проявляется в изменении величин энthalпии полимеризации некоторых мономеров. Чем выше тепловой эффект реакции, тем легче полимеризуется мономер. С целью создания активных центров в реакционную массу вводят инициаторы (при радикальных) или катализаторы (при ионных или координационно-ионных процессах). Иницировать полимеризацию можно также с помощью ионизирующего излучения (радиационная полимеризация), света (фотополимеризация) или электрического тока.

На стадии роста цепи происходят последовательные однотипные реакции присоединения молекул мономера (M) к активному центру (M^*):



В определенных условиях реакция (1.58) может быть обратима. Исходя из известного положения термодинамики

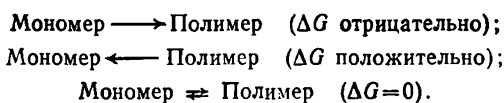
$$G = H - TS. \quad (1.59)$$

Для реакции полимеризации можно вывести следующее уравнение (индексы п и м означают полимер и мономер):

$$\Delta G = G_p - G_m = (H_p - H_m) - T(S_p - S_m) = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.60)$$

где G — энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал); H — энтальпия; T — абсолютная температура; S — энтропия.

Если полимер обладает меньшей энергией Гиббса, чем мономер, то ΔG отрицательно, и полимеризация может протекать самопроизвольно. При положительном ΔG полимеризация самопроизвольно не протекает. При некоторой критической (предельной) температуре система может находиться в равновесии, и тогда $\Delta G = 0$. Перечисленные состояния можно записать следующим образом:

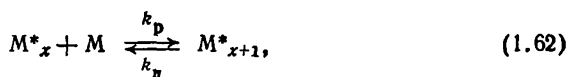


При равновесии $\Delta G = 0$, и тогда предельная температура $T_{\text{пред}}$ составит:

$$T_{\text{пред}} = \Delta H_p / \Delta S_p, \quad (1.61)$$

где ΔH_p и ΔS_p — изменения энтальпии и энтропии при росте цепи, считая на повторяющееся звено.

Можно записать уравнение (1.58) реакции роста цепи с учетом ее обратимости:



где k_p и k_d — константы скорости реакций роста и деполимеризации цепи.

Можно записать, приняв $[M^*_{x+1}] \approx [M^*_x]$, следующее выражение для константы равновесия реакции (1.62):

$$K = \frac{k_p}{k_d} = \frac{[M^*_{x+1}]}{[M^*_x][M]} = \frac{1}{[M]} \quad (1.63)$$

Поскольку реакция полимеризации (рост цепи) экзотермична, константа равновесия (1.63) при повышении температуры будет уменьшаться, а равновесие (1.62) будет сдвигаться влево в сторону снижения выхода полимера. Известно, что $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K$, где ΔG^0 — энергия Гиббса в соответствующих стандартных состояниях. Это состояние для мономера — жидкость или его одномолярный раствор, для полимера — аморфное или слабокристаллическое состояние или же его одномолярный рас-

твор (в расчете на повторяющееся звено). Поскольку в состоянии равновесия $\Delta G = 0$, можно записать:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = RT \ln K. \quad (1.64)$$

Из уравнений (1.63) и (1.64) получим:

$$T_{\text{пред}} = \Delta H^0 / (\Delta S^0 + R \ln [M]_{\text{кр}}). \quad (1.65)$$

Уравнение (1.65) показывает зависимость критической (равновесной) концентрации мономера $[M]_{\text{кр}}$ от предельной температуры $T_{\text{пред}}$. Линейная зависимость $\ln[M]_{\text{кр}}$ от $1/T$ (с отрицательным наклоном прямой, поскольку ΔH^0 отрицательно) показывает, что с повышением температуры возрастает равновесная концентрация мономера.

Полимеризация мономера в растворе при заданной температуре протекает только до положения равновесия, т. е. до достижения концентрации мономера $[M]_{\text{кр}}$, соответствующей его $T_{\text{пред}}$. Поэтому для получения полимера с высокой молекулярной массой реакцию нужно проводить при высоких начальных концентрациях мономера максимальной степени чистоты. Однако при температурах $> T_{\text{пред}}$ полимер получить нельзя.

Для реакции (1.62) кинетические уравнения скорости реакций роста (v_p) и деполимеризации (v_d) можно записать в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} v_p &= k_p [M^*] [M] \\ v_d &= k_d [M^*] \end{aligned} \right\} \quad (1.66)$$

где $[M^*]$ — концентрация активных центров.

Суммарная скорость реакции полимеризации v_c будет равна разности скоростей реакций роста и деполимеризации:

$$v_c = v_p - v_d = (k_p [M] - k_d) [M^*]. \quad (1.67)$$

Как видно из рис. 1.9, с увеличением температуры скорость полимеризации увеличивается, так как растет k_p . После определенной температуры начинает проявляться и реакция деполимеризации (растет k_d). И, наконец, при $T_{\text{пред}}$ наступает момент, когда $v_p = v_d$, и процесс полимеризации достигает равновесия. Для большинства ненасыщенных соединений $T_{\text{пред}}$ при полимеризации их в массе высока. Например, для этилена $T_{\text{пред}} = 624$, тетрафторэтилена — 1370, метилметакрилата — 470 К.

Обрыв цепи происходит вследствие гибели активного центра при реакции его с другим активным центром или иным веществом А или при его мономолекулярном превращении:

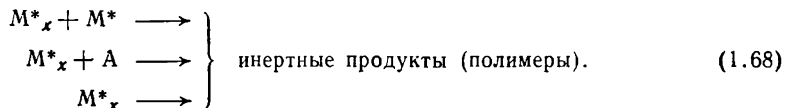
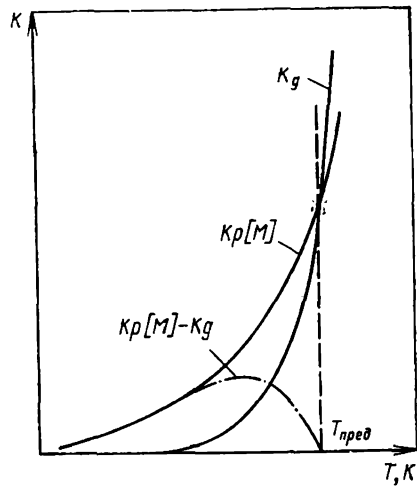
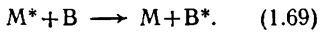


Рис. 1.9. Зависимость $k_p[M]$ и k_g от температуры. Объяснение см. в тексте



При передаче цепи активный центр переносится на другую молекулу В (на мономер, растворитель, полимер, случайные примеси), которая может начать (или не начать) рост новой полимерной цепи:



Если передачи цепи не происходит, то длина кинетической (энергетической) цепи процесса (число молекул мономера, прореагировавших с одним активным центром) равна длине материальной (полимерной) цепи, т. е. числу повторяющихся звеньев в образовавшейся макромолекуле. При передаче цепи длина кинетической цепи может быть больше длины материальной.

1.4.2. Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация инициируется начальными активными центрами радикального типа. Для их генерирования в реакционной смеси можно использовать внешнее воздействие на мономер (нагревание, фотолиз, радиолиз) или получение свободных радикалов из различных соединений, называемых инициаторами. В подавляющем большинстве случаев применяют инициаторы, вводимые непосредственно в исходную реакционную смесь.

Иницирующими веществами служат соединения, имеющие в молекуле лабильные связи O—O, N—N, C—N и др., при гомолитическом разрыве которых возникают свободные радикалы. Энергия диссоциации связи инициаторов обычно должна составлять 100—170 кДж/моль, поскольку такие соединения распадаются на радикалы с технологически приемлемой скоростью.

Практическое применение (из-за доступности и достаточной стабильности) нашли пероксиды, гидропероксиды и некоторые азосоединения.

Пероксидные инициаторы распадаются на радикалы по реакции:



Возможен вторичный распад радикала $RO\cdot$ с образованием радикала более простой структуры. Однако в присутствии не-

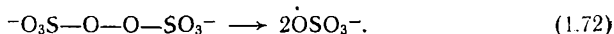
предельных соединений вторичный распад подавляется, и первичный радикал взаимодействует в основном с мономером. Чаще других используют ацилпероксиды — пероксид бензоила, пероксид ацетила, алкилпероксиды — пероксид изопропилбензола (кумола), пероксид *трет*-бутила.

Гидропероксиды подвергаются гомолитическому распаду по реакции



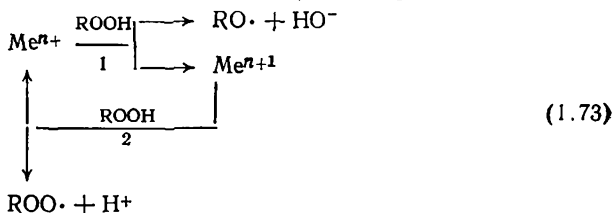
Из гидропероксидов чаще применяют гидропероксид изопропилбензола, гидропероксид *трет*-бутила.

Инициаторами могут быть и неорганические пероксиды — H_2O_2 , персульфаты и другие соединения. Так, персульфат широко используется при эмульсионной полимеризации в водной среде:



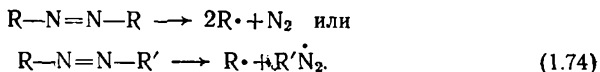
Разложение диацильных пероксидов ускоряется в присутствии аминов, образующих с ними окислительно-восстановительные системы, (редокс-системы), которые можно применять при пониженных температурах ($< 50^\circ\text{C}$). Например, пероксид бензоила в присутствии восстановителя *N,N*-диметиланилина распадается во много раз быстрее, чем в его отсутствие.

В состав редокс-систем могут входить H_2O_2 , органические пероксиды и гидропероксиды и каталитические количества нафтенатов Co , Cu , Pb . В этих условиях происходит попеременно окисление и восстановление металла самим гидропероксидом:



При этом, общая скорость процесса определяется реакцией 2.

Большое значение как инициаторы имеют азосоединения. Симметричные азосоединения распадаются гомолитически конкурентно по обеим связям $\text{C}-\text{N}$, а несимметричные — главным образом по одной связи в зависимости от стабильности образующихся радикалов:



Так, широко используемый 2,2'-изобис(изобутиронитрил)динитрил азоизомасляной кислоты — легко распадается при умеренных температурах.

Каждый инициатор применяют в оптимальном температурном интервале, в котором скорость разложения является технологически приемлемой (период полураспада должен составлять 3—5 ч). Ниже приведены оптимальные температуры для некоторых инициаторов (°C):

Динитрил азоизомасляной кислоты	50—70
Пероксид бензоила	70—95
Пероксид ацетила	70—90
Гидропероксид кумола	130—140
Пероксид <i>трет</i> -бутила	120—140

При радикальной полимеризации присоединение мономера к радикальному центру растущей полимерной цепи вновь приводит к образованию свободного радикала (макрорадикала). Поскольку этот радикал не отличается от предыдущего, происходит как бы регенерация свободного радикала, и поэтому процесс радикальной полимеризации можно рассматривать как цепную неразветвленную реакцию. Для этой реакции в данном случае характерна такая длина полимерной цепи, которая определяется числом прореагировавших молекул мономера в расчете на один свободный радикал, образовавшийся при реакции иницирования.

Для радикальной полимеризации можно составить общую кинетическую схему процесса в присутствии инициатора. При этом делают следующие допущения:

- 1) реакционная способность радикалов не зависит от длины полимерной цепи, которая при этом достаточно велика;
- 2) в реакционной системе устанавливается стационарное состояние в тот момент, когда скорости возникновения и гибели радикалов уравниваются.

Как и все цепные реакции процесс полимеризации проходит следующие стадии.

Стадия иницирования. Молекула инициатора I распадается с образованием первичных радикалов $R\cdot$:



Радикал $R\cdot$ взаимодействует с мономером M , образуя вторичные радикалы $RM\cdot$ (активные продукты присоединения). Инициатор входит в состав полимера (для упрощения вторичные радикалы далее изображаются $M\cdot$):



Вторичный радикал $M\cdot$ начинает растущую полимерную цепь.

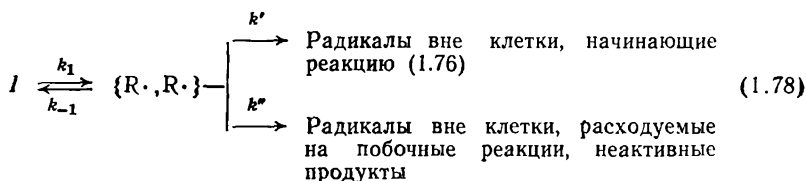
Поскольку k' в уравнении (1.76), являющаяся константой скорости собственно реакции иницирования (присоединения первичного радикала к непредельной связи мономера), намного больше константы скорости разложения инициатора k_1 в уравнении (1.75), реакция, описываемая этим уравнением, будет определять скорость реакции иницирования. Поэтому константой скорости реакции иницирования считают величину k_1 , а не k' .

Тогда скорость реакции иницирования v_n составит

$$v_n = 2k_1 f [I], \quad (1.77)$$

где I — концентрация инициатора; f — эффективность иницирования — доля радикалов, участвующих в реакции (1.76), от общего числа образующихся по уравнению (1.75) первичных радикалов.

На механизм иницирования в жидкой фазе (растворе) значительное влияние оказывает так называемый *эффект клетки*. Продукты распада инициатора (свободные радикалы $R\cdot$) находятся в клетке, образуемой вокруг них молекулами растворителя (показана фигурными скобками):



Молекулы растворителя, окружающие радикалы $R\cdot$, препятствуют удалению этих радикалов друг от друга (выходу их из клетки). Поэтому до выхода из клетки радикалы соударяются не только с молекулами, образующими клетку, но и между собой, вступая в обратную реакцию рекомбинации (константа k_{-1}). Клеточным эффектом обусловлено влияние вязкости растворителя на распад инициатора: чем она выше, тем вероятнее обратная реакция рекомбинации (константа k_{-1}). Если инициатор распадается с гомолитическим разрывом только одной связи, то при рекомбинации в клетке образуются преимущественно молекулы исходного инициатора. Вышедшие за пределы клетки свободные радикалы расходуются на иницирование полимеризации (константа k') или побочные (константа k'') реакции. Следовательно, можно записать: $f = k' / (k' + k'')$.

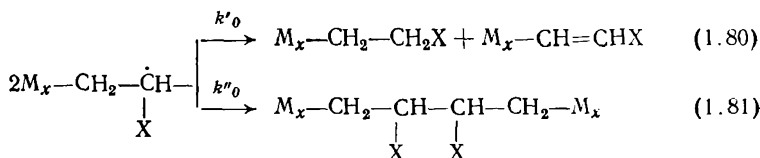
Стадия роста цепи. При росте цепи образовавшийся после иницирования активный центр — вторичный радикал $M\cdot$ (или $RM\cdot$) — реагирует последовательно с молекулами мономера, причем после каждого элементарного акта присоединения мономера происходит регенерация реакционного центра на конце растущего макрорадикала.

Поскольку величина k_p не зависит от длины полимерного радикала, уравнение для скорости реакции роста v_p можно записать:

$$v_p = k_p [M] [M\cdot], \quad (1.79)$$

где $[M]$ и $[M\cdot]$ — соответственно концентрация мономера и суммарная концентрация всех радикалов с размером M и более.

Стадия обрыва цепи. Обрыв (прекращение) полимерной цепи происходит путем бимолекулярного взаимодействия макрорадикалов. При этом исчезают активные радикальные центры, и макрорадикалы превращаются в полимеры, неспособные к дальнейшей реакции с мономером. Взаимодействие макрорадикалов может протекать по механизмам диспропорционирования с константой скорости k'_0 (1.80) или рекомбинации (соединения) с константой k''_0 (1.81):



При диспропорционировании двух радикалов [уравнение (1.80)] образуются две макромолекулы, каждая с молекулярной массой, практически равной массе исходного макрорадикала. Рекомбинация [уравнение (1.81)] приводит к образованию одной макромолекулы с молекулярной массой, равной сумме молекулярных масс соединившихся радикалов.

Энергия активации при рекомбинации приблизительно равна 2 кДж/моль, а при диспропорционировании — 16—20 кДж/моль. Скорость реакции обрыва цепи v_0 равна:

$$v_0 = k_0 [M\cdot]^2, \quad (1.82)$$

где k_0 — константа обрыва цепи ($k_0 = k'_0 + k''_0$).

Преобладание одного из механизмов обрыва может существенно влиять на молекулярно-массовое распределение полимера (рис. 1.10).

При диспропорционировании (кривая 1) функция имеет максимальное значение при наименьшей молекулярной массе и монотонно уменьшается по мере ее роста; при рекомбинации (кривая 2) функция имеет довольно широкий максимум. Изменяя температуру при проведении радикальной полимеризации, можно менять соотношения между реакциями обрыва — рекомбинацией и диспропорционированием, поскольку энергии активации этих реакций существенно различаются.

Поскольку скорость полимеризации постоянна вплоть до достаточно высоких степеней превращения (не считая нестационарного начального момента реакции), можно считать, что реак-

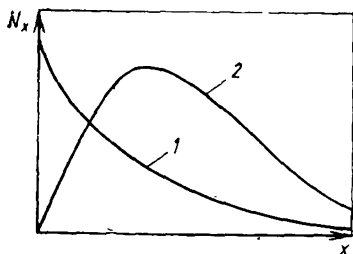


Рис. 1.10. Молекулярно-массовое распределение при радикальной полимеризации:

1 — обрыв цепей диспропорционированием (распределение Флори); 2 — обрыв цепей рекомбинацией (распределение Шульца)

ционная система находится в стационарном (квазистационарном) состоянии. Очевидно, это возможно, когда скорости возникновения (иницирования) и гибели (обрыва) свободных радикалов равны:

$$v_n = v_o, \quad (1.83)$$

или, согласно уравнениям (1.77) и (1.82):

$$2k_1f[I] = k_o[M\cdot]^2. \quad (1.84)$$

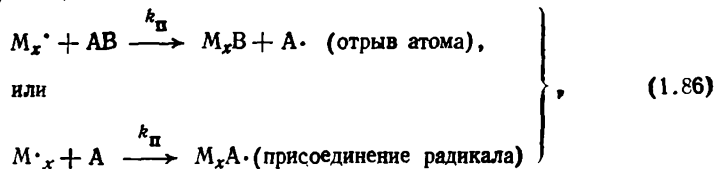
В основном мономер расходуется за счет реакции роста (его расход на иницирование и передачу цепи очень мал). Поэтому величину v_p можно считать общей скоростью реакции полимеризации v , т. е. $v_p = v$. Тогда, решая совместно уравнения (1.79) для v_p и (1.84), после необходимых преобразований, исключив из уравнения (1.84) величину $[M\cdot]$, получим уравнение общей скорости реакции радикальной полимеризации:

$$v = k_p(k_n/k_o)^{1/2}[I]^{1/2}[M], \quad (1.85)$$

где k_n — константа скорости реакции иницирования; $k_n = 2k_1f$, поскольку k_1 и f в данных условиях постоянны.

Особенностью уравнения общей скорости реакции полимеризации (1.85) является половинный порядок по инициатору — $[I]^{1/2}$. Это является характерным признаком радикальной полимеризации, обусловленным бимолекулярным обрывом цепей [уравнение (1.82)]. При повышении температуры возрастает число образующихся радикалов инициатора, начинающих полимерную цепь, вследствие чего уменьшается средняя степень полимеризации, однако общая скорость полимеризации повышается, поскольку увеличивается число растущих полимерных цепей.

При передаче цепи происходит перенос реакционного центра с растущей полимерной цепи на другую молекулу мономера, растворителя, инициатора, полимера или других, иногда специально введенных, веществ:



где k_d — константа скорости реакции передачи цепи; M_x — растущие полимерные цепи; M_xB — неактивные полимеры; A и AB — молекулы передатчика цепи; $A\cdot$ и $M_xA\cdot$ — вновь образовавшиеся радикалы.

Если реакционная способность образовавшихся радикалов $A\cdot$ или $M_xA\cdot$ равна или больше активности макрорадикалов $M\cdot_x$, то происходит передача цепи, поскольку возникшие радикалы могут вступить с мономером в реакцию реинициирования (регенерации цепи) с константой скорости k_a :



При передаче цепи рост материальной (полимерной) цепи прекращается, а кинетическая цепь может продолжаться с одновременным развитием уже другой материальной цепи.

В том случае, когда константа передачи намного превосходит константу роста (при близких значениях констант роста и реинициирования), образуется очень низкомолекулярный полимер, называемый *теломером*.

В том случае, когда активность $AM\cdot$ меньше активности $A\cdot$ и реакция реинициирования не протекает, происходит ингибирование (замедление) реакции полимеризации. При ингибировании прекращается рост как материальной, так и кинетической цепи.

Реакции передачи цепи количественно характеризуют относительной константой передачи цепи $k_n/k_p = C$. Существенное значение могут иметь реакции передачи цепи на мономер, растворитель и полимер.

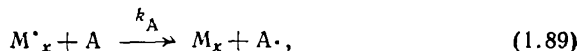
Степень полимеризации x зависит от величин констант скорости отдельных стадий реакции полимеризации. Степень полимеризации будет пропорциональна скорости роста цепи v_p и обратно пропорциональна сумме скоростей реакций, прекращающих рост материальной цепи — обрыва v_o , передачи на мономер $v_{п.м}$, на растворитель $v_{п.р}$, инициатор $v_{п.и}$ (передача на полимер в уравнение не включена). Следовательно:

$$x = v_p / (v_o + v_{п.м} + v_{п.р} + v_{п.и}) \quad (1.88)$$

Реакции обрыва и передачи цепи могут быть использованы на практике, например для стабилизации непредельных мономеров при их хранении и для регулирования процесса радикальной полимеризации.

Для стабилизации к мономерам добавляют вещества, называемые *ингибиторами*, способные обрывать растущие цепи. При этом сами ингибиторы превращаются в новые радикалы с очень малой активностью, не способные инициировать полимеризацию, т. е. начинать новую полимерную цепь. Кроме того, ингибиторы легко окисляются и поэтому разрушают пероксиды, образующиеся при взаимодействии мономера или радикала с кислородом воздуха. Ингибиторами являются хиноны (гидрохинон), ароматические амины, фенолы и другие соединения.

Реакции ингибиторов с радикалами можно записать в общем виде:



где M^*_x — растущая радикальная цепь (или радикал инициатора); A — ингибитор; $A\cdot$ — продукт его превращения; k_A — константа скорости реакции.

Неактивные радикалы $A\cdot$ могут рекомбинировать (или диспропорционировать) с активными радикалами или между собой:



Константа ингибирования $C_A = k_A/k_p$ количественно характеризует этот процесс. Ее величина зависит от вида как ингибитора, так и мономера. Например, величины C_A (ингибитор парабензохинон) при 55°C равны: для метилметакрилата — 4,5; для стирола — 518. В первом случае реакция полимеризации замедляется, во втором наблюдается ее сильное торможение. В присутствии очень сильных ингибиторов реакция полимеризации не начинается, пока не израсходуется весь ингибитор (кинетические кривые имеют резко выраженный индукционный период).

В некоторых случаях при радикальной полимеризации применяют регуляторы, также обрывающие полимерные цепи. Однако они отличаются от ингибиторов тем, что при передаче цепи образуют новые радикалы с высокой активностью, вновь начинающие полимерные цепи. Вследствие этого общая скорость полимеризации практически не меняется, но преждевременный обрыв материальной цепи ведет к снижению молекулярной массы полимера. Снижение молекулярной массы пропорционально количеству добавленного регулятора, и это позволяет получать полимеры с нужной молекулярной массой. Для эффективных регуляторов константа переноса $C_n = k_n/k_p$ близка к единице, поскольку константы скорости передачи k_n и роста k_p цепи практически равны. Активными регуляторами являются алифатические меркаптаны (особенно додецилмеркаптан).

Во многих случаях влияние растворителей на кинетику радикальной полимеризации не ограничивается только эффектом разбавления реакционной смеси. В этой смеси радикалы роста образуют, как правило, комплексы (например, π -комплексы) с мономером ($R \cdots M$) или с растворителем ($R \cdots S$), причем к полимеризации способны только комплексы с мономером. Соотношение стационарных концентраций комплексов можно записать следующим образом:

$$\frac{[R \cdots M]}{[R \cdots S]} = \frac{[M]\tau_M}{[S]\tau_S} \quad (1.91)$$

где τ_M и τ_S — средняя продолжительность существования комплексов.

Влияние растворителей на общую скорость полимеризации можно учесть, введя поправочный коэффициент φ в уравнение (1.85):

$$v' = k_p (k_i/k_o)^{1/2} [I]^{1/2} [M] \varphi, \quad (1.92)$$

где

$$\varphi = \frac{[M]_0}{[S](\tau_s/\tau_m) + [M]} \quad (1.93)$$

здесь $[M]_0$ — концентрация мономера в массе; v' — скорректированная скорость реакции.

Как видно из уравнения (1.93), растворитель влияет на v как через мольный объем (при фиксированной объемной доле растворителя), так и через соотношение τ_s/τ_m . Влияние растворителя можно оценить качественно: добавление растворителя при $\tau_s/\tau_m > 1$ приводит к уменьшению, а при значении $\tau_s/\tau_m < 1$ — к увеличению скорости реакции; при $\tau_s/\tau_m = 1$ проявляется только эффект разбавления.

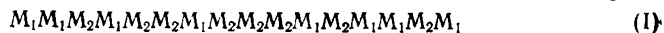
Реакции полимеризации могут осложняться макрокинетическими явлениями. Так, при радикальной полимеризации в массе (без растворителя) некоторых винильных мономеров при определенной степени превращения процесс резко ускоряется (гель-эффект), что обусловлено влиянием диффузионных факторов при нарастании вязкости системы.

1.4.3. Радикальная сополимеризация

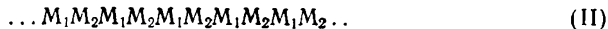
Для получения полимеров с модифицированными свойствами, сочетающими некоторые свойства различных гомополимеров, используют несколько (обычно два или три) разных мономеров, проводя реакцию их сополимеризации. Изменяя состав сополимера, можно влиять на растворимость, температуру размягчения, эластичность и на другие свойства. Соплимеры содержат чередующиеся звенья различного состава, и чем значительнее различие в структуре разнородных звеньев, тем сильнее это сказывается на свойствах сополимера. Соплимеры в настоящее время находят очень широкое применение в лаках, пластмассах и синтетических каучуках.

Выбирая различные мономеры и способы распределения повторяющихся (мономерных) звеньев в структуре макромолекул, можно получить очень широкие возможности синтеза разнообразных сополимеров. В простейшем случае, используя всего лишь два мономера M_1 и M_2 , можно синтезировать сополимеры с существенно различающимися структурами. Макромолекулы сополимеров могут состоять из чередующихся звеньев разных мономеров или из длинных полимерных блоков одного из сомономеров.

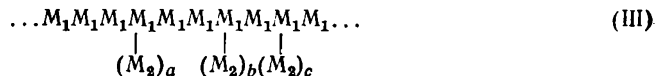
Чаще всего при обычной радикальной сополимеризации встречается статистическое распределение звеньев сомономеров:



Редко образуются сополимеры с регулярным чередованием мономерных звеньев:

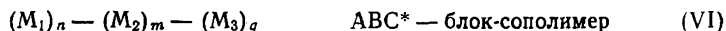
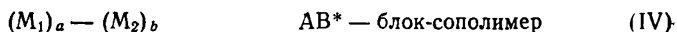


Так называемые привитые сополимеры содержат основную полимерную цепь, полученную из одного мономера M_1 , на которую привиты ковалентно связанные с нею полимерные блоки (ветви) $(M_2)_x$ другого мономера:



В привитых сополимерах (III) основные цепи могут состоять также из мономера M_2 , а боковые — из мономера M_1 .

Блочные сополимеры (блок-сополимеры) характеризуются линейным расположением полимерных блоков каждого сомономера (например, M_1, M_2, M_3):



При наименовании привитых сополимеров (III) рекомендуется применять аббревиатуру слова «привитой», например поли(стирол-пр-бутадиен), а в названиях блок-сополимеров (IV, V, VI) — слово «блок», например поли(стирол-блок-бутадиен).

В этих названиях первая из обозначенных полимерных последовательностей соответствует гомополимеру (или иногда сополимеру), полученному на первой стадии синтеза. У привитых сополимеров эта основная цепь полимера (или сополимера), на которую произведена прививка второго мономера.

Блок- и привитые сополимеры можно получать и методами поликонденсации (полиприсоединения), за счет реакционноспособных концевых (или боковых) функциональных групп полимерных цепей.

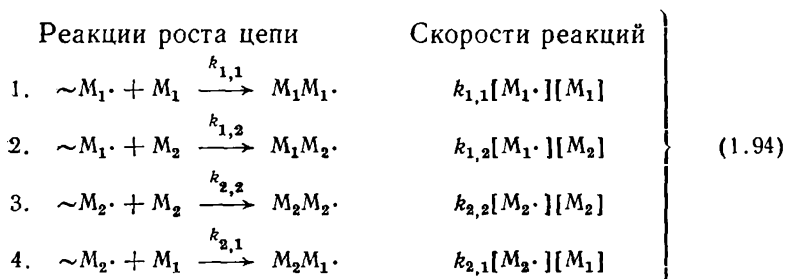
Разнообразные возможности появляются и при синтезе смешанных полимеров типа взаимопроникающих сеток (ВПС), представляющих собой систему из двух (или более) сетчатых полимеров. Входящие в структуры ВПС сетчатые гомополимеры, полученные (чаще всего последовательно) из каждого мономера, связаны между собой не химическими связями, а путем простого механического переплетения сеток. Таким путем

* Условные обозначения.

можно получать смешанные полимеры с разнообразными свойствами.

На примере бинарной сополимеризации можно установить зависимость состава исходной смеси мономеров M_1 и M_2 от мольного содержания их звеньев m_1 и m_2 в сополимерах типа (I) и (II).

В смеси двух мономеров будут протекать четыре различные реакции роста цепи (вместо одной при гомополимеризации). Обозначим растущие радикалы $\sim M_1\cdot$ и $\sim M_2\cdot$ (при концевых звеньях соответственно M_1 и M_2). Каждый радикал может реагировать как с мономером M_1 , так и с мономером M_2 , причем вероятность этих реакций пропорциональна их константам скорости:



Мономер M_1 участвует в реакциях (1) и (4). Уравнение его расхода может быть выражено следующим образом:

$$-d[M_1]/dt = k_{1,1}[M_1\cdot][M_1] + k_{2,1}[M_2\cdot][M_1]. \quad (1.95)$$

В реакциях (2) и (3) расходуется мономер M_2 :

$$-d[M_2]/dt = k_{1,2}[M_1\cdot][M_2] + k_{2,2}[M_2\cdot][M_2]. \quad (1.96)$$

Разделив уравнение (1.95) на (1.96), получим отношение скоростей вступления мономеров в сополимер:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{1,1}[M_1\cdot][M_1] + k_{2,1}[M_2\cdot][M_1]}{k_{1,2}[M_1\cdot][M_2] + k_{2,2}[M_2\cdot][M_2]} \quad (1.97)$$

В квазистационарном состоянии концентрации макрорадикалов $M_1\cdot$ и $M_2\cdot$ будут постоянны, поскольку в результате их многократного взаимного превращения установится равновесие. Следовательно, скорости реакций роста (2) и (4) при равновесии сравниваются в результате их многократного повторения:

$$k_{1,2}[M_1\cdot][M_2] = k_{2,1}[M_2\cdot][M_1]. \quad (1.98)$$

Полученное из уравнения (1.98) значение $[M_2\cdot]$ подставим в уравнение (1.97); числитель и знаменатель правой части преобразованного уравнения умножим на $[M_1]/k_{1,2}$. Произведя со-

кращение и приняв, что $r_1 = k_{1,1}/k_{1,2}$ и $r_2 = k_{2,2}/k_{2,1}$, получим:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_2[M_2] + [M_1])} \quad (1.99)$$

Отношение $d[M_1]/d[M_2]$ можно заменить на отношение концентраций звеньев этих мономеров m_1/m_2 в образующемся сополимере:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_2[M_2] + [M_1])} \quad (1.100)$$

Уравнения (1.99) и (1.100) называются *уравнениями состава сополимера*. Они показывают зависимость состава сополимера (содержание в нем звеньев мономеров m_1 и m_2) от соотношения мономеров в реакционной смеси. Величины r_1 и r_2 в этих уравнениях называются *константами относительной активности мономеров (константами сополимеризации)*.

Уравнение (1.100) можно использовать только при низких степенях превращения мономеров в реакционной смеси, т. е. на начальных стадиях сополимеризации (степень завершенности $< 0,1$). Уравнение (1.99) является дифференциальным, поэтому оно пригодно на любой стадии процесса. Точное интегрирование этого уравнения в общем виде невозможно, поэтому, вводя упрощения, получают его интегральные формы, пригодные для расчетов.

Характер кривых состава сополимера определяется величинами констант сополимеризации (рис. 1.11).

При $r_1 = r_2 = 1$ растущие цепи неизбирательны в реакциях с мономерами M_1 и M_2 , и состав сополимера всегда равен составу исходной реакционной смеси (линия азеотропа 1). Такое соотношение r_1 и r_2 является как бы частным случаем общей закономерности, при которой $r_1 r_2 = 1$. Последнее равенство справедливо при $r_1 > 1$ и $r_2 < 1$ (сополимер обогащен мономером M_1 по всей области составов — кривая 2), или при $r_1 < 1$ и $r_2 > 1$ (сополимер обогащен мономером M_2 — кривая 3). Это наблюдается при близкой реакционной способности мономеров по отношению к макрорадикалам обоих типов.

Такие системы характеризуются кривыми 2 и 3, называемыми идеальными (азеотроп не образуется). В том случае, когда r_1 и r_2 сильно различаются по величине (например, $r_1 \gg 1$, $r_2 \ll 1$), вначале будет протекать гомополимеризация одного из мономеров

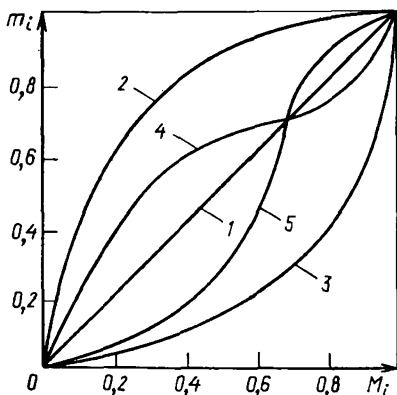


Рис. 1.11. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси (m_i и M_i — мольные доли первого мономера соответственно в сополимере и в смеси мономеров):

1 — $r_1 = r_2 = 1$ (линия азеотропной смеси);
2 — $r_1 > 1$, $r_2 < 1$; 3 — $r_1 < 1$, $r_2 > 1$; 4 — $r_1 < 1$, $r_2 < 1$; 5 — $r_1 > 1$, $r_2 > 1$

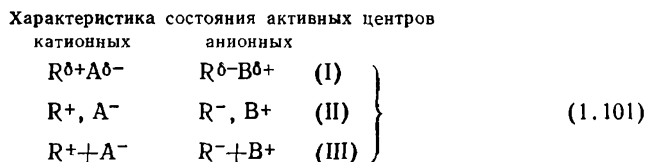
ров практически до полного его израсходования. В результате может образоваться не сополимер, а смесь двух гомополимеров. При способности макрорадикала к взаимодействию с мономером другого типа соблюдается соотношение $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$ (кривая 4). При этом наблюдается тенденция к правильному чередованию мономерных звеньев, причем оно тем регулярнее, чем меньше значения констант сополимеризации. Кривая 4 пересекает линию азеотропной смеси; точка пересечения указывает состав исходной смеси мономеров, отвечающей азеотропной. Для азеотропа характерна идентичность составов исходной смеси мономеров и сополимера.

Кривая 5 ($r_1 > 1$ и $r_2 > 1$) характеризует процесс, когда могут образоваться сополимеры, содержащие длинные последовательности из одинаковых звеньев или смесь гомополимеров ($r_1 \gg 1$, $r_2 \gg 1$). Это характерно для ионной сополимеризации.

1.4.4. Ионная полимеризация

При ионной полимеризации элементарные акты роста цепи (присоединение молекул мономера) происходят по гетеролитическому механизму. Ионная полимеризация инициируется полярными соединениями (катализаторами), которые вызывают разрыв ненасыщенных связей (углерод—углерод — кислород и др.) или раскрытие гетероциклов, содержащих кислород, азот или серу. Поэтому при ионной полимеризации можно использовать различные мономеры, не полимеризующиеся по радикальному механизму.

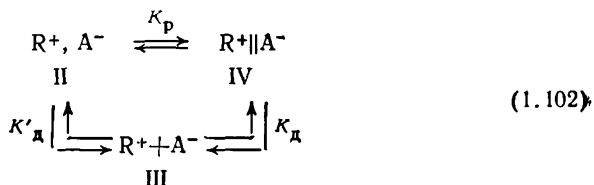
Активные центры при ионной полимеризации представляют собой подвижную равновесную систему, состоящую из иона (R^+ или R^-) и противоиона (A^- или B^+). Характер взаимодействия между ними зависит от свойств как самих ионов, так и реакционной среды. Поэтому активный центр может существовать либо в виде или молекулы (I) с поляризованной связью, или ионной пары (II) с электростатически взаимодействующими ионами, или как частично диссоциированная на свободные ионы (III) ионная пара (II):



Частичная диссоциация ионных пар на свободные ионы (III) происходит в средах с высокой полярностью. Поскольку при ионной полимеризации обычно используют растворители с невысокой диэлектрической проницаемостью, ионные катализаторы существуют преимущественно в виде ионных пар. По структуре ионные пары могут быть тесными (контактными), ассоциатами типа (R^+ , A^-) или (R^- , B^+), сольватированными молекулами растворителя, в которых ионы находятся на расстоянии, приблизительно равном сумме ионных радиусов, или же рыхлыми

(сольватно-разделенными) типа IV, в которых в межионной области находятся молекулы растворителя.

Состояние ионных пар в растворе можно показать следующей схемой:



где K_p — константа равновесия между контактными и сольватно-разделенными ионными парами; K_d и K'_d — константы диссоциации на ионы соответственно разделенных и контактных пар.

Ионная полимеризация в отличие от радикальной может протекать одновременно на активных центрах разных типов с различной реакционной способностью.

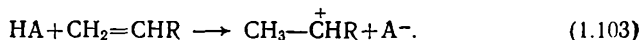
1.4.4.1. Катионная полимеризация

При катионной полимеризации активные центры растущих полимерных цепей обладают положительным зарядом, который возникает при гетеролитическом разрыве связи в катализаторах полимеризации. Активными центрами могут быть карбокатионы (ионы карбония) R_3C^+ , образующиеся при катионной полимеризации мономеров, содержащих неопределенные связи углерод—углерод, а также ионы оксония R_3O^+ , карбоксония $RO^+=CR_2$, сульфония R_3S^+ и др., которые могут образовываться, например, при полимеризации гетероциклов.

Карбокатионы R_3C^+ имеют два вакантных места во внешней электронной оболочке углерода, поэтому по реакционной способности они значительно превосходят аналогичные им карбанионы и свободные радикалы.

Катализаторами катионной полимеризации могут служить самые разнообразные соединения и системы, являющиеся сильными акцепторами электронов или электронных пар. Сильные протонные кислоты катализируют полимеризацию разнообразных мономеров, например углеводов, однако молекулярные массы получаемых полимеров не превышают несколько тысяч.

Протон атакует атом углерода с более высокой электронной плотностью:



Если анион кислоты A^- обладает значительной нуклеофильностью, то возникший карбокатион реагирует с ним со скоростью большей, чем при взаимодействии с двойной связью другой молекулы мономера. В этом случае кислота просто присоединяет-

Таблица 1.1

Компонент инициатора	Протонная кислота	Соль карб-катиона (карбония)	Комплекс кислоты Льюиса	
			с протонными основаниями	с апротонными основаниями
Катионный центр	H ⁺	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}^+ \\ \diagdown \end{array}$	H ⁺	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}^+ \\ \diagdown \end{array}$
Противоионы	[HSO ₄] ⁻ [ClO ₄] ⁻	[BF ₄] ⁻ [SbCl ₆] ⁻	[BF ₃ OH] ⁻ [AlCl ₄] ⁻	[BF ₃ OR] ⁻ [SnCl ₅] ⁻

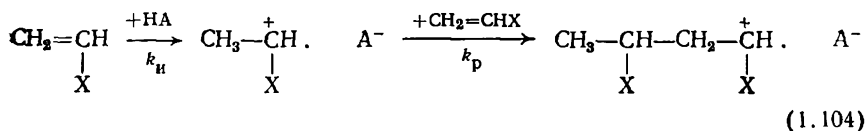
ся к неопределяемому мономеру (по правилу Марковникова). Поэтому только сильные протонные кислоты со слабонуклеофильным анионом (H₂SO₄, HClO₄, H₃PO₄) являются катализаторами, а, например, галогеноводородные кислоты обладают низким каталитическим действием из-за сравнительно высокой нуклеофильности галоген-иона.

Катализаторами, вызывающими полимеризацию практически всех катионоактивных мономеров (олефины, полиены, альдегиды, кетоны, простые виниловые эфиры, циклические эфиры, изоцианаты, различные винильные мономеры и т. д.), являются кислоты Льюиса (апротонные кислоты). Для возбуждения катионной полимеризации кислотами Льюиса во многих случаях необходимо присутствие оптимального количества сокатализатора (промотора), который участвует в образовании соответствующего комплекса. Сокатализаторами являются электронодонорные соединения — вода, протонные кислоты, спирты, простые эфиры, алкилгалогениды и другие соединения.

В табл. 1.1 приведены типы катионных инициаторов (катализаторов).

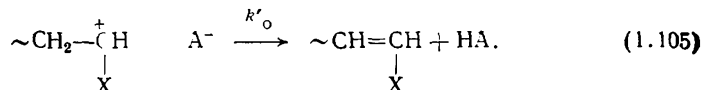
При иницировании комплексными катализаторами полимеров с большой молекулярной массой можно получить в том случае, когда анионы активных центров будут достаточно стабильными (например, анионы [ClO₄]⁻, [SbCl₆]⁻ и др.).

Для катионной полимеризации нельзя составить единую схему процесса. В качестве примера рассмотрим упрощенную схему полимеризации при иницировании сильной протонной кислотой HA:



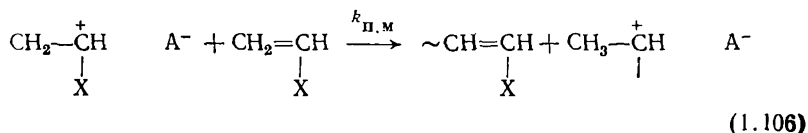
Рост цепи осуществляется путем внедрения мономера между противоионами активного центра, причем катионный центр вновь

переносится на конец растущей цепи. Обрыв цепи может произойти при достаточной нуклеофильности аниона путем образования ковалентной связи между катионом и анионом или за счет переноса протона с конца растущей цепи на противоион:



В первом случае происходит кинетический обрыв, а реакцию (1.105) можно рассматривать и как передачу цепи, поскольку катализатор регенерируется.

При передаче цепи на мономер также происходит перенос протона:



Допустив, что в системе наступает квазистационарное состояние, а обрыв происходит мономолекулярно, для реакций (1.104) — (1.106) можно записать систему кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} \text{Иницирование цепи: } v_{\text{и}} &= k_{\text{и}}[\text{C}]; \\ \text{Рост цепи: } v_{\text{р}} &= k_{\text{р}}[\text{M}][\text{M}^+]; \\ \text{Обрыв цепи: } v_{\text{о}} &= k_{\text{о}}[\text{M}^+]; \end{aligned} \quad (1.107)$$

$$\text{Передача цепи на мономер: } v_{\text{п.м}} \approx k_{\text{п.м}}[\text{M}][\text{M}^+],$$

где [C], [M] и [M⁺] — соответственно концентрация катализатора, мономера и активных центров в системе.

Приняв $v_{\text{и}} = v_{\text{о}}$ и решая соответствующие уравнения системы (1.107), получим:

$$\begin{aligned} v &= v_{\text{р}} = k_{\text{р}}(k_{\text{и}}/k_{\text{о}}) [\text{M}][\text{C}]; \\ 1/x &= \{ (k_{\text{о}}[\text{C}]) / (k_{\text{р}}[\text{M}]) \} + C_{\text{м}}. \end{aligned} \quad (1.108)$$

В реакционных средах с низким значением диэлектрической проницаемости ($\epsilon < 9$) справедливы уравнением (1.108). Если $\epsilon > 9$, обрыв может происходить бимолекулярно:

$$v_{\text{о}} = k_{\text{о}}[\text{M}^+][\text{C}], \quad (1.109)$$

поскольку в этих условиях могут существовать не только ионные пары, но и свободные катионы, и обрыв будет зависеть и от концентрации катализатора. С учетом этого получим (при $v_{\text{и}} = v_{\text{о}}$):

$$\begin{aligned} v &= v_{\text{р}} = k_{\text{р}}(k_{\text{и}}/k_{\text{о}}) [\text{M}]; \\ 1/x &= \{ (k_{\text{о}}[\text{C}]) / (k_{\text{р}}[\text{M}]) \} + C_{\text{м}}. \end{aligned} \quad (1.110)$$

Полученные уравнения не являются универсальными и в других конкретных случаях могут значительно видоизменяться. Необходимо отметить, что они сильно отличаются от уравнений для радикальной полимеризации.

Катионную полимеризацию ведут обычно при низких (отрицательных) температурах, поскольку она протекает с большой скоростью, а в качестве реакционной среды используют слабополярные растворители (дихлорэтилен, метилхлорид, хлорбензол и др.).

1.4.4.2. Анионная полимеризация

Полимеризация по анионному механизму происходит на анионных активных центрах, когда концевой атом растущей полимерной цепи обладает отрицательным зарядом, т. е. представляет собой карбанион (с положительным противоионом).

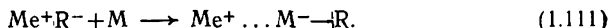
Анионные системы очень чувствительны даже к небольшим количествам примесей веществ, способных разрушить активные анионные центры (вода, спирты и др.), поэтому использование анионной полимеризации в промышленности затруднено. Несмотря на это, по анионному механизму ведут процессы получения синтетических каучуков, полимеризацию капролактама, формальдегида и др. Возникающие технологические трудности компенсируются высокой производительностью анионных процессов и возможностью получать полимеры с некоторыми специфическими свойствами. Вследствие большей концентрации активных центров скорость анионной полимеризации в 10^4 — 10^7 раз выше скорости радикальной полимеризации.

Анионными инициаторами являются доноры электронов. Иницирование можно осуществлять двумя путями:

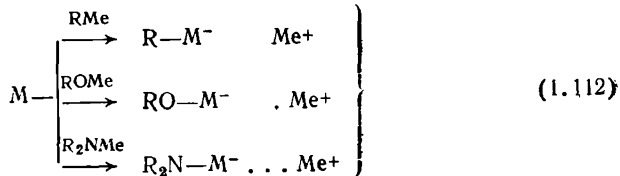
1) прямой атакой инициатора на молекулу мономера с образованием карбаниона (нуклеофильное иницирование);

2) передачей (переносом) электрона от молекулы донора на двойную связь мономера с образованием анион-радикала.

Нуклеофильное иницирование осуществляется при взаимодействии полярного соединения основного характера с непредельной связью мономера с образованием активного центра в виде ионной пары (реже — свободного карбаниона):



В качестве инициаторов этого типа можно использовать металлалкилы, алкоксиды (алкоголяты) и амиды металлов (Me):



Реакционная способность анионного инициатора обусловлена ионностью его активной связи (например, R—Me).

Однако относительная активность в реакции иницирования зависит не только от ионности связи R—Me, но и от реакционной способности аниона. Так, в алкоксидах металлов ROME связь кислород—металл более ионная, чем связь углерод—металл в металлалкилах RMe, но реакционная способность ROME по отношению к ненасыщенным мономерам значительно ниже, чем у RMe (например, они совсем не полимеризуют диеновые углеводороды). В некоторых случаях, например у широко применяемых литийорганических соединений, в неполярных средах соединения RLi (R — неполярный заместитель) представляют собой ассоциаты типа (RLi)_n с коэффициентом $n=2-6$, образующие равновесную систему из различных диссоциированных форм.

Алкоксиды ROME также образуют подобные ассоциаты (с $n=9$), которые устойчивы и в полярных растворителях при повышенной температуре. Естественно, что ассоциированные формы менее реакционноспособны, чем мономерные.

Если анионную полимеризацию ненасыщенных углеводородов проводить в условиях, при которых исключается обрыв цепи, то ее рост может продолжаться практически до полного израсходования всего мономера, причем на конце полимерных цепей будет сохраняться активный анионный центр, способный к дальнейшей реакции полимеризации (например, при добавлении в реакционную смесь новых порций мономера). Такие устойчивые макроанионы поэтому и называют «живущими» полимерами. Они образуются в растворителях, не способных к реакциям передачи цепи (тетрагидрофуран, диоксан, 1,2-диметоксиэтан).

Кинетика образования живущих полимеров в простейшем случае зависит от соотношения констант скоростей реакций иницирования (k_i) и роста (k_p) цепи. При условии $k_i \gg k_p$ скорость реакции в системах без обрыва цепи будет соответствовать скорости роста:

$$v = v_p = k_p [M] [M^-] = k_p [M] [C]_0, \quad (1.113)$$

где $[M^-]$ — общая концентрация живущих анионных центров, которая при полном отсутствии в системе агентов передачи цепи соответствует исходной концентрации инициатора (катализатора) $[C]_0$.

При $k_i \gg k_p$ возможно образование живущих полимеров с очень узким молекулярно-массовым распределением (например, распределение Пуассона), т. е. с очень однородным полимеромологическим составом. В случае $k_i \ll k_p$ процесс протекает нестационарно, и уравнение (1.113) справедливо только после завершения реакции иницирования, а образующиеся полимеры имеют широкое молекулярно-массовое распределение.

Поэтому для получения живущих полимеров с узким молеку-

лярно-массовым распределением необходимо соблюдать определенные условия при их синтезе:

1) инициирование должно быть быстрым («мгновенным»), или в качестве инициаторов следует применять низкомолекулярные живущие олигомеры;

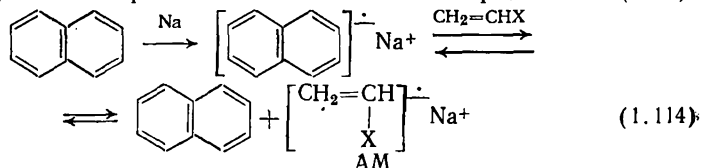
2) необходимо исключить малейшие возможности для реакций обрыва и передачи цепи;

3) полимеризация должна быть необратимой;

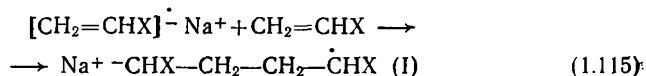
4) реакционную массу необходимо хорошо перемешивать, чтобы на всем протяжении процесса поддерживать равномерную концентрацию и температуру.

Неточное соблюдение этих рекомендаций приводит к получению полимеров с наиболее вероятным (широким) распределением.

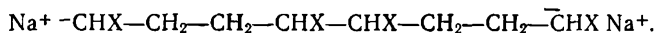
Живущие полимеры можно получать как с помощью нуклеофильного инициирования (например, в присутствии *n*-бутиллития), так и путем передачи электрона на непредельный мономер с образованием анион-радикала. Для инициирования передачей электрона используют анион-радикалы, образующиеся при взаимодействии щелочных металлов с полициклическими ароматическими углеводородами (нафталин, антрацен, дифенил). Так, при реакции металлического натрия с нафталином (акцептором) образуется анион-радикал в результате перехода одного электрона от металла на вакантную молекулярную орбиталь нафталина. При инициировании происходит одноэлектронный перенос от Na-нафталина на вакантную разрыхляющую π -орбиталь винильной группы с образованием нового анион-радикала (AM):



В анион-радикалах мономера (AM), как и в исходных иницирующих радикалах, радикальные и анионные центры еще не локализованы. Локализация (разделение) реакционных центров происходит только после присоединения второй молекулы мономера к анион-радикалу (AM) с образованием димера (I):



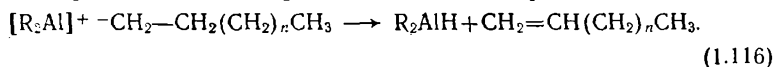
Димер (I) теоретически способен инициировать полимеризацию как радикального, так и анионного типов. Однако радикальные центры в двух молекулах димера (I) быстро рекомбинируют между собой с образованием дианионных реакционных центров:



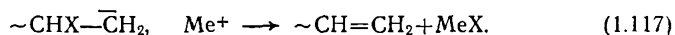
Поэтому при иницировании анион-радикалами растущие цепи обладают двумя концевыми анионными центрами и рост цепи идет в двух направлениях. Реакция роста цепи протекает, как и при катионной полимеризации.

При получении живущих полимеров обрыв цепи по окончании реакции роста осуществляется искусственным путем — введением в реакционную массу обрывателей цепи (спирт, вода и др.). Подбирая соответствующие обрыватели цепи из живущих полимеров, можно получать полимеры с необходимыми концевыми группами ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и др.). Очень важное практическое значение живущие полимеры имеют для синтеза блок-сополимеров, которые получают, добавляя к живущим полимерам другие мономеры, способные полимеризоваться на их анионных активных центрах, а также для получения особых типов полимеров — звездообразных, гребнеобразных и др.

Обрыв (ограничение роста) цепи при анионной полимеризации в других условиях может происходить путем переноса гидрид-иона (H^-) с конца растущей цепи на противоион, например при иницировании полимеризации этилена триэтилалюминием:



Алкилгидрид алюминия способен присоединяться к мономеру, начиная новую цепь. Следовательно, реакция (1.116) — это ограничение роста цепи путем ее передачи. К полной гибели активного центра приводит элиминирование галогена с конца растущей цепи:



Именно поэтому при полимеризации хлоропрена, винилхлорида или винилиденхлорида в присутствии металлалкилов реакция заканчивается задолго до израсходования всего мономера.

1.4.4.3. Ионно-координационная полимеризация

Существенное значение имеют процессы стереоспецифической полимеризации, приводящие к получению так называемых стереорегулярных полимеров, обладающих особыми свойствами.

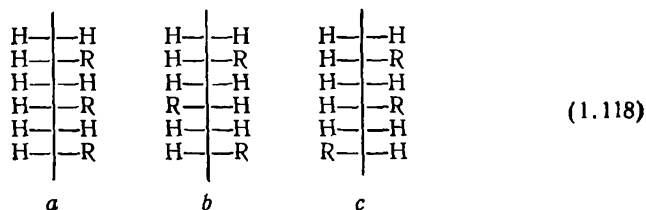
Как известно, атом углерода, имеющий четыре разных заместителя, может находиться в двух конфигурациях, представляющих взаимное зеркальное отражение. Такие конфигурации называются *стереоизомерами*.

Стереоиomerия может проявляться и в макромолекулах полимеров. В линейном полиэтилене для этого нет возможности, но если в повторяющемся звене полиэтилена заменить всего один атом водорода на другой атом или радикал, то в полимерной цепи появится третичный атом углерода. Например, в зве-

не цепи винилового полимера $R'-CH_2-CHX-R$ углеродный атом группы $-CHX-$ является центром стерической (пространственной) изомерии, и эта группа может принимать две конфигурации, не способные переходить одна в другую без разрыва связей. Следовательно, стереорегулярные полимеры можно получать из виниловых мономеров, или из диенов (*цис-транс-изомерия*).

Поскольку заместители при таком атоме углерода разные (X , H и два полимерных сегмента R' и R неодинаковой длины), такой атом часто называют *асимметрическим*. Это неточно, поскольку в действительности он оптически неактивен.

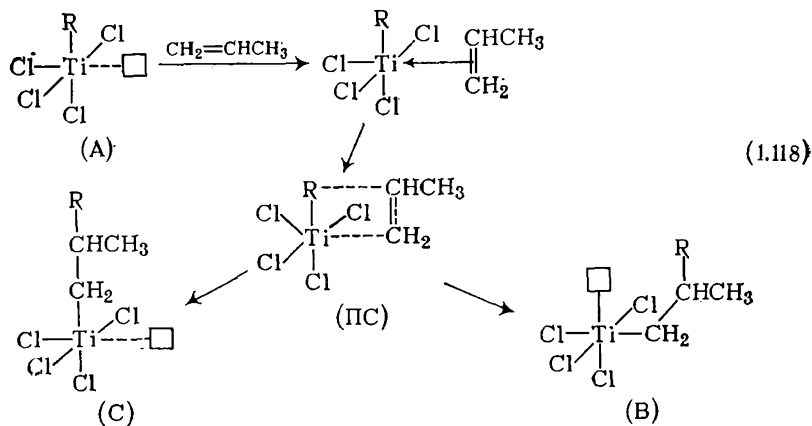
Полимеры с высокой степенью стереорегулярности называют *тактическими*; если же конфигурации распределены в макромолекуле статистически — *атактическими*. В виниловых полимерах возможны два вида стереорегулярности: если центр стерической изомерии в каждом повторяющемся звене имеет одну и ту же конфигурацию, то полимер называют *изотактическим*, а полимер, содержащий альтернативные конфигурации, — *синдиотактическим* (симметрично размещенные этилены образуют более сложные стереорегулярные структуры). Структуру таких полимеров можно пояснить, применив проекционное изображение макромолекул (по Фишеру). При этом предполагается, что основная зигзагообразная цепь макромолекул вытянута в одной плоскости. Тогда для винильных полимеров $CH_2=CHR$ возможны следующие структуры (на схемах атомы C не обозначены, углерод центра стерической изомерии находится в плоскости чертежа, вертикальные линии — связи, направленные за его плоскость):



На схеме (1.118) показаны структуры полимеров: *a* — изотактического с расположением заместителей R с одной стороны плоскости; *b* — синдиотактического с регулярно чередующимися R по обеим сторонам; *c* — атактического (гетеротактического, нестереорегулярного) со статистическим (неупорядоченным) расположением R . Полностью тактические (*изо-* и *синдиотактические*) или полностью атактические структуры полимеров возможны, по-видимому, только теоретически. Во многих полимерах содержатся последовательные изотактические или синдиотактические фрагменты цепей, в промежутках между которыми могут находиться и атактические участки.

Стереорегулярные полимеры можно получать при полимеризации любого вида (анионной, катионной, радикальной). Полимеры с высокой степенью тактичности (стереорегулярности) получают главным образом путем координационно-ионной (координационно-анионной) полимеризации, при которой перед присоединением к активному центру мономер образует координационный комплекс с гетерогенным катализатором.

Каталитические системы для стереорегулярной полимеризации очень разнообразны и индивидуальны для каждого мономера. Наибольшее значение имеют катализаторы на основе переходных металлов, так называемые катализаторы Циглера — Натта. В координационном комплексе атом переходного металла является центральным, а молекулы мономера — лигандами. При использовании этих катализаторов процесс протекает по анионно-координационному механизму. При использовании системы Циглера — Натта $[\text{TiCl}_4-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ на поверхности соли TiCl_3 образуется каталитический центр, содержащий алкильную группу. По концепции Косси, на поверхности TiCl_3 ион Ti^{3+} находится в октаэдрической координации, в которой четыре положения заняты анионами Cl^- , пятое — алкилом, а шестое — вакантно и на нем может образовываться π -комплекс с полимеризующимися олефинами. После образования π -комплекса происходит ослабление лабильной связи переходный металл—углерод (титан—алкил) и происходит внедрение мономера по этой связи через четырехцентровое циклическое переходное состояние. Реакция идет по приведенной ниже схеме (R — алкильный остаток, \square — вакансия):



Алкильная группа (полимерная цепь) к моменту внедрения следующей молекулы мономера остается в том же положении (B) или мигрирует в прежнее положение (C), так же, как в (A). Можно представить также, что из переходного состояния

{ПС) образуется непосредственно структура (С), в которой вакансии и полимерная цепь не меняются местами.

При оценке возможности получения стереорегулярных полимеров нужно учитывать следующее: тип подхода мономера (его исходную ориентацию относительно реакционного центра растущей цепи); тип атаки мономером реакционного центра (*цис*- или *транс*-раскрытие двойной связи); конфигурацию концевой звена полимерной цепи в момент атаки ее мономером. Перечисленные факторы зависят от структуры мономера и катализатора, а также от свойств реакционной среды. Все эти условия могут быть соблюдены и при использовании гомогенных каталитических систем, которые могут быть зачастую технологически удобнее и эффективнее гетерогенных катализаторов. Гомогенные катализаторы представляют собой комплексы металлоорганических соединений и соединений переходных металлов. Однако они обладают меньшей стереоспецифичностью, чем гетерогенные катализаторы; механизм их действия изучен мало.

Стереорегулярные полимеры характеризуются высокими температурами плавления (размягчения) и плохой растворимостью. Так, атактический полипропилен практически не используется, а изотактический полипропилен, имеющий высокие температуру плавления и прочность, применяется в пластмассах и волокнах. Стереорегулярные полимеры обладают высокой химической стойкостью и другими ценными свойствами.

1.4.5. Технологические способы проведения реакции полимеризации

Реакцию полимеризации обычно проводят в массе, растворе или дисперсии.

Полимеризация в массе и в органических растворителях относится к гомогенным жидкофазным процессам. Полимеризация в дисперсии является гетерофазным процессом — ее можно проводить в водной и органических фазах. Полимеризацию в дисперсии, в свою очередь, подразделяют на эмульсионную, дисперсионную и суспензионную. Выбор способа определяется рядом факторов, в основном механизмом полимеризации (радикальный, ионный), а также природой мономера и требованиями, предъявляемыми к полученному полимеру.

Классификация способов проведения полимеризации представлена в табл. 1.2.

Полимеризация в массе (или полимеризация в блоке) представляет собой способ полимеризации мономера в жидком состоянии в отсутствие специально введенных растворителей при температуре, несколько превышающей температуру плавления образующегося полимера. Этим способом можно проводить по-

Таблица 1.2

Реакционная система	Способ	Характеристика среды или непрерывной фазы	Тип полимеризации
Гомогенная жидкофазная	В массе В растворе	Мономер Органический растворитель	Радикальный, ионный, ионно-координационный
Гетерогенная	Эмульсионная Дисперсионная	Вода » Органический растворитель	Радикальный » Радикальный, ионный, ионно-координационный
	Суспензионная	Вода	Радикальный

лимеризацию по радикальному, ионному или ионно-координационному механизмам.

Этот способ обеспечивает высокий выход полимера, прост в технологическом отношении, не требует выделения и очистки продукта. Однако при проведении процесса возникают трудности, связанные с плохим тепло- и массообменом в высоковязких средах. Полимеризацией в массе получают, например, полиметилметакрилат и полистирол (по радикальному механизму), поликапролактан (по анионному механизму) и другие полимеры.

При полимеризации в растворе исходный мономер и образующийся полимер находятся в жидкой фазе в виде раствора в органическом растворителе. Этот способ используют для проведения радикальной, ионной и ионно-координационной полимеризации. Выбор растворителя и его влияние на скорость процесса и молекулярно-массовое распределение получаемых полимеров определяется в первую очередь механизмом полимеризации.

Полярность растворителя мало влияет на общую скорость радикальной полимеризации. Однако сольватационная способность растворителя, особенно его способность образовывать водородно-связанные комплексы со свободным радикалом или мономером, оказывает влияние на скорость радикальной полимеризации. Образование комплексов мономер — растворитель или радикал — растворитель чаще всего приводит к снижению реакционной способности мономера и радикала, однако это не является общей закономерностью.

Полимеры, полученные радикальной полимеризацией в растворе, как правило, имеют сравнительно низкую молекулярную массу, что в основном обусловлено реакцией передачи цепи на растворитель. Величина константы передачи цепи зависит от природы растворителя и мономера. В табл. 1.3 приведены значения констант передачи цепи на растворители при полимеризации некоторых мономеров.

Из данных таблицы видно, что меньше всего реакция передачи цепи протекает в таких растворителях, как бензол и хлорбензол. Для производных бензола активность к передаче цепи возрастает в ряду бензол < толуол < этилбензол. Спирты, кетоны, галогенсодержащие алифатические углеводороды также эффективны в реакции передачи цепи. При этом радикалы преимущественно отщепляют водород в α -положении к полярной группе.

Сопоставляя константы передачи цепи при полимеризации различных мономеров, можно видеть, что наибольшее значение эта константа имеет для винилацетата. Это объясняется очень высокой активностью растущего поливинилацетатного радикала.

Поскольку активным центром при ионной полимеризации является ионная пара, макрокатион или макроанион, то влияние природы и полярности растворителя в этом случае весьма существенно. Растворители с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью и сильной сольватирующей способностью облегчают разделение зарядов и образование свободных ионов, обладающих высокой активностью в процессах ионной полимеризации. В малополярных растворителях может происходить ассоциация активных центров.

Преимущества полимеризации в растворе состоят в легкости отвода тепла, выделяющегося при реакции, возможности получения полимера с небольшой степенью разветвленности и относительно низкой полидисперсностью. В то же время скорость полимеризации в растворе значительно ниже, чем в массе, из-за разбавления мономера растворителем, а выделять продукт полимеризации в чистом виде трудно и неэкономично. Поэтому способ радикальной полимеризации в растворе используют только в тех случаях, когда раствор полимера можно применять непосредственно, например в виде лака. Значительно более важную роль полимеризация в растворе играет при проведении ионных и ионно-координационных процессов. В этом случае вследствие высоких тепловых эффектов реакции особое

Таблица 1.3. Константы передачи цепи на растворитель при 60 °C ($k_p \cdot 10^5$) для некоторых мономеров

Растворитель	Метилметакрилат	Стирол	Винилацетат
C_6H_6	0,40	0,18	29,6
$C_6H_5CH_3$	1,70	1,25	208,9
$C_6H_5C_2H_5$	7,66	6,7	551,5
C_6H_5Cl	0,74	1,5	83,5
$CHCl_3$	4,54	5,0	1251,8
$n-C_4H_9OH$	—	0,6	203,9
CH_3COCH_3	1,95	5	117,0

значение приобретает возможность эффективного контролирования параметров процесса. В то же время высокая активность каталитических систем такого типа обеспечивает высокую скорость процесса.

При эмульсионной полимеризации мономер диспергируют в жидкой среде, не являющейся для него растворителем, и получают полимер в виде латекса со средним размером частиц 0,01—0,3 мкм. В качестве дисперсионной среды обычно используют воду. Стабильность исходной эмульсии мономера и образующегося латекса обеспечивается специально введенными эмульгаторами, в качестве которых используют анионные, катионные и неионогенные поверхностно-активные вещества. В качестве таких эмульгаторов могут быть использованы натриевые или калиевые мыла жирных кислот, четвертичные аммониевые соли, полиоксиэтилированные производные карбоновых кислот и фенолов.

Способом эмульсионной полимеризации могут быть полимеризованы мономеры, практически нерастворимые в воде (бутадиен, стирол, винилиденхлорид), слабо растворимые в воде (метилметакрилат и другие акриловые эфиры) и мономеры, сравнительно хорошо растворимые в воде (например, акрилонитрил). Физико-химические закономерности эмульсионной полимеризации в основном исследованы на системах, содержащих малорастворимые в воде мономеры.

Эмульсионную полимеризацию проводят по свободнорадикальному механизму в присутствии водорастворимых инициаторов, таких как неорганические пероксиды (персульфаты калия и аммония), гидропероксиды, а также окислительно-восстановительные иницирующие системы.

Поскольку инициатор нерастворим в мономере, образование первичных радикалов происходит в воде. Реакция между образовавшимися в водной фазе первичными радикалами и мономером осуществляется в мицеллах эмульгатора, в которых и протекает иницирование. Рост полимерных радикалов в мицеллах происходит за счет содержащегося в них мономера, который находится в динамическом равновесии с мономером, растворенным в водной фазе. Концентрация мономера в водной фазе остается постоянной до тех пор, пока имеются неизрасходованные капли мономера. В образовавшихся полимерно-мономерных частицах и осуществляется полимеризация. Схематически этот процесс представлен на рис. 1.12.

Эмульсионная полимеризация является распространенным промышленным способом получения полимеров. Она протекает с высокими скоростями и приводит к образованию продуктов с большой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением. Процесс можно проводить при невысоких температурах (0—50 °С). При полимеризации в водной фазе облег-

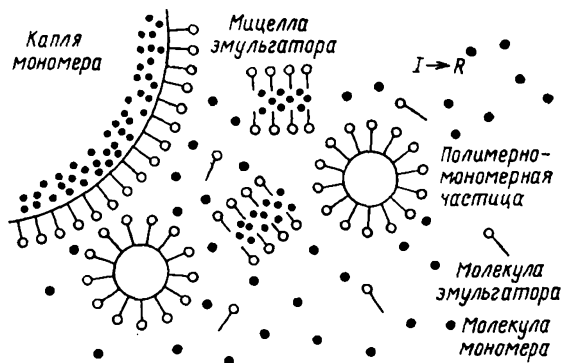


Рис. 1.12. Схема эмульсионной полимеризационной системы. Объяснение см. в тексте

чается отвод тепла реакции и исключается необходимость использования летучих, токсичных и пожароопасных органических растворителей. Латексы, полученные эмульсионной полимеризацией, можно непосредственно использовать в лакокрасочных материалах (латексные краски). К недостаткам эмульсионной полимеризации можно отнести сложность и трудоемкость выделения полимера в тех случаях, когда латекс не является целевым продуктом производства. Выделение полимера из латекса осуществляется коагуляцией с помощью раствора электролита (чаще всего NaCl). Следует также отметить, что выделенный полимер будет неизбежно загрязнен остатками эмульгатора и электролита.

Дисперсионная полимеризация — гетерогенный процесс полимеризации мономеров в водной или органической фазах с образованием устойчивой полимерной дисперсии. Наибольшее распространение в настоящее время получил способ дисперсионной полимеризации в органической фазе.

Дисперсионная полимеризация в органической фазе представляет собой полимеризацию мономера, растворенного в органическом растворителе, не растворяющем полимер. Реакционная смесь вначале гомогенна, но в ходе полимеризации выделяется полимер, после чего реакция протекает в гетерогенной системе. Полимер образуется в виде устойчивой дисперсии с размером частиц 0,1—0,5 мкм.

Для проведения процесса используют растворимые в органических растворителях инициаторы. Процесс ведут в присутствии стабилизатора, образующего на поверхности полимерных частиц защитный слой. Для предотвращения десорбции полимера-стабилизатора он должен быть закреплен на поверхности этих частиц. Это особенно существенно в том случае, когда

дисперсионную полимеризацию ведут при высокой температуре или в сильно сольватирующем растворителе. В качестве таких стабилизаторов целесообразно использовать блок- и привитые сополимеры, состоящие из двух разнородных участков (блоков) — растворимого и нерастворимого в дисперсионной среде. Нерастворимый блок (часто называемый «якорной частью») должен связываться с полимером, образующим дисперсную фазу. Таким образом, растворимый блок оказывается прикрепленным к поверхности частиц дисперсной фазы и образует лиофильный слой, полностью прикрывающий поверхность частиц.

Органическими разбавителями при дисперсионной полимеризации чаще всего служат алифатические углеводороды — гептан или циклогексан, иногда полярные жидкости — фтор- или хлорзамещенные углеводороды, сложные эфиры и спирты. Углеводороды или их смеси выбирают по температуре кипения в соответствии с требуемыми условиями полимеризации, которую обычно ведут при температуре кипения растворителя. Однако выбор растворителя зависит и от применения полимерных дисперсий. Так, если полимерную дисперсию используют в качестве лакокрасочного материала, то для ее получения нужна смесь растворителей, обеспечивающая необходимую скорость испарения при образовании пленки.

Полимерные дисперсии в органических растворителях можно получать по любому механизму полимеризации. Однако в настоящее время в основном используют свободнорадикальную дисперсионную полимеризацию непредельных мономеров (винилацетата, винилхлорида, акриловых кислот и их эфиров).

Свободнорадикальная дисперсионная полимеризация характеризуется образованием высокомолекулярного полимера при высокой скорости процесса, так как реакция обрыва цепей затрудняется вследствие малой подвижности растущих полимерных радикалов в вязкой реакционной среде.

Дисперсионную полимеризацию в водной фазе применяют для мономеров, малорастворимых в воде (например, винилацетата) и водорастворимых инициаторов. Исходная реакционная смесь состоит из двух отдельных фаз, и полимеризация протекает гетерогенно от начала и до конца процесса. Полимер образуется в виде грубой, но стабильной дисперсии с размером частиц 0,5—1 мкм. В качестве эмульгаторов используют водорастворимые полимеры, например поливиниловый спирт.

Суспензионная полимеризация представляет собой полимеризацию в каплях мономера, диспергированного в воде. Устойчивость дисперсии достигается при непрерывном перемешивании и введении стабилизаторов, предотвращающих слипание капель мономера. В качестве стабилизаторов чаще всего используют водорастворимые полимеры — поливиниловый спирт, полиакри-

ловую кислоту, некоторые эфиры целлюлозы, желатин. Полимеризацию инициируют свободнорадикальными инициаторами, растворимыми в мономере. При полимеризации в суспензии каждую отдельную каплю мономера можно рассматривать как изолированную блочную полимеризационную систему, и процесс в целом протекает так же, как и в массе. Готовый полимер, получаемый в виде гранул, отделяется от водной фазы центрифугированием или фильтрованием, промывается и сушится.

Этим способом полимеризуют мономеры, нерастворимые или малорастворимые в воде, например стирол, винилацетат, винилхлорид. Преимуществом полимеризации в суспензии являются легкость отвода тепла и простота регулирования процесса. К недостаткам можно отнести необходимость промывки и сушки гранул полимера и загрязненность последнего остатками стабилизатора.

1.5. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

В полимерных цепях макромолекул могут происходить различные химические превращения (реакции), изменяющие структуру полимера. Эти превращения могут быть трех типов.

1. Реакции полимеров, приводящие к увеличению их степени полимеризации. К этому типу превращений относятся процессы синтеза блок-сополимеров и привитых сополимеров (см. разд. 1.4.3).

2. Реакции полимеров, протекающие без изменения степени полимеризации их основных цепей. Так протекают реакции полимераналогичных превращений, при которых изменяется структура функциональных групп, связанных с основной цепью. К этому же типу относятся и специфические реакции внутримолекулярных превращений, при которых проходят реакции между функциональными группами, расположенными вдоль одной и той же полимерной цепи или между концевыми группами цепи (в последнем случае проходят реакции циклизации макромолекул).

3. Реакции, сопровождающиеся уменьшением степени полимеризации макромолекулы. Это процессы деструкции (распада, разрушения) макромолекул, проходящие в силу естественных причин или иногда вызываемые искусственно.

Элементарные акты перечисленных химических реакций полимеров практически не отличаются от элементарных актов аналогичных реакций низкомолекулярных соединений. Однако большие размеры и полифункциональность макромолекул придают некоторым особенностям реакциям полимеров. Причиной этого является ряд специфических эффектов.

Широкие возможности для синтеза новых типов полимеров с разнообразными свойствами предоставляют реакции поли-

мераналогичных превращений. Эти реакции проходят между макромолекулами и мономерными низкомолекулярными соединениями (взятыми зачастую в стехиометрическом избытке). При этом фрагменты низкомолекулярного реагента (атомы, группы атомов) входят в состав получаемого полимера.

Полимераналогичные превращения могут быть весьма разнообразными. Они представляют собой реакции замещения и присоединения, широко известные в органической химии, которые используют применительно к полимерам. Так, непредельные полимерные углеводороды, например полиизопрен (натуральный каучук), можно эпоксидировать и галогенировать, получая полимеры, содержащие в цепи эпоксидные группы или атомы галогена. Примером полимераналогичных превращений для насыщенных полимерных углеводородов (полиэтилен и др.) являются реакции их хлорирования и сульфохлорирования. Разнообразным полимераналогичным превращениям подвергается целлюлоза, образуя сложные и простые эфиры.

Некоторые полимеры можно получить только путем полимераналогичных превращений. Поливиниловый спирт не может быть получен прямой полимеризацией, поскольку мономерный виниловый спирт ($\text{CH}_2=\text{CHOH}$) не существует в свободном виде. Поэтому поливиниловый спирт получают гидролизом поливинилацетата в кислой или щелочной среде. Из поливинилового спирта, подвергая его в кислой среде ацеталированию (формальдегидом, уксусным, масляным и другими альдегидами), получают поливинилацетали — уже другой тип полимера, с иными свойствами. Дополнительным хлорированием поливинилхлорида $\{—[\text{—CH}_2—\text{CH}(\text{Cl})—]_x—\}$ получают поливинилперхлорид (перхлорвинил). Некоторые из подобных реакций будут рассмотрены ниже.

Реакции полимераналогичных превращений обладают специфическими особенностями, не присущими низкомолекулярным веществам, что обусловлено длинноцепочечной структурой полимера, которая, в свою очередь, оказывает влияние на реакционную способность их функциональных групп.

1. Пространственные (стерические) затруднения, вызываемые различной конфигурацией соседних звеньев цепи, могут привести к изменению направленности, скорости и степени завершенности реакции полимераналогичных превращений. Например, изотактические и синдиотактические виниловые полимеры имеют различную реакционную способность при этих реакциях вследствие неодинаковых условий реализации эффективного переходного состояния реакции.

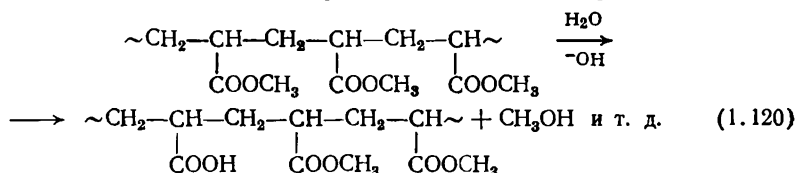
2. Конформация макромолекул в реакционной среде (в частности, возможность их свертывания в статистический клубок), их электростатическое взаимодействие с реагентами, явления

ассоциации и агрегации компонентов реакции также влияют на полимераналогичные превращения.

3. На реакционную способность определенной функциональной группы (звена) может влиять ее ближайшее окружение, изменяющееся в ходе полимераналогичных превращений. Этот так называемый «эффект соседа», могущий вызвать изменение скорости и механизма полимераналогичной или внутримолекулярной реакции, обусловлен влиянием прореагировавшей группы на соседнюю, еще не вступившую в реакцию. Следовательно, реакционная способность данной группы или звена может быть функцией степени завершенности (конверсии) реакции.

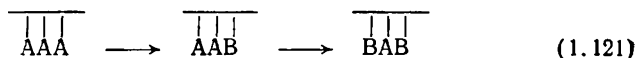
Количественно оценить влияние на процесс всех перечисленных факторов очень трудно. В полимераналогичных превращениях наиболее четко проявляется эффект соседних звеньев (эффект соседа). Он может ускорять реакцию (анхимерное содействие) или замедлять ее.

Рассмотрим реакцию гидролиза полиметилакрилата:



Образовавшиеся при гидролизе карбоксильные группы в цепи могут оказывать влияние на последующий гидролиз соседних сложноэфирных групп.

Подобные процессы можно описать по упрощенной схеме. Если исходный полимер содержит в повторяющихся звеньях функциональные группы А, способные при полимераналогичном превращении переходить в группы В под влиянием избытка низкомолекулярного реагента, то можно записать:



В соответствии с уравнением (1.121) можно различать три типа расположения реагирующей группы А:

1. Группы с двумя соседями А — триады типа ААА (их концентрация N_0 , константа скорости реакции превращения А в В — k_0);

2. Группы с соседями А и В — триады типа ААВ (концентрация N_1 , константа k_1);

3. Группы с двумя соседями В — триады ВАВ (концентрация N_2 , константа k_2).

Тогда суммарная скорость реакции будет равна:

$$-dN_A/d\tau = k_0N_0 + k_1N_1 + k_2N_2, \quad (1.122)$$

где $N_A = N_0 + N_1 + N_2$ — общая концентрация групп (звеньев) А.

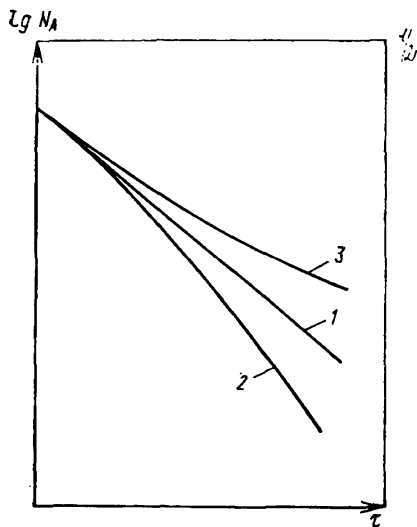


Рис. 1.13. Анаморфозы кинетических кривых реакций полимераналогичных превращений (N_A — концентрация групп А; τ — время). Объяснение см. в тексте

Соотношение величин констант $k_0:k_1:k_2$ может сильно влиять на кинетику процесса и строение образующегося нового полимера. Возможны три предельных случая:

а) $k_0=k_1=k_2$. Влияния соседних звеньев нет. Уравнение скорости реакции имеет обычный вид:

$$-dN_A/d\tau = k(N_0 + N_1 + N_2) = kN_A. \quad (1.123)$$

При избытке низкомолекулярного реагента превращение А в В можно считать реакцией псевдопервого порядка. Следовательно,

$$N_A = N_A^0 e^{-k\tau}, \quad (1.124)$$

где N_A^0 — исходная концентрация групп А.

Кинетическая кривая такой реакции спрямляется в полулогарифмической системе координат (рис. 1.13, прямая 1);

б) $k_0 \leq k_1 \leq k_2$. Ускоряющий эффект соседа, математическая обработка кинетических данных сложная. Этому процессу соответствует кривая 2;

в) $k_0 \geq k_1 \geq k_2$. Замедляющий эффект соседних звеньев; кинетическая зависимость соответствует кривой 3.

Следует отметить, что знание кинетики и механизма макромолекулярных реакций имеет большое практическое значение.

1.6. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

Для получения лакокрасочных материалов можно использовать пленкообразующие системы различных видов, в том числе растворы в органических растворителях, водные дисперсии, органо-дисперсии и 100%-ные пленкообразующие системы.

Наиболее широко распространенными в настоящее время являются однофазные пленкообразующие системы, представляющие собой растворы пленкообразующих в органических растворителях. Эти растворители токсичны, огнеопасны, взрывоопасны и загрязняют атмосферу, в которую они попадают при от-

верждении покрытий. Поэтому такие пленкообразующие системы являются экологически неполноценными, что обуславливает необходимость практически полного перехода на композиции с минимальным содержанием (или полным отсутствием) растворителей.

1.6.1. Растворы пленкообразующих в органических растворителях

При растворении полимеров и олигомеров в органических растворителях образуются термодинамически равновесные однофазные системы с молекулярно-дисперсными компонентами (истинные растворы). Содержание растворителей в них может изменяться в широких пределах — от 10 до 90% (масс.).

Пленкообразующие системы этого типа имеют ряд достоинств. Они могут быть легко приготовлены из подавляющего большинства пленкообразующих веществ, причем технология их изготовления очень проста. Такие системы, как правило, имеют очень хорошую способность растекаться по поверхности (так называемый «розлив»), что обусловлено низким поверхностным натяжением органических растворителей. Последние в процессе формирования покрытия довольно легко улетучиваются из пленки, поскольку теплота их парообразования невысока.

Вместе с тем эти системы имеют и существенные недостатки. Они пожароопасны и токсичны, и, кроме того, при применении этих материалов в процессе отверждения (сушки) покрытий происходят безвозвратные потери растворителей, которые часто составляют 50—60% (и даже более) от массы лакокрасочного материала. Поэтому в последнее время появилась тенденция увеличивать содержание основного вещества (пленкообразующего) в лакокрасочных материалах (материалы с высоким содержанием основного вещества).

Выбор растворителей для пленкообразующих систем проводится с учетом растворяющей способности и скорости испарения органических жидкостей, технологических свойств лакокрасочного материала, экономических факторов, а также требований техники безопасности (взрыво- и пожароопасность, токсичность) и экологии.

Основы подбора растворителей для полимеров по их растворяющей способности до сих пор имеют полуколичественный характер. Хорошо известно эмпирическое правило, что химическое и структурное сходство полимера и органической жидкости облегчают растворение («подобное растворяется в подобном»). Были сделаны попытки количественной оценки растворяющей способности органических жидкостей по отношению к тому или иному полимеру с помощью понятия «плотность энергии когезии» D_k . Энергия когезии E_k — это энергия, необходимая для

разрушения всех межмолекулярных контактов и отнесенная к одному молю вещества — кДж/моль. Для растворителей E_k равна энергии испарения. Отнеся ее к единице мольного объема V_m ($\text{м}^3/\text{моль}$), получим величину плотности энергии когезии $D_k = E_k/V_m$ (кДж/ м^3).

Для практической оценки взаимной растворимости веществ, в том числе полимеров и органических жидкостей, используют не плотность энергии когезии, а производную от этой величины, названную *параметром растворимости* δ , который равен $\delta = (D_k)^{1/2}$.

Параметр растворимости органических жидкостей определяют обычно по теплоте испарения:

$$\delta = [(\Delta H - RT)/V]^{1/2}, \quad (1.125)$$

где ΔH — энтальпия испарения, кДж/моль.

Поскольку полимер нельзя испарить, параметр его растворимости определяют косвенными методами, например по набуханию или растворению полимера в жидкостях с известными параметрами растворимости, или рассчитывают по суммарной энергии когезии атомных групп полимера.

Для этого можно использовать уравнение:

$$\delta = (\rho \Sigma F_i)/M, \quad (1.126)$$

где ρ — плотность полимера, кг/ м^3 ; F_i — вклад отдельных групп в энергию когезии, (МДж/ м^3) $^{1/2}$ /моль; M — масса повторяющегося звена полимера, кг/моль.

Растворение полимеров будет происходить при любом соотношении компонентов при условии, что молярная энтальпия смешения ΔH близка к нулю. Ее можно подсчитать по уравнению

$$\Delta H = (\delta_1 - \delta_2)^2 V \phi_1 \phi_2,$$

где δ_1 , δ_2 — параметры растворимости; ϕ_1 , ϕ_2 — объемные доли компонентов.

Величина $\beta = (\delta_1 - \delta_2)^2$ называется *параметром совместимости*. Чем она меньше (чем ближе значение параметров растворимости), тем лучше совместимость компонентов.

Органические жидкости, имеющие величины δ , близкие к соответствующим величинам отдельных полимеров (при сходстве химического строения), действительно являются их хорошими растворителями. Так, поливинилхлорид ($\delta = 19,1$) растворяется в дихлорэтано ($\delta = 19,6$) и *o*-дихлорбензоле ($\delta = 20,6$). Полиолефины (полиэтилен, полипропилен — соответственно $\delta = 15,9$ и $16,2$) растворяются в алифатических углеводородах (гексане и октане, имеющих соответствующие величины $\delta = 14,6$ и $15,1$), полистирол ($\delta = 18,2$) — в бензоле и толуоле ($\delta = 18,2$). Хорошими растворителями эпоксидных олигомеров ($\delta = 19,8$) являются ацетон ($\delta = 20,0$) и диоксан ($\delta = 20,0$). В то же время

при полном несходстве химического строения органической жидкости и полимера даже при хорошем совпадении их величин δ полимер не растворяется. Так, полистирол ($\delta=18,2$) не растворяется в кетонах (для метилэтилкетона $\delta=18,6$, ацетона — $\delta=20,0$). Такие отклонения в растворимости полимеров связаны с наличием в системе сильных специфических взаимодействий полимер — растворитель, которые не учтены при выборе критерия растворимости полимера по сходству параметров растворимости. К специфическим взаимодействиям относят водородные и координационные связи, образующиеся при участии функциональных групп в полимере и растворителе, в частности гидроксильной, карбоксильной, сложноэфирной, эпоксидной, уретановой, аминной, амидной и др. Для таких систем плотность энергии когезии не всегда может служить критерием растворимости.

Попытки количественного учета межмолекулярных взаимодействий различного характера привели к появлению так называемого трехмерного параметра растворимости, который можно представить в виде векторной суммы величин трех частных параметров:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2, \quad (1.127)$$

где δ_d — параметр, учитывающий дисперсионные взаимодействия; δ_p — параметр, учитывающий дипольные и индукционные взаимодействия, характерные для полярных молекул; δ_h — параметр, учитывающий взаимодействия, обусловленные водородными связями.

Расчет соответствующих величин δ в этом случае возможен только с использованием эмпирических уравнений.

Трехмерный параметр может быть использован для определения области растворимости полимеров. Несмотря на то что параметр растворимости можно рассчитать, область растворимости обычно определяют только экспериментально — по растворимости данного полимера в различных растворителях. Нагляднее всего это можно проиллюстрировать, используя тройную диаграмму на плоскости (треугольник Гиббса). Перевод тройных параметров в координаты на этой диаграмме осуществляют, находя доли частных параметров от их суммы:

$$f_d = 100 \frac{\delta_d}{\sum \delta_i}; \quad f_p = 100 \frac{\delta_p}{\sum \delta_i}; \quad f_h = 100 \frac{\delta_h}{\sum \delta_i} \quad (1.128)$$

Выраженные таким образом параметры дисперсионного, полярного и водородного взаимодействия в сумме дают 100. Каждый растворитель может быть изображен на площади треугольника точкой с координатами, соответствующими его величинам: f_d , f_p и f_h .

С помощью тройной диаграммы может быть выбрана и оптимальная смесь растворителей для каждого олигомера. Пара-

метр растворимости для смеси растворителей $\delta_{см}$ — величина аддитивная и может быть рассчитан по уравнению

$$\delta_{см} = \left(\sum_i x_i V_i \delta_i \right) / \left(\sum_i x_i V_i \right), \quad (1.129)$$

где V_i — мольный объем i -го компонента; x_i — мольная доля i -го компонента; $x_i = (C_i/M_i) / \sum_i (C_i/M_i)$; здесь C_i — концентрация компонента, % (масс.).

Практически, например, для расчета состава бинарной смеси растворителей, выбранных с учетом технологических, экономических и других факторов, на диаграмму наносят точки, соответствующие их параметрам растворимости. Соединяя эти точки прямой линией, находят на ней точку, расположенную в наибольшей близости к точке олигомера, а затем по координатам этой точки определяют оптимальный состав смеси.

В состав растворителей могут входить и органические жидкости, не растворяющие олигомеры, координаты которых расположены вне области их растворимости. Их обычно называют разбавителями.

Пара «растворитель — разбавитель» должна выбираться с таким расчетом, чтобы прямая, соединяющая точки с координатами растворителя и разбавителя, проходила вблизи точки олигомера. Такая смесь является растворяющей только на отрезке, попадающем в область растворимости. Наибольшей растворяющей способностью обладают смеси растворителей, координаты которых расположены с противоположных сторон точки, соответствующей олигомеру.

Растворяющую способность органической жидкости можно количественно оценить и на основе термодинамических соображений.

Вещество В растворяется в жидкости (растворителе), если оно имеет сродство к растворителю (и раствору) большее, чем к своей собственной фазе (к самому себе). Сродство В к данной фазе определяется величиной его химического потенциала μ_B (парциальной мольной энергией Гиббса, Дж/моль) в этой фазе. Сродство тем выше, чем ниже химический потенциал. Поэтому, если μ_B — химический потенциал вещества в собственной фазе, а μ_{BS} — его потенциал в растворе, то вещество В будет обладать более высоким сродством к раствору в том случае, когда разность $(\mu_B - \mu_{BS})$ имеет положительное значение. Растворяющая сила (способность) d_B растворителя вещества В равна (безразмерная величина):

$$d_B = (\mu_B - \mu_{BS}) / (RT), \quad (1.130)$$

где R — газовая постоянная, равная $8,315 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; T — абсолютная температура, К.

Химический потенциал раствора μ_{BS} зависит от объемной доли растворенного вещества и возрастает с ее увеличением.

Если значение d_B положительно, то сродство В к растворителю больше, чем к своей фазе, и растворение происходит беспрепятственно. При отрицательном значении d_B растворимость затруднена и может происходить разделение на фазы. При $d_B=0$ устанавливается равновесие, и молярная доля растворенного вещества соответствует насыщению раствора.

С позиций термодинамики d_B равна сумме двух величин, имеющих вполне определенный физический смысл:

$$d_B = -\Delta H_t / (RT) + \Delta S_t / R. \quad (1.131)$$

Первый член уравнения ΔH_t соответствует теплоте, поглощенной системой при переносе одного моля В из своей фазы в раствор. Второй член характеризует соответствующее изменение энтропии системы.

Если вещество В является полимером, содержащим r повторяющихся звеньев, то растворяющую силу для полимера d_p можно представить следующим образом:

$$d_p = r d_m, \quad (1.132)$$

где d_m — растворяющая сила, отнесенная к повторяющемуся звену.

В свою очередь,

$$d_m = (\mu_m - \mu_{ms}) / (RT), \quad (1.133)$$

где μ_m и μ_{ms} — химические потенциалы повторяющегося звена соответственно в собственной фазе (полимере) и в растворе.

Следует отметить, что d_m характеризует растворяющую силу только определенного растворителя по отношению к определенному полимеру (его повторяющемуся звену). Для данного полимера другого типа значение d_m может меняться. Например, оно уменьшается при переходе от аморфного к кристаллическому состоянию полимера. При снижении молекулярной массы полимера d_m повышается.

В уравнении (1.132) не учтено влияние концевых групп полимера, которым при достаточно больших молекулярных массах можно пренебречь.

Сравнение методов с использованием параметров растворимости и термодинамического метода показало, что результаты, полученные термодинамическими расчетами, лучше совпадают с экспериментальными данными. Это обусловлено тем, что параметры растворимости не учитывают энтропийных эффектов при растворении.

При подборе растворителей необходимо принимать во внимание некоторые особенности растворов полимеров. Изменение температуры при внешних воздействиях может привести к разделению раствора на фазы. Для систем полимер — растворитель, как и для низкомолекулярных веществ (например, для

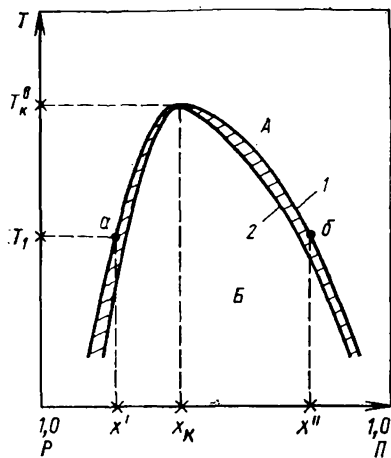


Рис. 1.14. Фазовая диаграмма полимер (П) — растворитель (Р). На оси абсцисс отложен состав (в долях). Объяснение см. в тексте

систем жидкость — жидкость), можно построить диаграммы состояния, или фазовые диаграммы, которые характеризуют подчинение данной системы правилу фаз Гиббса. Для двухкомпонентных систем эта диаграмма представляет собой кривую растворимости в координатах температура — состав.

Для двухкомпонентной системы полимер — растворитель фазовые диаграммы могут иметь различный вид. Рассмотрим диаграмму (рис. 1.14) с верхней критической температурой растворения (ВКТР), равной $T_{к^в}$. Подвижность молекул компонентов смеси влияет на равновесные концентрации сосуществующих фаз. Поэтому кривая растворимости для системы полимер — растворитель сдвигается в область низких концентраций полимера, так как подвижность макромолекул значительно меньше, чем у молекул растворителя.

Для двухкомпонентной системы полимер — растворитель фазовые диаграммы могут иметь

Кривая взаимного растворения (смешения) отделяет (см. рис. 1.14) однофазную область неограниченного смешения А от двухфазной области ограниченного смешения В. Переход фазы А в фазу В (и наоборот) совершается при температуре фазового расслоения, в данном случае $T_{к^в}$ (ВКТР). Фаза А представляет собой гомогенный истинный раствор полимера в растворителе. В фазе В при температурах ниже $T_{к^в}$ происходит расслоение однофазного раствора полимера на две фазы. Для полимерных систем характерно существование пограничной области критического (метастабильного) состояния раствора полимера, образование которой обусловлено полидисперсностью полимера и неодинаковой растворимостью различных полимергомологов. Эта пограничная область существует на грани фазового перехода.

Следовательно, при температуре, равной (или выше) $T_{к^в}$, существует устойчивый истинный раствор полимера с концентрацией $x_{к}$. Кривая 1 (см. рис. 1.14) разделяет области существования однофазного (фаза А) и метастабильного (заштрихованная область) растворов и называется *бинодалю*. Температуры и концентрации, отвечающие бинодалю 1, характеризуют те условия, при которых устойчивый истинный раствор полимера переходит в метастабильное состояние и образует коллоидный раствор с зарождающейся в нем новой фазой. Области метастабильного и неустойчивого (фаза В) растворов разделены кривой 2, называемой *спинодалю*. При температурах $< T_{к^в}$ начинается расслоение на две фазы, состав которых можно определить, проводя горизонтальные линии, параллельные оси абсцисс и пересекающие кривую 1 на уровне соответствующей температуры. На рис. 1.14 показано, что при $T < T_{к^в}$ существуют две фазы (точки а и b на бинодалю), имеющие составы x' и x'' . В практически изученных системах равновесные концентрации полимера в фазе I (концентрация x') очень малы. Эта фаза является раствором полимера в растворителе. Фаза II (концентрация x'')

содержит много полимера и представляет собой как бы раствор растворителя в полимере. Состав фазы II сильно зависит от ее вязкости. Если вязкость невелика, то происходит ее полное отделение от фазы I с расслоением системы с образованием двух жидких слоев. Чаще всего вязкость фазы II, богатой полимером, настолько велика, что в области расслоения B не наступает полного разделения фаз. Образуется гетерогенная смесь, в которой низковязкая фаза I распределена в высоковязкой устойчивой фазе II. Такие системы относятся к студиям.

На основании изложенного можно сделать важный практический вывод о том, что T_k^a всегда должна быть ниже температуры эксплуатации (или хранения) лакокрасочного материала, во избежание его расслоения на фазы.

На практике очень редко используют индивидуальные растворители. Это обусловлено как экономическими факторами, так и технологическими требованиями. Разбавители вводят в основном по экономическим соображениям.

Качество образующейся пленки (ее сплошность, глянец, декоративный вид и т. п.) во многом зависит от скорости улетучивания растворителя при пленкообразовании. Слишком быстрое улетучивание растворителя может привести к сильному охлаждению пленки и вследствие этого — к ее помутнению за счет конденсации на поверхности влаги из окружающей среды. Кроме того, в этом случае могут образоваться пористые пленки, а также пленки с более высокими внутренними напряжениями, поскольку при большой скорости удаления растворителя не успевают пройти релаксационные процессы. Пористые пленки могут образоваться и при слишком медленном улетучивании растворителя, например при формировании пленок из термоактивных пленкообразующих.

Для обеспечения нормальных условий пленкообразования наиболее целесообразным оказывается введение в пленкообразующую систему одновременно нескольких растворителей, отличающихся по своей летучести и температуре кипения. В случае применения наряду с растворителями и разбавителей последние должны обладать большей летучестью, чем растворители, во избежание коагуляции полимера при пленкообразовании.

При выборе растворителей и разбавителей для лакокрасочных материалов необходимо учитывать их взрыво- и пожароопасность, а также токсическое действие на организм человека.

Промышленность выпускает большое число разнообразных смесевых растворителей различного назначения. Приводим некоторые составы [% (масс.)]:

1. Растворитель Р-5. Состав: ацетон — 30, бутилацетат — 30, ксилол — 40; применение — перхлорвиниловые, эпоксидные, кремнийорганические, полиакрилатные пленкообразователи;

2. Растворитель Р-189. Состав: бутилацетат — 13, кси-

лол — 13, метилэтилкетон — 37, этилгликоляцетат — 37; применение — полиуретановые, уралкидные пленкообразователи;

3. Растворитель РС-2. Состав: ксилол — 30, уайт-спирит — 70; применение — тощие и средние пентафталевые, масляные, битумные пленкообразователи.

1.6.2. Полимерные органодисперсии

Полимерными органодисперсиями называют двухфазные пленкообразующие системы, в которых дискретной (дисперсной) фазой являются полимерные частицы коллоидных размеров, а непрерывной фазой (дисперсионной средой) — органические жидкости.

Пленкообразующие системы органодисперсного типа в последнее время получили распространение в связи с более широким использованием в лакокрасочной промышленности высокомолекулярных синтетических полимеров, плохо растворимых в органических растворителях. Основное достоинство органодисперсий на основе этих полимеров в сравнении с системами растворного типа — сравнительно низкая вязкость ($< 0,05$ Па·с) при относительно высоком содержании основного вещества (50—60%), которая не зависит от молекулярной массы полимера.

В виде органодисперсий для приготовления лакокрасочных материалов наиболее часто используют высокомолекулярные термопластичные полимеры, такие как поливинилхлорид и его сополимеры, политетрафторэтилен, полиакрилаты, полиэтилен и только в отдельных случаях — терморезактивные полимеры.

Применение органодисперсий в качестве лакокрасочных материалов позволило значительно расширить возможные пути использования отдельных видов полимеров (особенно плохо растворимых в органических растворителях) в лакокрасочной промышленности, а в большинстве случаев также заменить дорогостоящие и токсичные растворители на более дешевые и менее вредные, значительно сократить количество вредных выбросов в атмосферу и улучшить санитарно-гигиенические условия труда.

Органодисперсии могут быть лиофильными, лиофобными и переходного типа. Если полимерная (дисперсная) фаза не растворяется и не набухает в дисперсионной среде (органической жидкости), дисперсию называют *лиофобной*. При ограниченном набухании полимера (его повышенном сродстве к дисперсионной среде) образуется органодисперсия переходного типа. В том случае, когда полимерная фаза способна растворяться в жидкости, дисперсия является *лиофильной*. Если выразить это через термодинамическое сродство фаз (энергию Гиббса), то при $\Delta G > 0$ образуются термодинамически неустойчивые и не-

обратимые лиофобные и переходные дисперсии, которые нужно стабилизировать. Лиофильные дисперсии термодинамически устойчивы и обратимы, они подобно истинным (молекулярным) растворам могут образовываться самопроизвольно ($\Delta G < 0$). В первом случае $\Delta G > 0$ можно рассматривать как изменение поверхностной энергии системы, во втором $\Delta G < 0$ представляет собой энергию смешения. Это означает, что переход в равновесное состояние из любого другого состояния происходит с уменьшением энергии Гиббса. В соответствии с известным уравнением термодинамики

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.134)$$

можно сказать, что $\Delta G < 0$ будет справедливо при соблюдении условий $(\Delta H - T\Delta S) < 0$ и $\Delta H < T\Delta S$. Изменение энтальпии ΔH характеризует межфазное взаимодействие (уменьшение межфазного натяжения). В гетерогенной дисперсной системе межфазное натяжение не должно снизиться до нуля во избежание перехода дисперсии в истинный раствор. В гетерогенной лиофильной дисперсии остаточная поверхностная энергия компенсируется энтропийной составляющей, которая возможна только у дисперсий, частицы которых способны к броуновскому движению.

Установлено, что существование устойчивых гетерогенных систем возможно при условии отсутствия роста энергии Гиббса с увеличением межфазной поверхности системы (при стабильном межфазном натяжении) или с уменьшением размеров частиц. Самопроизвольное увеличение межфазной поверхности возможно в случае компенсации поверхностной энергии за счет увеличения энтропии системы. Последнее происходит при повышении дисперсности системы (так называемое *самопроизвольное диспергирование*).

Рассмотрим уравнение Вант-Гоффа для осмотического давления π -золя:

$$\pi V = nkT, \quad (1.135)$$

где V — объем золя, содержащий n частиц; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура, К.

В том же объеме для сферических частиц радиусом r поверхностная энергия ΔG^s составит:

$$\Delta G^s = n \cdot 4\pi r^2 \sigma, \quad (1.136)$$

где σ — межфазное натяжение.

Устойчивое равновесие в дисперсной системе возможно только при $\sigma = \sigma_{\text{крит}}$. Из уравнений (1.135) и (1.136) получим:

$$nkT = n \cdot 4\pi r^2 \sigma_{\text{крит}}. \quad (1.137)$$

Отсюда

$$\sigma_{\text{крит}} = kT / (4\pi r^2), \quad (1.138)$$

или в обобщенном виде:

$$\sigma_{\text{крит}} = \gamma kT / \delta^2, \quad (1.139)$$

где γ — безразмерный коэффициент; δ — средний размер частиц.

Полученное уравнение Ребиндера — Шукина (1.139) определяет величину $\sigma_{\text{крит}}$, при которой возможно самопроизвольное диспергирование, т. е. термодинамическая устойчивость дисперсии. В соответствии с этим при $\sigma > \sigma_{\text{крит}}$ дисперсия будет лиофобной, при $\sigma < \sigma_{\text{крит}}$ она является лиофильной, а при $\sigma \approx \sigma_{\text{крит}}$ дисперсия относится к переходному типу.

При прочих равных условиях вязкость образующейся дисперсии (рис. 1.15) определяется ее характером и уменьшается в ряду: лиофильные дисперсии $>$ дисперсии переходного типа $>$ лиофобные дисперсии.

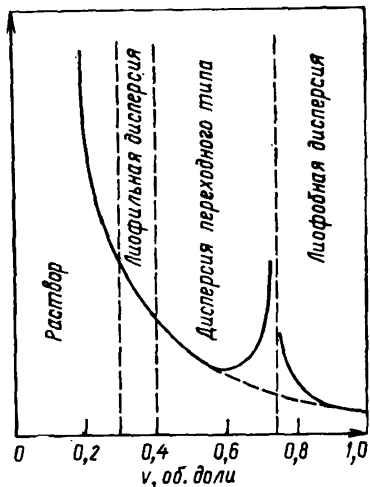
Поскольку одним из основных преимуществ органодисперсий, применяемых в качестве пленкообразующих систем, является их невысокая вязкость в сравнении с растворами, то наиболее целесообразным оказывается использование лиофобных дисперсий и дисперсий переходного типа. Лиофильные дисперсии в качестве пленкообразующих систем практически не применяются.

Основными компонентами лиофобных органодисперсий являются пленкообразующие и не растворяющая полимер органическая жидкость (разбавитель). Как правило, в качестве разбавителя используют самые дешевые продукты — нефтяные углеводороды и спирты. Ввиду того что в лиофобных органодисперсиях величина межфазного поверхностного натяжения значительно выше критической, для повышения их агрегативной устойчивости в них вводят поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Дисперсии, стабилизированные ПАВ, могут храниться в течение длительного времени. Примером дисперсий лиофобного типа, стабилизированных ПАВ, являются дисперсии политрифторхлорэтилена в этаноле, в которых содержание основного вещества может достигать 36%.

Иногда для получения стабильных лиофобных дисперсий используются полимеры, в состав которых специально введены звенья, имеющие сродство к дисперсионной углеводородной среде и выполняющие функции внутреннего стабилизатора. Лиофобные дисперсии с внутренними стабилизаторами имеют еще более высокую стабильность. Примером лиофобной дисперсии с внутренним стабилизатором является дисперсия полиакрилата в смеси неполярных органических жидкостей (ксилол и уайт-спирит) с содержанием основного вещества до 60%, для получения которой используется полиметакрилат, содержащий в сложноэфирной группе длинноцепочечный радикал.

Рис. 1.15. Зависимость вязкости от типа дисперсной системы, определяемой содержанием разбавителя в дисперсионной среде



Нестабилизированные лиофобные органодисперсии недолго сохраняют свою стабильность, после чего разрушаются. Монолитная сплошная пленка на основе лиофобных органодисперсий может быть получена при условии ее термической обработки, в процессе которой происходит «спекание» частиц полимера.

В органодисперсии переходного типа в отличие от лиофобных дисперсий помимо пленкообразующего и разбавителя должен входить еще один основной компонент — органическая жидкость, являющаяся хорошим растворителем полимера и смешивающаяся с разбавителем. Ее обычно называют *диспергатором*. При введении диспергатора увеличивается средство полимера к дисперсионной среде, в результате чего величина межфазного поверхностного натяжения снижается, что, в свою очередь, приводит к повышению стабильности этих дисперсий в сравнении с лиофобными. В органодисперсиях переходного типа дискретной фазой являются частицы пленкообразующего, набухшего в растворителе, а непрерывной фазой — смесь разбавителя и растворителя. Следует точно выдерживать необходимое соотношение диспергатора и разбавителя в системе. Изменение этого соотношения может привести к образованию лиофобной (избыток разбавителя) или лиофильной (избыток диспергатора) дисперсии. Выбор оптимальной системы полимер — разбавитель — диспергатор проводится с учетом получения дисперсии, обладающей по возможности меньшей вязкостью при достаточно высоком содержании основного вещества, хорошей стабильностью и низкой (в отличие от дисперсий лиофобного типа) температурой пленкообразования (отпадает необходимость в термической обработке).

Как показано на рис. 1.15, дисперсии переходного типа имеют более низкую вязкость, чем лиофильные. Однако в пограничной области вблизи перехода к лиофобному состоянию имеется тенденция к нарастанию вязкости из-за малой агрегативной устойчивости дисперсии переходного типа в области низкой лиофильности. Это следует учитывать при выборе соотношения разбавителя и диспергатора. Большое значение имеет также выбор пары разбавитель — диспергатор для каждого вида по-

лимера. Так, например, при получении органодисперсий поливинилхлорида в качестве дисперсионной среды можно использовать смеси циклогексанон — ксилол и циклогексанон — бутанол, в которых диспергатором является циклогексанон.

Относительная летучесть диспергатора и разбавителя оказывает большое влияние на процесс формирования и качество образующейся пленки. Для получения пленки хорошего качества необходимо, чтобы в процессе формирования пленки система постепенно обогащалась диспергатором. Поэтому диспергатор должен обладать меньшей летучестью, чем разбавитель. Диспергатор, обеспечивающий образование однородной системы при пленкообразовании (после улетучивания разбавителя), в свою очередь не должен слишком быстро улетучиваться из пленки, так как резкое уменьшение объема дисперсии приводит к образованию трещин.

Особым видом органодисперсий являются пластизоли, представляющие собой дисперсии полимера в пластификаторе. Для регулирования вязкости в пластизоли добавляют разбавители — органические жидкости, в которых полимер не растворяется и даже не набухает при нагревании. При комнатной температуре пластизоли представляют собой лиофобные дисперсии, поскольку в этих условиях полимер обычно не набухает в пластификаторе. При нагревании в условиях пленкообразования разбавитель улетучивается, а полимер набухает в пластификаторе. Постепенно пластификатор равномерно распределяется в полимере, и происходит слияние (сплавление) набухших полимерных частиц и образование сплошного пластифицированного покрытия.

Органодисперсии получают двумя способами. По первому, наиболее широко распространенному, органодисперсии получают диспергированием в органических жидкостях тонких порошков полимеров. Другим способом, который оценивается как весьма перспективный, является дисперсионная полимеризация в органической фазе, выполняющей в дальнейшем роль разбавителя в органодисперсии. Этот способ используется, в частности, для получения лиофобных органодисперсий полиакрилатов с внутренними стабилизаторами.

1.6.3. Водные дисперсии полимеров

Под водными дисперсиями полимеров подразумевают полимерные дисперсии, в которых обязательным компонентом дисперсионной среды является вода. Использование водных полимеров дисперсий в качестве пленкообразующих систем позволяет в значительной мере решить проблемы защиты окружающей среды, достижения хороших санитарно-гигиенических

условий труда, а также существенно снизить стоимость лакокрасочных материалов.

Водные дисперсии классифицируют на три типа: лиофобные, лиофильные и переходного типа (водные лиофобные дисперсии часто называют гидрофобными, а лиофильные — гидрофильными). Для отнесения водных дисперсий к тому или иному типу используется тот же критерий (величина межфазного поверхностного натяжения), что и в случае органодисперсий. В качестве пленкообразующих систем в основном используются водные дисперсии лиофобного и лиофильного типов. Дисперсии переходного типа применяются довольно редко.

Леофобные водные дисперсии представляют дисперсию полимера (или его раствора) в не смешивающемся с водой растворителе в водной среде. Для их приготовления используют полимеры, не имеющие сродства к воде. Агрегативная устойчивость таких дисперсий обеспечивается введением эмульгаторов (ионогенные ПАВ) или защитных коллоидов, в качестве которых обычно используют водорастворимые полимеры (поливиниловый спирт, карбоксиметилцеллюлозу).

В виде водных дисперсий лиофобного типа в настоящее время применяют полимеры и олигомеры — например, полимеры и сополимеры винилацетата и винилхлорида; полиакрилаты; модифицированные маслами алкиды; эпоксидные олигомеры и некоторые другие.

В зависимости от типа полимера лиофобные водные дисперсии на их основе получают различными способами. Так, водные дисперсии высокомолекулярных полимеров получают эмульсионной или дисперсионной радикальной полимеризацией или сополимеризацией ненасыщенных мономеров. Эмульсионная полимеризация, проводимая в присутствии ионогенных ПАВ, приводит к образованию дисперсий с размером частиц 0,05—0,3 мкм (латексов). При дисперсионной полимеризации получают дисперсии с размером частиц 0,5—2 мкм. Дисперсионная полимеризация используется почти исключительно при получении дисперсий полимеров и сополимеров винилацетата.

При получении лиофобных водных дисперсий олигомеров (эпоксидные, олигоуретаны, олигоэфиры) их вначале растворяют в гидрофобном растворителе (ксилоле), после чего эмульгируют этот раствор в воде в присутствии эмульгаторов или защитных коллоидов.

Формирование пленок из водных лиофобных дисперсий происходит в результате коагуляции и коалесценции полимерных частиц при испарении воды. Минимальная температура пленкообразования (МТП) обычно лежит вблизи температуры стеклования полимера. Для полимерных дисперсий с радиусом частиц около 0,05 мкм минимальная температура пленкообразования может быть на 10 °С и более ниже температуры стеклования.

Эта температура определяет температурный режим формирования покрытия. Так, для получения воднодисперсионных красок, отверждающихся (высыхающих) при обычных температурах, используют дисперсии, имеющие минимальную температуру пленкообразования $\leq 5^\circ\text{C}$. Понижение МТП лиофобных дисперсий термопластичных полимеров достигается различными способами: пластификацией полимера, введением коалесцирующих добавок и смешением водных дисперсий с различными МТП.

При введении в структуру основной цепи полимера звеньев с объемными алкильными боковыми заместителями заметно понижается температура стеклования. Такой способ модификации обычно называют *внутренней пластификацией*. Например, водные дисперсии поливинилацетата имеют МТП-25—30 $^\circ\text{C}$. Сополимеры винилацетата с 2-этилгексилакрилатом или дибутилмалеинатом (при содержании последних 20—25%) образуют водные дисперсии с МТП $\leq 5^\circ\text{C}$.

Введение в систему пластификатора, например дибутилфталата, в количестве 7—10%, также позволяет резко понизить МТП. Для понижения МТП водных дисперсий используют и коалесцирующие добавки. К ним относятся малолетучие органические жидкости, ограниченно растворимые в воде и полимере, обеспечивающие временную пластификацию полимера в период пленкообразования и испаряющиеся из пленки в основном в процессе ее формирования. К таким веществам относятся гликолевые эфиры (метилцеллозольв, этилцеллозольв, бутилцеллозольвацетат, моноэтиловый эфир диэтиленгликоля), способные совмещаться с виниловыми, акриловыми и другими полимерами.

Более перспективными путями понижения МТП являются внутренняя пластификация и введение коалесцирующих добавок. Покрытия, полученные из водных дисперсий с введенными пластификаторами, имеют невысокую твердость, низкий глянец и недостаточную стойкость к загрязнениям. Это обусловлено тем, что термопластичный пленкообразователь в сформированном покрытии находится в высокоэластическом состоянии.

Другим интересным методом понижения МТП является смешение водных дисперсий с различными величинами МТП.

Температура формирования покрытий из водных дисперсий терморезистивных олигомеров определяется не только величиной МТП, но и условиями химических превращений, протекающих при образовании сетчатой (трехмерной) структуры. Так, например, покрытия из водных дисперсий эпоксидных олигомеров в зависимости от исходных ингредиентов формируют при температурах от 20 до 180 $^\circ\text{C}$.

Лиофильные водные дисперсии. Для получения лиофильных водных дисперсий обычно используют пленкообразующие, имею-

щие большое сродство к воде. Лиофильные водные дисперсии представляют собой термодинамически устойчивые мицеллярные растворы полимеров.

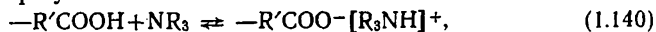
Сродство полимеров к воде обусловлено присутствием в их структуре полярных неионогенных ($-\text{OH}$, $-\text{O}-$, $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}$ и т. п.) или ионогенных ($-\text{COOH}$, $-\text{COONa}$, $-\text{COONH}_4$ и т. п.) групп.

Неионогенные полярные группы характеризуются значительными дипольными моментами, обуславливающими сильное диполь-дипольное взаимодействие с дисперсионной средой и специфическую сольватацию этих групп водой за счет водородных связей. В случае ионогенных групп к этим межмолекулярным взаимодействиям прибавляется ион-дипольное взаимодействие.

Характер полярной группы оказывает значительное влияние на способность полимера растворяться в воде. Полуколичественной оценкой влияния той или иной полярной группы на сродство полимера к воде может служить эквивалентная масса гидрофобной части (ЭМГ) полимера, приходящаяся на одну полярную группу, при которой полимер еще сохраняет способность растворяться в воде. Так, для полимеров, имеющих полярные группы $-\text{OH}$ и $-\text{COONa}$, растворимость полимера в воде сохраняется соответственно до величины ЭМГ, равной 115 и 215. Кислород простой эфирной связи не оказывает столь эффективного влияния на растворимость полимера в воде. Полимеры, содержащие такой кислородный атом, растворяются в воде лишь при ЭМГ не более 30. Этим объяснима хорошая растворимость в воде таких полимеров, как поливиниловый спирт, натриевая соль полиметакриловой кислоты и полиоксипропилен.

Следует иметь в виду, что с увеличением молекулярной массы при прочих равных условиях растворимость полимера в воде снижается. Это обусловлено увеличением сил внутримолекулярного взаимодействия с участием тех же полярных групп полимера.

Для многих полимеров, ограниченно совмещающихся с водой, лиофильные водные дисперсии могут быть получены только в смеси воды с органическими растворителями, в качестве которых обычно используют спирты. Кроме того, для повышения сродства таких полимеров к воде их полярные группы часто переводят в более активные, способствующие повышению лиофильности полимера. Так, карбоксильные группы могут быть переведены в форму аммонийных солей:



а гидроксильные группы — в форму аммонийных оснований:



Лиофильные водно-спиртовые дисперсии получают, например, на основе олигомеров поликонденсационного типа (эпоксидные, карбамидо-, меламино- и фенолоформальдегидные, алкидные и некоторые другие). Для получения таких дисперсий олигомер растворяют в спиртах, проводят ионизацию полярных групп ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$), переводя их в форму соответствующих солей, а затем разбавляют водой.

Такие пленкообразующие системы принято называть *водоразбавляемыми*. Олигомеры, предназначенные для их приготовления, также обычно называют водоразбавляемыми.

Выбор органических растворителей для водоразбавляемых систем проводится таким образом, чтобы в процессе формирования покрытия образовывались азеотропные смеси этих растворителей с водой, облегчающие удаление воды из пленки. Наиболее часто в качестве растворителей используются смеси таких спиртов, как изопропанол, изобутанол, бутанол и простые моноэфиры этиленгликоля — целлозольвы (метил-, этил- и бутил-) в различных сочетаниях.

1.6.4. 100%-ные пленкообразующие системы

Одним из самых перспективных направлений развития лакокрасочной промышленности является создание 100%-ных (не содержащих растворителей) пленкообразующих систем. Их применение дает возможность полностью исключить вредные выбросы в атмосферу, что важно в аспекте решения экологической проблемы — охраны окружающей среды. В то же время они весьма экономичны из-за отсутствия в их составе органических растворителей, безвозвратно теряющихся в процессе пленкообразования.

При применении таких систем становится возможным получать однослойные покрытия толщиной до 200 мкм с высокими защитными и декоративными свойствами.

В настоящее время находят применение 100%-ные пленкообразующие системы трех типов:

- 1) полимерные порошки;
- 2) жидкие олигомеры или их растворы в реакционноспособных мономерах (системы без растворителей);
- 3) активные мономеры, образующие полимер на подложке.

1.6.4.1. Порошковые пленкообразующие системы

Порошковые пленкообразующие системы используются для нанесения на поверхность в виде аэродисперсий. Аэродисперсии полимерных порошков — двухфазные системы, в которых дисперсной фазой являются частицы полимера (в виде порошка), а дисперсионной средой — воздух или инертный газ. Для полу-

чения покрытий применяются полидисперсные порошки полимеров с размером частиц от 10^{-7} до 10^{-4} м (0,1—100 мкм). Аэродисперсии существуют только в движущемся потоке воздуха (газа) в момент их нанесения на поверхность.

Порошковые пленкообразующие системы получают с использованием как термопластичных, так и термореактивных пленкообразующих веществ.

Из термопластичных пленкообразующих для получения порошковых материалов применяют полиэтилен, поливинилхлорид, политетрафторэтилен, полиамиды, а из термореактивных — эпоксидные олигомеры, олигоэфир, олигоуретаны и олигоакрилаты.

К полимерам, применяемым в порошковых материалах, предъявляются специфические требования. Прежде всего полимерные порошки должны находиться в порошкообразном состоянии в условиях хранения и нанесения. Поэтому для их получения применяются только полимеры, имеющие температуру размягчения более 70°C . В случае использования термореактивных полимеров, которые применяют в сочетании с отвердителями, стабильность порошков на их основе определяется также реакционной способностью отвердителя. Последние должны быть неактивными при комнатной температуре и быстро взаимодействовать с олигомером в условиях пленкообразования.

Под пленкообразованием понимают процесс перехода порошка полимера в сплошную пленку на подложке. Основным путем осуществления этого процесса является нагревание порошка полимера, находящегося в тонком слое на поверхности, приводящее к сплавлению полимерных частиц с образованием монолитного слоя. В случае термореактивных систем этот процесс сопровождается химическим взаимодействием олигомера с отвердителем.

Пленкообразование сплавлением может происходить в широком диапазоне температур, нижний предел которого определяется температурой текучести полимера, а верхний — температурой его разложения. Температуры текучести некоторых полимеров, применяемых в порошковых материалах, приведены ниже:

Полимер	Температура текучести, $^{\circ}\text{C}$
Полиэтилен	130—145
Политетрафторэтилен	415
Поливинилхлорид	165—170
Поливинилбутираль	180—195
Эпоксидные олигомеры	70—130

Другим путем пленкообразования порошкообразных полимеров является воздействие на них паров растворителей. Если на подложку нанести слой полимерного порошка, а затем помес-

тить ее в камеру, насыщенную парами растворителя, то они будут поглощаться полимером. На определенной стадии поглощения начнется слияние частиц и образование монолитной пленки. Последующее испарение поглощенного растворителя приведет к получению твердого покрытия, как и при сплавлении. Процесс испарения растворителя подчиняется общим закономерностям улетучивания растворителей из лакокрасочных покрытий.

Качество покрытий во многом зависит от правильного выбора растворителя для их набухания. Для пленкообразования порошков некоторых полимеров можно использовать следующие растворители:

Полимер	Растворитель
Полиэтилен	Ксилол, уайт-спирит
Поливинилхлорид	Циклогексанон, тетрагидрофуран
Поливинилбутираль	Этанол, бутанол, этилцеллозольв
Эпоксидные олигомеры	Ацетон, метилэтилкетон, этилацетат, этилцеллозольв

Пленкообразование с использованием паров растворителей удобно проводить при получении покрытий на изделиях из не термостойких материалов — дерева, картона, бумаги, пластмасс и др., так как в этом случае отпадает необходимость их подогрева до температур, превышающих температуры размягчения соответствующих полимеров.

Недостатком способа является необходимость использования органических растворителей, нередко токсичных и огнеопасных. Длительность цикла пленкообразования этим способом обычно больше, чем при сплавлении.

1.6.4.2. Системы без растворителей

Пленкообразующие системы без растворителей состоят из жидкого термореактивного олигомера или его раствора в активном растворителе-мономере. Поскольку в этих системах используют термореактивные олигомеры, в их состав обычно вводят и отвердители. Активный растворитель (мономер), снижающий вязкость системы, принимает участие в процессе отверждения, взаимодействуя либо с олигомером, либо с отвердителем. Примерами таких систем могут являться композиции из ненасыщенных олигоэфиров с непредельными мономерами, а также эпоксидные лаки без растворителей.

Поскольку формирование твердого покрытия из жидкой пленки в этих системах происходит только за счет химического взаимодействия компонентов (в отличие от растворов пленкообразующих в органических растворителях), то для обеспечения требуемых реологических характеристик композиции состав-

ляющее ее компоненты должны обладать высокой активностью. В противном случае будет наблюдаться стекание композиции с подложки из-за медленного нарастания ее вязкости. В то же время высокая активность компонентов обуславливает сравнительно мягкие условия отверждения (невысокие температуры), которые обычно рекомендуются для этих систем. Необходимость применения невысоких температур отверждения для систем, содержащих активные растворители, вызвана также их относительно высокой летучестью.

1.6.4.3. Активные мономеры, образующие полимер на подложке

К этому типу пленкообразующих систем в настоящее время относятся системы на основе неперелых мономеров (например, замещенных акрилатов), которые в процессе пленкообразования на подложке образуют твердое покрытие за счет реакции полимеризации, которую можно инициировать различными способами — фотоиницированием, инициированием излучением высокой энергии (УФ-излучение, быстрые электроны и т. п.).

Такие системы пока еще не получили широкого промышленного применения, но их следует рассматривать как перспективные.

1.7. ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК (ПОКРЫТИЙ) ИЗ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

Формирование пленок из пленкообразующих систем представляет собой сложную совокупность физических и химических процессов, характер которых определяется видом пленкообразующего вещества и типом пленкообразующей системы (растворы, водо-, органо- и аэродисперсии).

Особенности процессов пленкообразования, обусловленные типом пленкообразующих систем, были рассмотрены ранее. Ниже рассматриваются особенности получения пленкообразующих систем на основе высокомолекулярных соединений, олигомеров и мономеров и процессы их пленкообразования.

1.7.1. Пленкообразующие системы на основе полимеров

В качестве пленкообразующих веществ практически используют только линейные полимеры, полученные по реакции полимеризации (радикальной, ионной или ионно-координационной) — полиэтилен, полипропилен, политетрафторэтилен, поливинилхлорид и его сополимеры, поливинилацетат и некоторые другие. Обычно на их основе готовят водные дисперсии и органодисперсии, аэрозоли и в некоторых случаях — системы растворного типа (в органических растворителях). Приготовление последних

не всегда возможно из-за плохой растворимости многих высокомолекулярных соединений, например полиэтилена, политетрафторэтилена и др. В лучшем случае для некоторых из них (например, для поливинилхлорида) могут быть получены растворы лишь с очень низким содержанием основного вещества (до 12—15%), что приводит к большим безвозвратным потерям дорогих токсичных растворителей в атмосферу и повышенной пожарной опасности.

Высокая молекулярная масса этих полимеров позволяет получать на их основе термопластичные покрытия с комплексом ценных физико-механических показателей: высокой эластичностью, достаточной твердостью, хорошей механической прочностью и т. п. Другие свойства покрытий, такие как термо-, морозо-, хемостойкость, электроизоляционные и некоторые другие, определяются главным образом структурой исходного высокомолекулярного соединения. Высокой термо- и химической стойкостью обладает, например, политетрафторэтилен — $C(F)_2$ — $C(F)_2$ —. Он не разлагается до 260 °С и очень стоек к действию различных органических растворителей, кислот и щелочей. В то же время термостойкость полиэтилена сравнительно невысока (до 90 °С). Такие гетероцепные полимеры, как полиамиды и сложные полиэфиры, обладают невысокой стойкостью к воде, растворам кислот и щелочей.

При формировании термопластичных покрытий из высокомолекулярных соединений проходят в основном лишь физические процессы, характер которых, как и температура пленкообразования, практически определяются типом пленкообразующей системы. Так, формирование покрытий из различных пленкообразующих систем на основе поливинилхлорида происходит при следующих температурных режимах:

Пленкообразующая система	Температура формирования покрытий, °С
Раствор в летучих органических растворителях	20—25
Пластизоль	80—100
Органозоль	200
Аэрозоль	230—260

Возможно получение на основе высокомолекулярных соединений и термореактивных покрытий. Для этой цели можно использовать полимеры, содержащие в цепи функциональные группы, за счет которых может образовываться сетчатая структура (отверждение). Так, отверждение поливинилхлорида может происходить при взаимодействии атомов хлора полимера с аминами.

Введение функциональных групп в высокомолекулярные соединения можно осуществлять либо за счет реакций полимер-

аналогичных превращений, либо соответствующим подбором исходной смеси мономеров при синтезе полимера. Например, гидроксильные группы могут быть введены в поливинилацетат при частичном гидролизе ацетатных групп (полимераналогичные превращения). Для получения полиакрилатов с функциональными карбоксильными группами при их синтезе используют смеси мономеров, в состав которых входит акриловая или метакриловая кислота.

Отверждение высокомолекулярных соединений в процессе пленкообразования способствует значительному улучшению таких характеристик покрытия, как тепло- и химическая стойкость, а также механическая прочность.

1.7.2. Пленкообразующие системы на основе реакционноспособных олигомеров. Формирование сетчатых структур

Современным методом получения различных полимерных материалов является отверждение реакционноспособных олигомеров, представляющих собой низкомолекулярные полимеры различной структуры с молекулярной массой примерно $5 \cdot (10^2 - 10^4)$. Олигомеры должны содержать реакционноспособные функциональные группы, способные вступать в различные химические реакции под воздействием тепла или специальных отвердителей. На основе реакционноспособных олигомеров можно получать линейные, разветвленные или сетчатые (трехмерные) полимеры с желаемой структурой. Возможно также синтезировать различные сополимеры с любым соотношением сомономеров.

Использование пленкообразующих систем, содержащих олигомеры, имеет ряд преимуществ. В отличие от высокомолекулярных полимеров олигомеры хорошо растворяются в большинстве органических растворителей. Невысокая молекулярная масса дает возможность получать растворы с достаточно высоким содержанием основного вещества (не ниже 40%). Использование олигомеров с низкой вязкостью позволяет создавать лакокрасочные материалы растворного типа (т. е. в виде растворов в органических растворителях) с высоким содержанием основного вещества (до 90%), а в ряде случаев и без растворителей (100%-ные пленкообразующие системы). Олигомеры, содержащие в достаточном количестве гидрофильные функциональные группы ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$), используют для приготовления водоразбавляемых систем. Твердые олигомеры с относительно высокой температурой размягчения ($>70^\circ\text{C}$) могут быть также использованы для получения терморезистивных порошковых материалов.

Таким образом, олигомеры используют в основном в пленкообразующих системах растворного типа, водоразбавляемых, а также в 100%-ных (жидких и в виде порошков) композициях. Наибольшее распространение в качестве пленкообразующих для получения покрытий нашли олигомеры с реакционноспособными группами — вещества с низкой степенью полимеризации, содержащие функциональные группы, обуславливающие возможность превращения олигомеров в полимеры сетчатой структуры (отверждение). Отверждение может происходить только за счет функциональных групп самого олигомера (самоотверждение) или за счет взаимодействия функциональных групп олигомера со специально добавленными веществами — отвердителями. К самоотверждению способны, например, олигоэфиры, содержащие реакционноспособные функциональные —COOH- и —ОН-группы, а также феноло-, карбамидо- и меламиноформальдегидные олигомеры и полиорганосилоксаны. Те же самые олигомеры могут отверждаться и в присутствии отвердителей, например эпоксидные олигомеры, полиизоцианаты и др.

Основной характеристикой мономеров и олигомеров является функциональность. Ею определяются не только возможность их применения как исходных продуктов для синтеза полимеров, но и свойства получаемых из них полимеров.

Молекулярная или структурная функциональность f мономера характеризуется числом реакционноспособных функциональных групп, входящих в состав его молекулы. Если не все функциональные группы способны реагировать в данных условиях, практически реализуемая функциональность будет меньше молекулярной.

Для олигомеров и полимеров функциональность является статистической величиной, как и их молекулярная масса.

Реакционноспособные олигомеры (или смеси мономеров с различной функциональностью) можно характеризовать величиной среднечисловой функциональности f_n , т. е. отношением общего числа функциональных групп к общему числу молекул в системе:

$$f_n = \sum N_i f_i / \sum N_i, \quad (1.142)$$

где $N_i = P_i/M_i$ — число молей макромолекул с молекулярной массой M_i и функциональностью f_i , имеющих общую массу P_i .

Величину f_n можно вычислить из соотношения среднечисловых молекулярных масс:

$$f_n = M_n/M_3, \quad (1.143)$$

где M_n — среднечисловая молекулярная масса; M_3 — эквивалентная масса, т. е. масса макромолекулы в расчете на одну функциональную группу.

Эквивалентная масса M_3 рассчитывается по уравнению

$$M_3 = M_r \cdot 100 / C_r, \quad (1.144)$$

где M_r и C_r — соответственно молекулярная масса концентрация [% (масс.)] реакционноспособной функциональной группы.

В соответствии с уравнением (1.144) определение M_3 заключается в определении концентрации реакционноспособных функциональных групп.

Значение f_n характеризует среднюю функциональность олигомеров. Для определения широты распределения по типам функциональности используют также среднемассовую функциональность f_w :

$$f_w = \sum N_i f_i^2 / (\sum N_i f_i). \quad (1.145)$$

Для олигомеров, содержащих один тип молекул (только моно-, ди- или полифункциональные), $f_w/f_n = 1$, а для смеси молекул различной функциональности $f_w/f_n > 1$.

Характер процессов отверждения (перевода олигомера в сетчатый полимер), а также необходимость применения и тип используемых при этом отвердителей в значительной мере обусловлены структурой олигомеров. Различают три основных типа олигомеров.

1. Олигомеры разветвленной структуры с неупорядоченным расположением активных функциональных групп. Их получают из полифункциональных мономеров по ступенчатым реакциям поликонденсации или полиприсоединения, не доводя реакцию до точки гелеобразования. Такие олигомеры содержат функциональные группы различных типов, способные реагировать между собой. Поэтому подобные олигомеры могут образовывать сетчатые структуры без дополнительного введения в реакционную систему каких-либо полифункциональных отверждающих веществ (отвердителей). Можно лишь использовать катализаторы, ускоряющие те же реакции, по которым образовались олигомеры. Следовательно, процесс отверждения таких олигомеров (их переход в сетчатые полимеры) является как бы второй стадией процесса, следующей за стадией образования собственно олигомеров, не доведенной до критической точки. Отверждение олигомеров происходит под влиянием тепла (термоактивные олигомеры), иногда под действием кислорода воздуха. Примером могут служить фенолоформальдегидные олигомеры резольного типа, карбаминоформальдегидные олигомеры, глицериновые или пентаэритритовые эфиры предельных или непредельных жирных кислот и др.

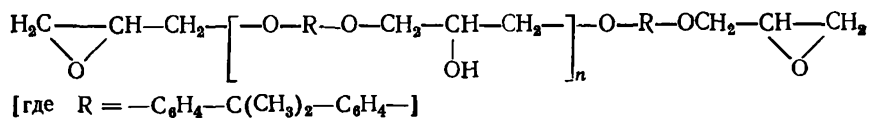
2. Олигомеры с концевыми активными функциональными группами, расположенными по концам полимерных линейных цепей, которые получают из бифункциональных мономеров. При

проведении реакции синтеза подобных олигомеров до глубоких степеней превращения образующиеся полимеры продолжают оставаться линейными. Поэтому для превращения в сетчатые полимеры олигомеры с концевыми функциональными группами необходимо отверждать полифункциональными отвердителями (функциональность не менее 3). К подобным олигомерам можно отнести линейные сложные (и простые) полиэфиры и эпоксидные олигомеры (в том случае, когда активными функциональными группами являются эпоксидные).

3. Олигомеры линейного строения с активными функциональными группами, расположенными регулярно (возможно, и неупорядоченно) вдоль цепи. Такими олигомерами являются, например, поливиниловый спирт и линейные ненасыщенные полиэфиры. Для отверждения подобных олигомеров достаточно использовать дифункциональные отвердители. Существуют и олигомеры, содержащие вдоль цепи разные функциональные группы, способные реагировать между собой, например сополимеры, содержащие глицидилметакрилат и метакриловую кислоту. Такие олигомеры можно отверждать без введения отвердителя под действием тепла.

В табл. 1.4 приведены наиболее часто встречающиеся функциональные группы олигомеров и отвердителей, используемых в пленкообразующих системах. В той же таблице указаны основные реакции, протекающие при отверждении.

Иногда олигомер имеет две или более разнородные функциональные группы, причем в процессе отверждения в зависимости от условий его проведения может принимать участие та или иная функциональная группа. Так, например, в отверждении линейного эпоксидного олигомера структуры



могут принимать участие как эпоксидные, так и гидроксильные группы. При отверждении этого олигомера аминами (см. гл. 5) активными функциональными группами являются эпоксидные. При отверждении того же олигомера изоцианатами активной функциональной группой является гидроксильная. Величины f_n для такого олигомера будут различными, в зависимости от того, по какой группе вести расчет.

Широкое применение находит способ отверждения реакционноспособных олигомеров с помощью отвердителей. Под отвердителями обычно понимают полифункциональные мономерные или олигомерные соединения, функциональные группы которых способны реагировать с функциональными группами отверждае-

$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{—CH—CH}_2\text{—NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	20—180	$\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2 + \text{NH}_2 \rightarrow \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH—CH}_2\text{—N—CH}_2\text{—CH—} \\ \qquad \qquad \\ \text{OH} \qquad \qquad \text{OH} \end{array} \end{array}$	»	Третичная	Композиции эпоксидных олигомеров с полиамидами и полиамидами
—N=C=O, —OH	20—100	$\begin{array}{c} \text{—N=C=O} + \text{—OH} \rightarrow \\ \rightarrow \text{—NH—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{ } \\ \text{O—} \end{array} \end{array}$	Полиприсоединение	Уретановая	Полиуретаны, композиции эпоксидных олигомеров с изоцианатами
$\begin{array}{c} \diagup \qquad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \qquad \diagup \end{array},$ <p>свободный радикал R·</p>	20—70	$\begin{array}{c} n\text{—CH=CH—} \xrightarrow{\text{R}\cdot} \\ \rightarrow \text{—} \left(\begin{array}{c} \text{—CH—CH—} \\ \qquad \end{array} \right)_n \text{—} \end{array}$	Радикальная полимеризация	Углерод-углеродная	Олигоэфиракрилаты, олигоэфирмалеинаты, олигоуретанакрилаты

ческой группой, способной к реакции полимеризации. Возможно получение и макромономера, содержащего на одном конце цепи две функциональные группы (11.146, с), способные принимать участие в ступенчатых процессах, например поликонденсации. Основную цепь получают олигомеризацией винильных производных или непредельных углеводородов (метилметакрилат, стирол, изобутилен).

Макромономеры можно синтезировать различными путями. Наиболее удобным способом является анионная полимеризация с образованием живущих полимеров. Вводя в реакцию массу соответствующие обрыватели цепи, можно вводить в макрономер различные концевые группы:

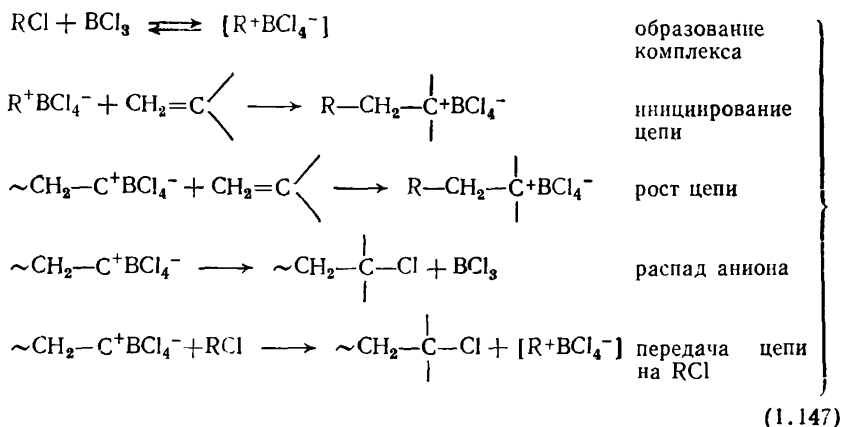
Обрыватель цепи	Концевая группа	Обрыватель цепи	Концевая группа
Диоксид углерода	—COOH	CH ₂ O	—CH ₂ OH
Оксид этилена	—CH ₂ —CH ₂ OH	C(O)Cl ₂	—C(O)Cl
Оксид пропилена	—CH ₂ —C(OH)—CH ₃	Br—CH ₂ —CH=CH ₂	—CH ₂ —CH=CH ₂
Этиленимин	—CH ₂ —CH ₂ —NH ₂	Cl(O)C—CH=CH ₂	—C(O)—CH=CH ₂

В качестве примера можно привести получение макромономеров из стирола и метилметакрилата по анионному механизму:

Инициатор	Мономер	Обрыватель цепи	Концевая группа
BuLi	Стирол	Cl—C(O)—C(CH ₃)=CH ₂	~CH ₂ —CH(C ₆ H ₅)—C(O)—C(CH ₃)=CH ₂
BuLi	Метилметакрилат	BrCH ₂ —CH=CH ₂	~CH ₂ —C(CH ₃)(COOCH ₃)—CH ₂ —CH=CH ₂

Катионная полимеризация виниловых мономеров затруднена из-за сильного влияния реакций передачи цепи, в частности на мономер. Молекулярная масса полимера не определяется молярным соотношением мономера и инициатора. Поэтому для катионной полимеризации были предложены соединения, выполняющие функции инициатора и передатчика цепи, названные *униферами* (*Initiator-Transfer Agents*). Типичная иницирующая система состоит из аллил- (или бензил-) хлорида и BCl₃. Эффективность галогенида как передатчика цепи зависит от лабильности связи углерод—хлор и молярного соотношения [RCI]/[BCl₃].

При полимеризации, например винильных производных, в присутствии иниферов протекают следующие реакции:



В такой системе передачей цепи на мономер можно пренебречь. Средняя молекулярная масса теоретически зависит от соотношения скоростей роста и передачи цепи, а практически — от молярного соотношения мономер — инифер.

Атомы галогена на концах образующихся олигомерных цепей могут быть замещены на функциональные группы. При де-гидрохлорировании может образоваться концевая непредельная связь. Макромономеры, имеющие концевую двойную связь, успешно используют для синтеза привитых сополимеров. Сополимеризация макромономеров с мономерами подчиняется обычным закономерностям сополимеризации. При этом в большинстве случаев молярная концентрация макромономера очень мала по отношению к концентрации сомономера.

Обозначив макромономер через M, а сомономер — через A, известное дифференциальное уравнение сополимеризации (см. разд. 1.4.3) можно записать следующим образом:

$$\frac{d[A]}{d[M]} = \frac{[A]}{[M]} \frac{(r_1[A] + [M])}{(r_2[M] + [A])}$$

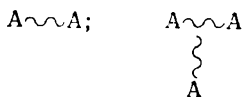
которое при $[A] \gg [M]$ примет вид:

$$\frac{d[A]}{d[M]} = r_1 \frac{[A]}{[M]} \quad (1.148)$$

Из уравнения (1.148) видно, что в данном случае величина r_2 не оказывает влияния на процесс сополимеризации только при условии, что $[A] \gg [M]$.

Линейные олигомеры, содержащие активные функциональные группы на обоих концах цепи, называют *телехелевыми* (или телехелатными) реакционноспособными олигомерами (греческ.: теле — расстояние, хелос — клешня), ко-

торы, в свою очередь, подразделяют на (гомотелехелевые)



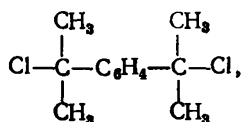
и гетеротелехелевые



Следовательно, телехелевые реакционноспособные олигомеры содержат две (три) одинаковые функциональные группы А, а гетеротелехелевые — две разные группы А и В. Возможно получение телехелевых олигомеров с большей функциональностью и гетеротелехелевых с большим числом разных (А, В, С, D) функциональных групп. Телехелевые олигомеры используют при синтезе полимеров в качестве компонентов реакционной смеси, которые входят в структуру получаемого полимера.

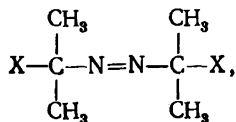
Нужно отметить, что промежуточные продукты (полимергомологи) образующиеся при синтезе полимеров по ступенчатому механизму (поликонденсация, полиприсоединение), например при синтезе полиэфиров, полиамидов и других полимеров, не относят к телехелевым олигомерам. В основном телехелевыми называют олигомеры с линейными углеводородными цепями между концевыми функциональными группами. Такие олигомеры можно получить анионной, катионной или радикальной полимеризацией. Наиболее удобным способом является анионная полимеризация. В отличие от синтеза макрономеров при синтезе телехелевых олигомеров необходимо использовать бифункциональные инициаторы, обеспечивающие рост полимерной цепи в двух направлениях. Это дает возможность вводить функциональные группы в оба конца углеводородной цепи при реакции уже упомянутых обрывателей цепи с концевыми карбанионными центрами. В качестве подобных инициаторов применяют анион-радикалы (см. разд. 1.4.4.2) на основе щелочных металлов и нафталина (или дифенила, антрацена). Предложены и другие бифункциональные иницирующие системы, например на основе *втор*-BuLi и *п*-диизопропилбензола $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$.

Катионную полимеризацию можно вести в присутствии иниферов [см. схему (1.147)], но с использованием органических дигалогенидов. В качестве дигалогенидов рекомендовано применять, в частности, ди-(2-хлор-2-пропил)-бензол



который является очень хорошим передатчиком цепи. Используя три-(2-хлор-2-пропил)бензол, можно синтезировать трифункциональные телехелевые олигомеры.

Получать телехелевые олигомеры по радикальному механизму можно только при использовании инициаторов, в молекуле которых содержатся требуемые концевые группы получаемого олигомера. Например, можно применить замещенные азосоединения типа



где X = $-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$; $-\text{CH}_2\text{COOH}$; $-\text{C}\equiv\text{N}$ (восстановление в $-\text{H}_2\text{CNH}_2$) и др.

Однако проведение радикальной полимеризации затрудняется тем, что растущая полимерная цепь должна обрываться лишь путем рекомбинации, а не диспропорционирования. Только при этом условии образующиеся олигомеры будут содержать необходимые функциональные группы на обоих концах полимерной цепи.

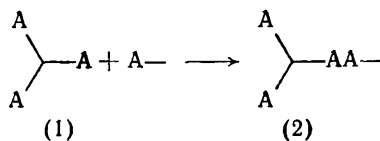
Применение макромономеров и телехелевых олигомеров для синтеза полимеров, в частности для покрытий, очень перспективно. При сравнительно небольшой молекулярной массе (10^2 — $2 \cdot 10^4$) они обладают низкой вязкостью и поэтому пригодны, например, для составления безрастворительных композиций. Кроме того, наличие в этих олигомерах гибких углеводородных цепей, обладающих к тому же гидролитической стабильностью и химической стойкостью, позволяет широко варьировать свойства получаемых полимеров, в том числе и сетчатых.

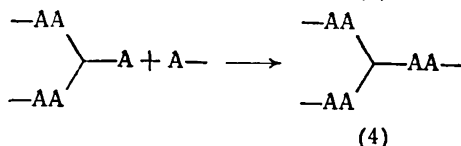
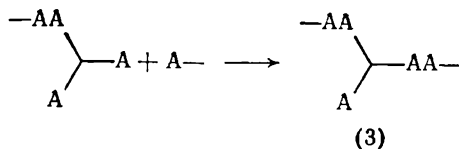
Реакционноспособные олигомеры, включая и телехелевые, переводят в сетчатые полимеры непосредственно в покрытия (или изделия). Образование сетчатых структур происходит путем химического взаимодействия между функциональными группами олигомеров, которое ускоряется при воздействии тепла, катализаторов, отвердителей, УФ-излучения и т. п.

Сетчатыми называют такие полимеры, молекулярная структура которых содержит большое число разветвлений, циклических формирований, а молекулы могут достигать макроскопических размеров. Сетчатые полимеры можно получать из полифункциональных мономеров или олигомеров, проводя реакции поликонденсации (полимеризации) по любому механизму. К числу сетчатых полимеров относят также структуры, образующиеся из готовых макромолекул путем их сшивания различными агентами или при протекании межцепных реакций, вызванных воздействием различных энергетических факторов.

Непременным условием образования сетчатых полимеров (структур) является присутствие в реакционной смеси достаточных количеств мономера (или реакционноспособного олигомера) с функциональностью ≥ 3 (см. разд. 1.3.5). Образование сетчатых структур при реакциях олигомеров (мономеров) содержащих, например, реакционноспособные функциональные группы А и В, возможно при их различных сочетаниях: $(RA_2 + BR_3)$, $(RA_3 + RB_4)$, $(RB_2 + RA_3)$ и т. п. Кинетика подобных процессов осложняется протеканием внутримолекулярных реакций (циклизация), пространственными и диффузионными факторами. Однако достаточное представление об этих процессах можно получить, рассмотрев наиболее простой случай — образование сеток из олигомера (мономера) типа RA_3 . Предположим, что группы А (или содержащие их непрерывные цепи неопределенной длины) реагируют между собой с образованием ковалентных химических связей.

Рассмотрим возможности образования более сложных структур:





При этом предельной является структура (4). На ее основе будут образовываться наборы структур второго поколения и т. д. В результате произойдет образование сетчатой макроструктуры, содержащей также циклические фрагменты.

Примем, как прежде (см. разд. 1.3.4), что для группы —A в RA_3 вероятность вступления в реакцию равна степени завершенности реакции p , а вероятность остаться непрореагировавшей — $(1-p)$. Необходимо учесть, что вероятности вступления и невступления в реакцию могут в данном случае осуществляться до трех раз. Принимая число вариантов расположения групп —A в молекуле RA_3 , в некоторых случаях вводят еще коэффициент пропорциональности 3. Тогда можно вычислить вероятности существования P_x соответствующих структур (1)–(4). Эти вероятности приведены ниже:

Структура	Вероятность существования структуры
$ \begin{array}{c} \text{A} \\ \diagdown \\ \text{C} \text{—A} \\ \diagup \\ \text{A} \end{array} \quad (1) $	$P_1 = (1-p)^3$
$ \begin{array}{c} \text{—AA} \\ \diagdown \\ \text{C} \text{—A} \\ \diagup \\ \text{A} \end{array} \quad (2) $	$P_2 = 3p(1-p)^2$
$ \begin{array}{c} \text{—AA} \\ \diagdown \\ \text{C} \text{—A} \\ \diagup \\ \text{—AA} \end{array} \quad (3) $	$P_3 = 3p^2(1-p)$
$ \begin{array}{c} \text{—AA} \\ \diagdown \\ \text{C} \text{—AA—} \\ \diagup \\ \text{—AA} \end{array} \quad (4) $	$P_4 = p^3$

Рассмотрим динамику изменения существования структур P_x в зависимости от степени завершенности реакции p (табл. 1.5).

Таблица 1.5

P_x	Степень завершенности реакции			
	0	0,5	0,7	0,9
P_1	1	0,125	0,027	0,001
P_2	0	0,375	0,189	0,027
P_3	0	0,375	0,441	0,243
P_4	0	0,125	0,343	0,729

Как видно из данных таблицы, по мере увеличения степени завершенности реакции непрерывно нарастает вероятность существования структуры (4), которая является предельной для первого поколения (теоретически при $p=1,0$ величина $P_4=1,0$). В предельном (теоретическом) случае в сетчатом полимере должна существовать только эта структура. Однако практически, поскольку при любом значении $p < 1$ всегда $\sum_{x=1}^4 P_x = 1,0$, структуры (1)—(3) нужно рассматривать как доли (фракции) предельной структуры (4), отнесенной к единице.

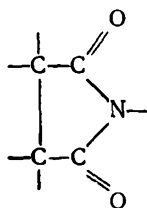
Образование сетчатых структур из реакционноспособных олигомеров является важнейшим процессом в лакокрасочной технологии.

ГЛАВА 2

ПОЛИЭФИРЫ, ПОЛИАМИДЫ, ПОЛИИМИДЫ

В основе получения полиэфиров, полиамидов и полиимидов лежат реакции карбоновых кислот и их производных (ангидриды, хлорангидриды, эфиры) с нуклеофильными реагентами (спиртами, аминами). Эти пленкообразующие характеризуются наличием в основной цепи макромолекул многократно повторяю-

щихся групп: сложноэфирных $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$, амидных $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$ или имидных

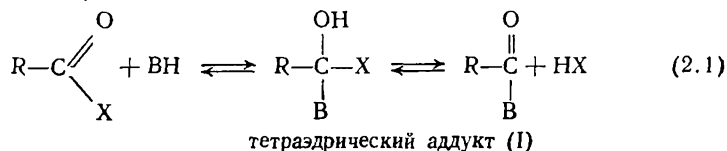


2.1. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ АГЕНТАМИ

Рассмотрим реакции карбоновых кислот и их производных общей формулы $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-X$ где $X = Cl, OH, OAlk, OAr, NH_2$, с нуклеофилами. Наибольший интерес с точки зрения синтеза упомянутых выше видов пленкообразующих представляют такие нуклеофильные соединения, как спирты, амины, фенолы и вода.

Общим фрагментом структуры всех производных карбоновых кислот является ацильная группа $RC=O$. Атом углерода в этой группе находится в состоянии sp^2 -гибридизации с углом между связями $120^\circ C$. Двойная связь $C=O$ сильно поляризована за счет различной электроотрицательности атомов C и O и большой подвижности π -электронов двойной связи. Ее дипольный момент $\approx 2,5-2,9 D$.

Реакции производных карбоновых кислот с нуклеофильными реагентами BH включают атаку свободной электронной пары нуклеофильного реагента на атом углерода ацильной группы, несущий частичный положительный заряд. Атом кислорода ацильной группы, несущий частичный отрицательный заряд, может быть центром электрофильной атаки, которая облегчает реакцию с нуклеофильными агентами. Реакция протекает по механизму присоединения — отщепления, а не прямого нуклеофильного замещения:



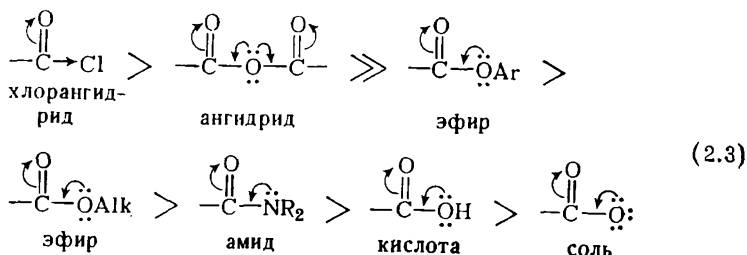
На стадии присоединения атом углерода переходит в состояние sp^3 -гибридизации и становится тетраэдрическим. В тетраэдрическом аддукте заместители должны располагаться более тесно, благодаря чему на скорость реакции большое влияние оказывают стерические факторы.

Образование тетраэдрического аддукта может быть в некоторых случаях доказано химическим путем, например при гидролизе сложных эфиров, амидов и ангидридов кислот — наличием изотопного обмена.

Аддукт I неустойчив и склонен в результате реакции отщепления превращаться в продукты реакции или исходные реагенты. Это определяет равновесный характер большого числа реакций производных карбоновых кислот с нуклеофилами.

Кинетика такого рода взаимодействий описывается закономерностями бимолекулярных реакций, протекающих с разрывом связи углерод—ацил, которые классифицируются как $A_{Ac}2$. По

с нуклеофильными агентами производные карбоновых кислот располагаются в ряд:*



Эта закономерность в реакционной способности производных карбоновых кислот иногда нарушается из-за влияния пространственных факторов.

Очевидно, что скорость реакции с нуклеофильными агентами будет возрастать с увеличением нуклеофильности (или основности) нуклеофильного партнера. Сравнительные данные об основности, выраженные в единицах pK_{BH^+} , приведены ниже:

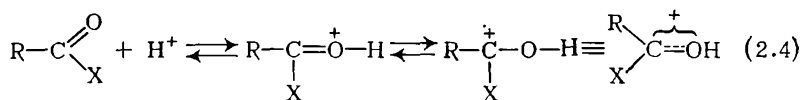
Основание В	pK_{BH^+}	Основание В	pK_{BH^+}
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	10,6	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	—3,2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	4,6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	—6,74
H_2O	—1,74	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	—7,36
CH_3OH	—1,2		

Не все ацильные производные чувствительны к нуклеофильной атаке каждым из перечисленных реагентов. Наиболее реакционноспособные (хлорангидриды, ангидриды) могут реагировать с большинством из них, менее реакционноспособные — только с сильными нуклеофильными реагентами, например алифатическими аминами. В других случаях применяют катализаторы.

Для реакций производных карбоновых кислот с нуклеофильными реагентами эффективны кислотный и основной катализ.

Кислотные катализаторы повышают полярность карбонильной группы, присоединяясь к атому кислорода. В зависимости от характера электрофильного агента различают специфический и общий кислотный катализ.

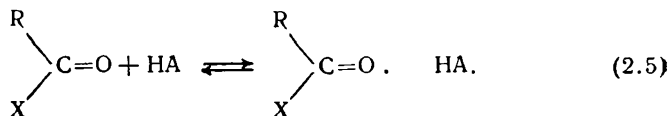
Специфический кислотный катализ, отвечающий схеме



* Для амида и эфира показаны только эффекты сопряжения, которые определяют свойства этих соединений, а для хлорангидридов — только сильный индуктивный эффект, превышающий M^+ .

реализуется в случае сильных, полностью диссоциированных протонных кислот (HCl, H₂SO₄ и др.).

Общий кислотный катализ характерен для слабодиссоциированных кислот (карбоновые кислоты). Активность ацильного производного в этом случае увеличивается за счет образования водородно-связанного комплекса:

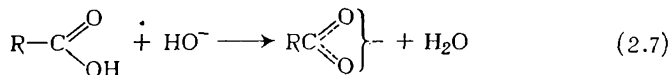


Частным случаем общего кислотного катализа является катализ ионами некоторых металлов, способных образовывать комплексы с производными карбоновых кислот. В основе такого комплексобразования лежит донорно-акцепторное взаимодействие неподеленной пары электронов карбонильного кислорода с ионами металла, что приводит к увеличению частичного положительного заряда на атоме углерода.

Основания, в частности ионы гидроксидов, также могут ускорять реакции производных кислот, переводя реагент НВ в гораздо более реакционноспособный анион В⁻ (например, спирты — в алколят-анионы):



Реакции свободных карбоновых кислот не могут катализироваться основаниями, так как при этом образуются карбоксилат-анионы, не обладающие карбонильной активностью (см. ряд активности 2.3):



Целесообразность применения катализа того или иного типа определяется в каждом конкретном случае. Так, при кислотном катализе необходимо учитывать, что кислота-катализатор взаимодействует и с нуклеофильным реагентом, превращая его в соль, и тем самым блокирует его свободные электронные пары:



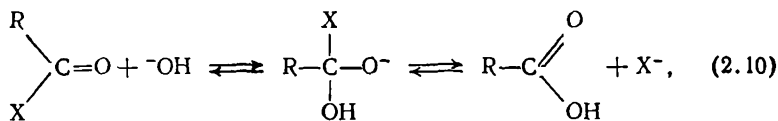
Реакция (2.8) приводит к уменьшению действующей концентрации нуклеофильного партнера, которая зависит от константы диссоциации сопряженной кислоты, определяемой по уравнению

$$K_a = \frac{[\text{ВН}][\text{H}^+]}{[\text{ВН}_2^+]} \quad (2.9)$$

По-видимому, при прочих равных условиях действующая концентрация нуклеофильного реагента будет выше, если рK_a име-

ет большую величину. Поэтому в случае нуклеофильных агентов, являющихся сильными основаниями, например аминов, кислотный катализ неэффективен независимо от структуры производного карбоновой кислоты. При применении менее сильных оснований существенного снижения активной концентрации нуклеофильного агента за счет реакции (2.8) не происходит, и кислотный катализ целесообразен. Действительно, реакции эфиров и карбоновых кислот со спиртами подвержены кислотному катализу.

При основном катализе наряду с увеличением реакционной способности нуклеофильного агента вследствие его депротонирования (реакция 2.6) возможно присоединение ионов OH^- к карбонильной группе, что может привести к снижению действующей концентрации производного карбоновой кислоты, а в ряде случаев — к его гидролизу:

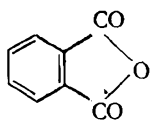


2.2. СЛОЖНЫЕ ПОЛИЭФИРЫ (ОЛИГОЭФИРЫ)

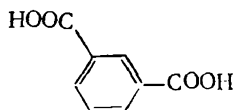
Сложные полиэфиры — это гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи регулярно повторяющиеся сложноэфирные

группы $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{—C—O—} \end{array}$. Их получают по реакции поликонденсации полиатомных спиртов с поликарбоновыми кислотами или с их производными. Ниже приведены наиболее часто используемые исходные вещества:

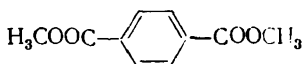
$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$	— этиленгликоль
$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$	— диэтиленгликоль
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$	— глицерин
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	— триметилолэтан (метриол)
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	— триметилолпропан (этриол)
$\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$	— пентаэритрит
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	— адипиновая кислота
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	— себадиновая кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CO} \\ \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \quad \\ \text{CH}-\text{CO} \end{array}$	— маленновый ангидрид



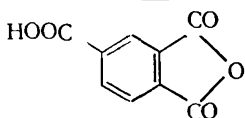
— фталевый ангидрид



— изофтале ля кислота



— диметилтерефталат



— тримеллитовый ангидрид

Олигоэферы, полученные поликонденсацией двух- и полифункциональных спиртов и карбоновых кислот или их производных, принято называть *немодифицированными*.

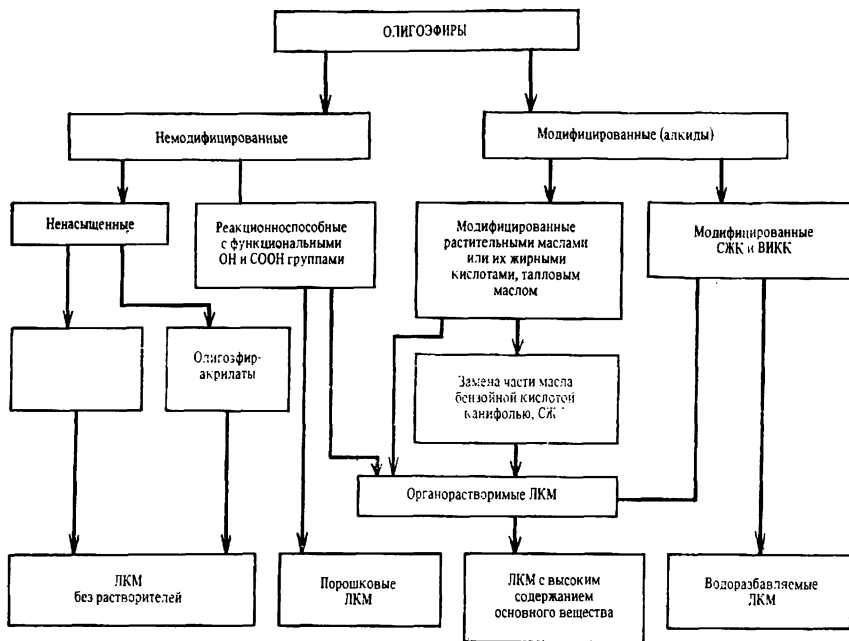
Среди немодифицированных олигоэферов в отдельную группу обычно выделяют олигоэферы, полученные с использованием виниловых исходных компонентов, например малеинового ангидрида или акриловых кислот. Эти олигоэферы называют *ненасыщенными*.

Олигоэферы, полученные с применением различных модификаторов, называют *модифицированными*. В качестве модификаторов обычно используют предельные и непредельные монокарбоновые жирные кислоты или их триглицериды (растительные масла), кислоты канифоли, ароматические монокарбоновые кислоты и другие соединения. Модифицированные олигоэферы известны также под термином *алкидные олигомеры* (или алкиды)*.

Классификацию основных типов олигоэферов можно представить схемой, приведенной на с. 116.

Кроме этих основных типов сложных олигоэферов известно большое число их всевозможных модификаций — как за счет сочетания олигоэферов разного строения, так и в результате их химического взаимодействия с мономерами, олигомерами и полимерами других классов (например, алкидноакриловые и алкидностирольные, меламино- и карбамидоалкидные олигомеры и др.).

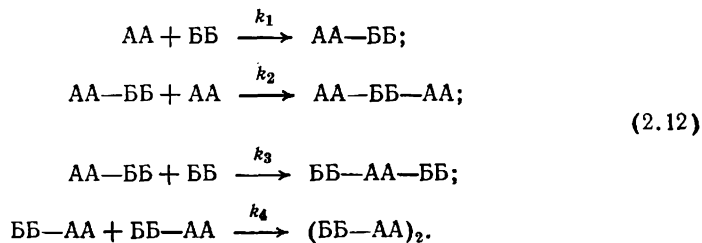
* Этот термин является производным от английских слов *alcohol* (спирт) и *acid* (кислота) и по существу может быть отнесен к любым представителям класса сложных полиэферов. Несмотря на это, исторически сложилось так, что алкидами называют только упомянутые выше модифицированные олигоэферы.



2.2.1. Основные закономерности процесса поликонденсации при синтезе олигоэфиров

В основе процесса синтеза сложных олигоэфиров лежит реакция поликонденсации карбоновых кислот (или их производных) со спиртами.

Увеличение функциональности исходных мономеров (в отличие от модельной реакции монокарбоновых кислот с одноатомными спиртами) приводит к усложнению общей кинетической схемы процесса, которая даже в простейшем случае для пары бифункциональных мономеров (АА и ВВ) уже представляется системой уравнений, включающих четыре различные константы скорости:



Простая кинетическая обработка таких процессов возможна при следующих трех допущениях:

реакционная способность обеих функциональных групп мономеров одинакова;

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

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

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

$$v = k_3 [\text{COOH}]^2 [\text{OH}], \quad (2.13)$$

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

При этом каталитические процессы должны описываться уравнением второго порядка:

$$v = k_2 [\text{COOH}] [\text{OH}], \quad (2.14)$$

где $k_2 = k$ [катализатор].

Полагают, что в этом случае молекулярно-массовое распределение олигомеров должно соответствовать распределению по Флори.

Однако при полиэтерификации приведенные выше кинетические закономерности соблюдаются лишь на поздних стадиях реакции (при степени завершенности более 80%), что можно объяснить следующим образом. Реакцию, как правило, проводят без растворителя. В этом случае среда вначале представляет собой смесь спирта и кислоты, а в конце процесса — олигоэфир. Такое сильное изменение характера среды не может не сказаться на кинетике процесса. Кроме того, первоначальная смесь очень концентрирована и неидеальна с точки зрения термодинамики, в силу чего активность реагентов не может быть строго пропорциональна концентрации мономеров. Только на поздних стадиях реакции мономеры образуют относительно разбавленный и идеальный раствор в олигоэфире.

Для примера на рис. 2.1 приведены кинетические кривые полиэтерификации адипиновой кислоты с этиленгликолем, рассчитанные по уравнениям третьего (кривая *a*) и второго порядка (кривая *b*). Из рисунка видно, что третий порядок характерен для участка кривой от степени превращения 80 до 92,7%, который занимает, однако, 45% от общей продолжительности полиэтерификации. Изложенное выше дает полное основание считать, что отклонения от приведенных кинетических законо-

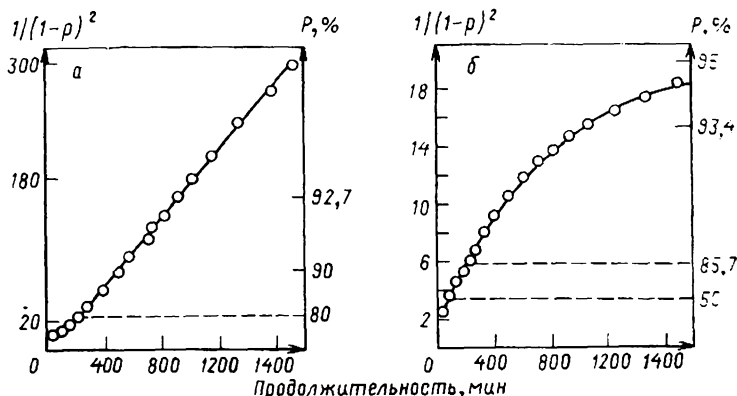


Рис. 2.1. Анаморфозы кинетических кривых реакции диэтиленгликоля с адипиновой кислотой при 166 °С, рассчитанные по уравнениям третьего (а) и второго (б) порядка. Объяснение см. в тексте

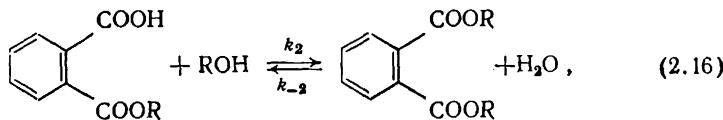
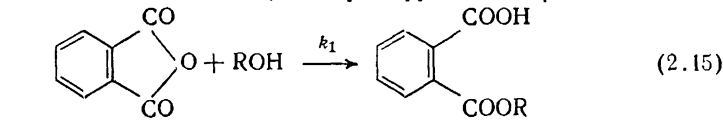
мерностей уравнений (2.13) и (2.14) в случае реакции полиэтерификации еще не свидетельствует о различии в механизмах реакций этерификации и полиэтерификации.

Следует обратить внимание на то, что кинетическая картина процесса полиэтерификации в действительности оказывается еще более сложной, поскольку допущения, сделанные при выводе кинетических уравнений, не всегда правомочны. Так, например, далеко не всегда можно принять реакционную способность функциональных групп в мономерах одинаковой. Одинаковая реакционная способность характерна лишь для алифатических дикарбоновых кислот, в которых карбоксильные группы разделены метиленовыми мостиками $-(CH_2)_n-$ (для адипиновой кислоты $K_{дис,1}=K_{дис,2}=4 \cdot 10^{-5}$), а также для многих диолов (этилен-, диэтилен-, 1,4-бутиленгликоль и т. п.). В полифункциональных ароматических кислотах наблюдается значительное различие в реакционной способности карбоксильных групп из-за эффекта сопряжения:

	Константа диссоциации на 1-й ступени	Константа диссоциации на 2-й ступени
Изофталевая кислота	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Терефталевая кислота	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$

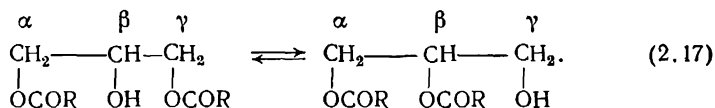
Реакционная способность карбоксильных групп сильно различается и в малеиновой кислоте ($K_{дис,1}=1,4 \cdot 10^{-2}$; $K_{дис,2}=8,6 \cdot 10^{-7}$).

При использовании в качестве кислотных компонентов ангидридов (например, фталевого или малеинового) они реагируют со спиртами по схеме:



при этом $k_1 \gg k_2$.

Быстрый и неравновесный характер реакции (2.15) позволяет разделить во времени две стадии взаимодействия ангидридов со спиртами: образование кислых моноэфиров и полиэстерификацию. Это приводит к резкому падению кислотного числа в начальный период процесса на стадии образования кислых эфиров (рис. 2.2) Можно предположить, что реакционная способность первичных и вторичных гидроксильных групп глицерина существенно различается, однако это различие не всегда наблюдается из-за ацильного обмена, особенно интенсивно проявляющегося в условиях высоких температур (выше 180 °С)



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

При выборе условий проведения технологического процесса следует иметь в виду равновесный характер реакции полиэстерификации и полиперезэтерификации. Так, константа равновесия K_p полиэстерификации стремится к единице и не зависит от температуры, что объясняется близостью величин энергии активации прямой и обратной реакций (энергия активации адипиновой кислоты с этиленгликолем равна 59,7 кДж/моль, а обратной реакции гидролиза — 58,5 кДж/моль). Поэтому изменением температуры нельзя добиться увеличения относительной доли прямой реакции. Введение катализаторов может оказать некоторое влияние на величину K_p . Основные катализаторы не влияют на скорость прямой реакции, но приводят к увеличению скорости гидролиза. При применении кислых катализаторов возрастает скорость обеих реакций, и, хотя скорость прямой реакции возрастает сильнее, доля обратной реакции остается

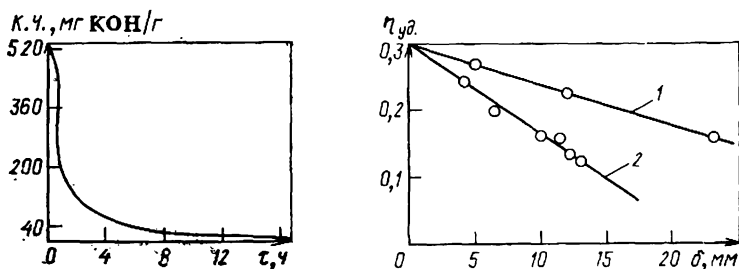


Рис. 2.2. Изменение кислотного числа К.Ч. во времени τ при поликонденсации фталевого ангидрида с этиленгликолем (в эквимольном соотношении) при 200 °С

Рис. 2.3. Зависимость молекулярной массы (удельной вязкости $\eta_{уд}$) полиэтилентерефталата от толщины слоя δ при поликонденсации в расплаве в тонком слое:

1 — в вакууме; 2 — при атмосферном давлении

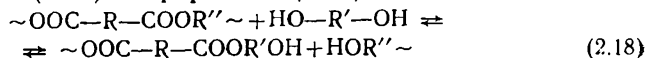
достаточно высокой. Поэтому смещение равновесия реакции в сторону образования олигомера может быть достигнуто только при удалении побочного продукта (воды) из реакционной массы. При изменении температуры или применении специфического катализатора этого достичь нельзя.

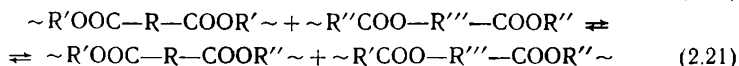
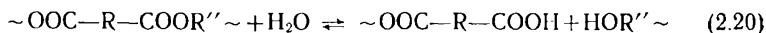
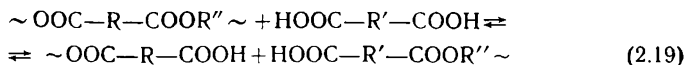
Рассмотрим технологические параметры ведения процесса полиэтерификации. Относительно низкая активность исходных реагентов и их плохая растворимость в обычно применяемых органических растворителях обуславливает необходимость ведения процесса в расплаве. Из-за высоких температур плавления образующихся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

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

При получении олигоэфиров реакцией полиперэтерификации соблюдаются те же закономерности, что и при полиэтерификации. Величина K_p несколько выше (для реакции диметилтерефталата с этиленгликолем при 250 °С она составляет 4,9), а выделяющийся побочный продукт (метанол) удаляется легче, чем вода. Однако и в этом случае проведение процесса в тонком слое или под вакуумом способствует более глубокому протеканию процесса (рис. 2.3). Из рисунка видно, что молекулярная масса олигомера возрастает при уменьшении толщины реакционного слоя и при применении вакуума за счет изменения условий удаления метанола из зоны реакции.

Процесс синтеза олигоэфиров в силу своего равновесного характера обычно осложняется вторичными реакциями, протекающими с участием образующихся макромолекул. К реакциям этого типа относятся реакции алкохолиза (2.18), ацидолиза (2.19), гидролиза (2.20) и эфирилиза (2.21)

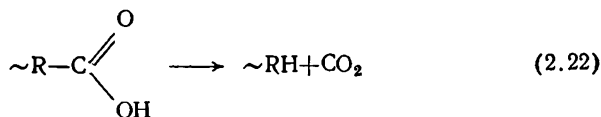




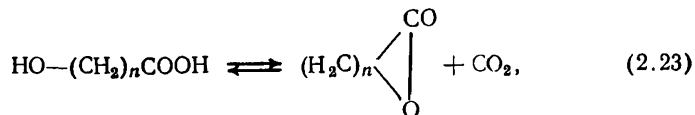
Реакцию (2.21) обычно называют реакцией *межцепного обмена*. При синтезе олигоэфиров роль реакций ацидолиза и алкоголиза с ростом степени превращения будет уменьшаться вследствие расходования функциональных групп, тогда как роль реакции эфиринолиза будет возрастать вследствие накопления олигоэфирных продуктов. Протекание этих реакций обуславливает кинетические особенности процесса синтеза и оказывает влияние на молекулярно-массовую характеристику образующегося олигоэфира.

Количественно учесть влияние этих реакций на процесс поликонденсации в настоящее время не представляется возможным из-за отсутствия данных по величинам K_p отдельных реакций.

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



и внутримолекулярная циклизация:



где $n=3-4$.

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

Подавляющее большинство выпускаемых промышленностью пленкообразующих сложных полиэфиров получают из смеси мономеров сложного состава, в которую одновременно входят несколько различных кислот и спиртов, поэтому синтез этих полимеров в реальных условиях следует рассматривать как сополиконденсацию, что еще более осложняет кинетическую картину этого процесса. Из-за большого различия в реакционной способности исходных сомономеров для регулирования состава

и структуры соконденсата часто приходится прибегать к много-ступенчатой загрузке компонентов и вести процесс в несколько стадий (как правило, в две).

2.2.2. Немодифицированные олигоэфиры

К немодифицированным олигоэфирам относятся продукты поликонденсации поликарбоновых кислот с многоатомными спиртами. В лакокрасочной промышленности находят применение в основном реакционноспособные олигоэфиры с функциональными группами —ОН и —СООН. Обычно все эти олигоэфиры применяются не самостоятельно, а в сочетании с самыми различными олигомерами или мономерами для получения разнообразных лакокрасочных материалов.

Специфическое целевое назначение каждого конкретного вида выпускаемого промышленностью олигоэфира определяет требования к его структуре и свойствам, что обуславливает в свою очередь выбор рецептуры и технологии производства.

В основном выпускаемые промышленностью олигоэфиры с позиций их применения можно разделить на следующие группы:

1) гидроксилсодержащие олигоэфиры для полиуретановых лакокрасочных материалов;

2) олигоэфиры, предназначенные для использования в сочетании с меламиноформальдегидными олигомерами в материалах с высоким содержанием основного вещества;

3) олигоэфиры для термостойких лакокрасочных материалов (олигоэфиры терефталевой кислоты).

2.2.2.1. Олигоэфиры для полиуретанов

Олигоэфиры для полиуретановых покрытий представляют собой разветвленные продукты с функциональными гидроксильными группами, за счет которых в дальнейшем и происходит взаимодействие указанных олигоэфиров с полиизоцианатами, приводящее к образованию полиуретанов (см. гл. 6).

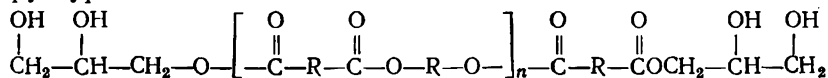
Олигоэфиры этой группы получают обычно на основе дикарбоновых кислот (или их ангидридов) и смеси двух- и трехатомных спиртов. В рецептуру вводят кислотные компоненты — фталевый ангидрид, адипиновую и другие алифатические дикарбоновые кислоты. Из спиртов используют глицерин, гликоли и триметиллолпропан.

Функциональность по гидроксильным группам, молекулярная масса и разветвленность сложных олигоэфиров являются важными параметрами, определяющими степень сшивки, структуру и свойства полиуретанов. Обычно для получения полиуретанов используют слаборазветвленные олигомеры с молекуляр-

ной массой 500—1500 и содержанием гидроксильных групп 2,3—4,6%.

Учитывая особую чувствительность изоцианатов к побочным реакциям, для получения полиуретанов желательнее использовать осушенные олигоэфиры, не содержащие свободных карбоксильных групп и с большой степенью чистоты (см. гл. 6). Карбоксильные группы и вода вызывают неконтролируемое расходование изоцианатных групп на протекание побочных процессов, что нарушает заданное соотношение NCO:OH. Кроме того, выделяющийся при взаимодействии изоцианатов с водой диоксид углерода приводит к появлению пузырей в пленках. В связи с этим при синтезе олигоэфиров вводятся ограничения по кислотному числу и содержанию воды. Для получения гидроксилсодержащих олигоэфиров применяются рецептуры с избытком спиртовых компонентов. Примеры некоторых рецептов приведены в табл. 2.1.

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



Свойства полиуретановых лакокрасочных материалов на основе гидроксилсодержащих олигоэфиров и области их применения подробно изложены в гл. 6.

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

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

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

Таблица 2.1

Исходный компонент	Содержание компонента*, моль		
	I	II	III
Фталевый ангидрид	1		1
Адипиновая кислота	2	3	—
Глицерин	2	—	—
Диэтиленгликоль	2,2	2,1	—
Триметилпропан	—	2	1,21

* Соотношение (экв.) OH:COOH для рецептур I, II, III составляет соответственно 1,73; 1,71; 1,81.

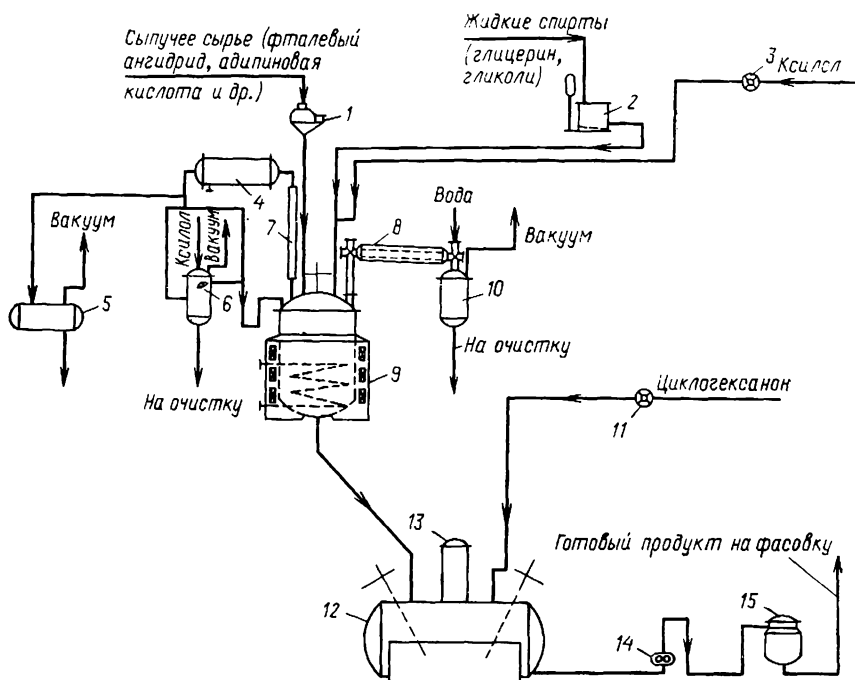


Рис. 2.4. Технологическая схема производства олигоэфиров для полиуретанов: 1 — автоматические порционные весы; 2 — весовой мерник; 3, 11 — жидкостные счетчики; 4, 13 — конденсаторы; 5 — вакуум-приемник; 6 — разделительный сосуд; 7 — теплообменник; 8 — сублимационная труба; 9 — реактор с электроиндукционным обогревом; 10 — мокрый уловитель погонов; 12 — смеситель; 14 — шестеренчатый насос; 15 — фильтр

Типовая схема производства олигоэфиров для полиуретанов представлена на рис. 2.4.

Синтез олигоэфира проводят в реакторе с электроиндукционным обогревом 9 в одну или две стадии. Процесс ведут при перемешивании при 210 °С с одновременной отгонкой реакционной воды в разделительный сосуд 6 в виде азеотропной смеси с ксилолом. Отогнанный с водой ксилол при этом постоянно возвращается в реактор 9. Контроль процесса ведут по кислотному числу. По окончании процесса синтеза в том же аппарате проводят операцию сушки. С этой целью к реакционной массе добавляют новую порцию ксилола через жидкостной счетчик 3 и проводят отгонку остатков воды в виде азеотропной смеси в вакуум-приемник 5. Растворение олигоэфиров в циклогексаноне (до получения раствора с заданным содержанием основного вещества) проводят в смесителе 12, в который олигоэфир, предварительно охлажденный до 180 °С, сливается самотеком при перемешивании под слой растворителя. Готовый раствор очищают на фильтре 15.

2.2.2.2. Олигоэфиры для материалов с высоким содержанием основного вещества

Предпосылкой создания материалов с высоким содержанием основного вещества является получение олигоэфиров с низкой вязкостью, что достигается за счет снижения средней молеку-

лярной массы олигоэфира. Допускается введение в состав композиций низковязких реакционноспособных растворителей.

Низкомолекулярные олигоэфиры (мол. масса 400—700) получают на основе многоатомных спиртов и многоосновных кислот различных типов блочным или азеотропным методом.

Обычно в качестве кислотных компонентов используют насыщенные алифатические дикарбоновые кислоты (янтарную, себациновую и чаще адипиновую), ароматические (фталевую, изофталевую). Как правило, в рецептуру вводят равное количество алифатических и ароматических кислот. В качестве спиртовых компонентов используют смеси диолов и полиолов (гликоли, глицерин, пентаэритрит). Процесс ведут в избытке гликоля, частично остающегося в свободном виде и играющего роль активного растворителя (гидроксильное число конечного продукта 200—300 мг КОН/г).

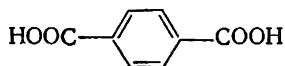
При сочетании таких низковязких олигоэфиров с меламинаформальдегидными олигомерами или гексаметоксиметилмеламином получают лакокрасочные материалы с содержанием основного вещества 80—90%.

Существенным недостатком таких материалов является их быстрое стекание с вертикальных поверхностей (из-за невысокой молекулярной массы олигоэфира) и плохой розлив (вследствие низкого содержания растворителя). Для устранения этих недостатков используют тиксотропные добавки, например аэросил и ацетобутират целлюлозы, в сочетании с добавками для улучшения смачиваемости и розлива.

Отверждение олигоэфирно-меламиновых материалов проводят только в условиях высокой температуры (130—160 °С). Сущность процессов, протекающих при отверждении, описана в гл. 3. Предлагается в дальнейшем использовать эти материалы для получения светостойких покрытий по металлу с хорошими декоративными свойствами (окраска автомобилей, холодильников, строительных конструкций и др.).

2.2.2.3. Олигоэфиры на основе терефталевой кислоты

Характерными особенностями олигоэфиров этого вида являются повышенная (в сравнении с другими олигоэфирами) температура размягчения и высокая теплостойкость, обусловленные присутствием в их структуре звеньев *p*-фталевой кислоты (терефталевой):



В качестве основного кислотного компонента при синтезе этих олигоэфиров используют обычно не саму терефталевую кислоту, а ее диметилловый эфир. Это обусловлено высокой температурой плавления терефталевой кислоты (≈ 300 °С) и плохой

Таблица 2.2

Исходный компонент	Содержание компонента, моль	
	I	II
Диметилтерефталат	1,0	1,0
Фталевый ангидрид	1,0	1,0
Этиленгликоль	1,4	—
Диэтиленгликоль	—	2,2
Глицерин	0,6	—

* Температура размягчения олигоэфиров, полученных по рецептуре I, составляет 67—68 °С, по рецептуре II — 78—85 °С.

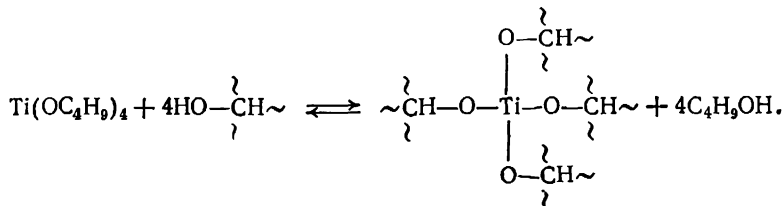
Технологическая схема производства олигоэфира на основе терефталевой кислоты приведена на рис. 2.5.

Процесс ведут в одну стадию в реакторе 7, снабженном электроиндукционным обогревом, при одновременной загрузке всех исходных компонентов в присутствии катализатора ацетата цинка. Смесь нагревают до 150 °С. При этой температуре начинается полиперэтерификация, сопровождающаяся отгонкой метанола, который собирается в вакуум-приемнике 5. Постепенно температуру повышают до 250 °С, регулируя подъем температуры по скорости отгонки метанола. Контроль процесса ведут по количеству отогнанного побочного продукта, а также по температуре размягчения олигоэфира.

Обычно при проведении процесса происходит сильная возгонка диметилтерефталата; возгонный диметилтерефталат с помощью специального вращающегося скребкового устройства, размещенного в теплообменнике 6, снимается со стенок теплообменника и возвращается в реактор.

Полученный продукт с заданной температурой размягчения сливают в горячем состоянии на барабан-кристаллизатор 8, откуда он в виде твердых мелких чешуек ссыпается в бункер 9 и направляется на фасовку.

Эти олигоэфиры, содержащие в своей структуре функциональные гидроксильные группы, в процессе пленкообразования, протекающего в условиях высоких температур (120—150 °С), могут отверждаться за счет процесса их соконденсации с эпоксидами или другими олигомерами или при добавлении к ним отвердителей (например, тетрабутоксититана):



(2.24)

ее растворимостью в исходной реакционной смеси. Наряду с диметилтерефталатом в состав олигоэфиров часто вводят фталевый ангидрид или другие дикарбоновые кислоты, например адипиновую. Однако их количество в рецептуре лимитируется, поскольку они понижают температуру размягчения и теплостойкость продукта.

Примеры некоторых рецептов олигоэфиров на основе терефталевой кислоты приведены в табл. 2.2.

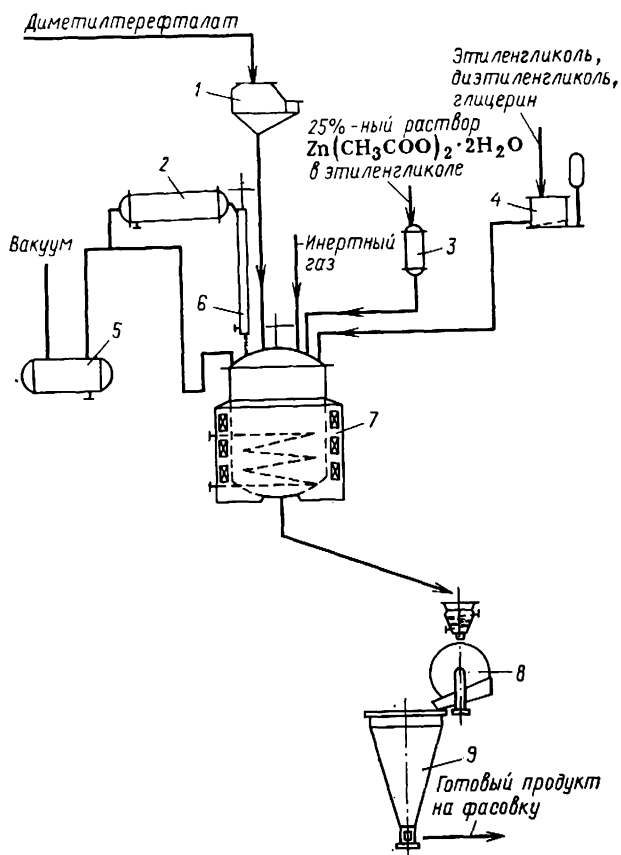


Рис. 2.5. Технологическая схема производства олигоэфира на основе терефталевой кислоты:

1 — автоматические порционные весы; 2 — конденсатор; 3 — объемный мерник; 4 — весовой мерник; 5 — вакуум-приемник; 6 — теплообменник со скребковым устройством; 7 — реактор с электроиндукционным обогревом; 8 — барабан-кристаллизатор; 9 — приемный бункер

Реакция (2.24) представляет собой по сути процесс переэтерификации бутилового эфира ортотитановой кислоты более высокомолекулярным спиртом, роль которого играет олигоэфир. В результате этой реакции в структуру сетчатого полимера входят титансодержащие узлы шивки.

Наибольшее применение лакокрасочные материалы с олигоэфирами терефталевой кислоты находят в качестве электроизоляционных лаков.

2.2.3. Ненасыщенные олигоэфиры

Ненасыщенными олигоэфирми называют олигоэфиры, полученные с использованием виниловых исходных компонентов, например малеинового ангидрида или производных акриловых кислот. Присутствие двойных связей в составе этих олигомеров позволяет в дальнейшем отверждать их по механизму радикальной (со)полимеризации.

Ненасыщенные олигоэфиры делят на две группы: олигоэфирмалеинаты и олигоэфиракрилаты.

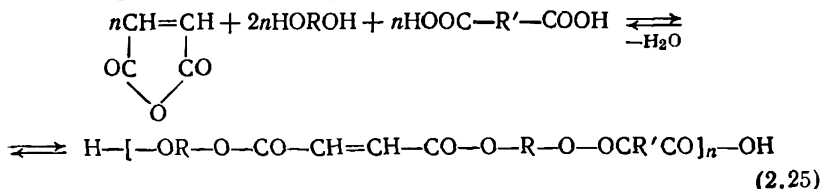
2.2.3.1. Олигоэфирмалеинаты

Олигоэфирмалеинатами называют олигоэфиры линейного строения, полученные с использованием в качестве основного кислотного компонента изомерных ненасыщенных кислот — малеиновой и фумаровой. Однако наиболее часто для их синтеза используют малеиновый ангидрид.

Наряду с малеиновым ангидридом в состав олигоэфирмалеинатов входят и другие кислотные компоненты, например адипиновая, себациновая, изофталевая кислоты, фталевый ангидрид, за счет которых можно варьировать степень ненасыщенности олигоэфира, а также придавать ему специальные свойства, например эластичность, химическую стойкость и т. п.

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

В общем виде схему реакции получения олигоэфирмалеината можно представить следующим образом:



В том случае, когда в качестве спиртовых компонентов используют неполные аллиловые эфиры многоатомных спиртов, в структуру олигоэфира помимо малеинатных двойных связей в основной полимерной цепи входят также аллильные боковые заместители. Молекулярная масса олигоэфиров $\approx 1000-2000$.

Образование трехмерной структуры из этих олигоэфиров в процессе пленкообразования происходит с участием малеинатных (фумаратных) двойных связей. Однако 1,2-дизамещенные

олефины, к числу которых относятся малеинаты и фумараты — $\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$, неспособны к радикальной гомополимеризации из-за пространственных затруднений. Поэтому олигоэфирмалеинаты обычно используют в сочетании с другими непредельными соединениями, чаще всего мономерами (одновременно играющими роль активных растворителей).

В качестве таких мономеров наиболее часто используют стирол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$; акриловые мономеры, например диметакриловый эфир триэтиленгликоля $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{OOC}-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$; иногда — простые аллиловые эфиры.

В процессе отверждения активные растворители входят в образующуюся сетчатую структуру полимера, что обуславливает экологическую полноценность материалов данного типа. Отверждение происходит под действием радикальных инициаторов. В последнее время отверждение этих композиций проводится также под действием УФ-лучей или при воздействии потока ускоренных электронов.

Синтез олигоэфирмалеинатов подчиняется основным закономерностям линейной равновесной поликонденсации, но вместе с тем имеет и ряд специфических особенностей.

Прежде всего следует отметить особенности процесса совместной полиэтерификации, вытекающие из различной реакционной способности малеинового ангидрида и других кислот, входящих в олигоэфир. Очевидно, структура олигоэфиров зависит от соотношения активностей мономеров с одноименными функциональными группами и степени завершенности реакции. При исследовании кинетики процесса синтеза смешанных олигоэфирмалеинатов была установлена большая активность малеиновой и фумаровой кислот по сравнению с большинством других используемых кислот (например, фталевой).

Большое различие в активности используемых кислотных компонентов и неполная степень завершенности реакции (небольшие величины молекулярных масс) не позволяют достичь статистического распределения последовательностей звеньев, содержащих малеиновую (фумаровую) кислоты и звеньев с другими кислотами из-за недостаточно глубокого протекания обменных реакций. Очевидно, меняя порядок добавления реагентов и температурный режим на отдельных стадиях процесса, можно в той или иной степени регулировать распределение двойных связей в цепи олигоэфира и соответственно изменять свойства продукта.

Второй особенностью синтеза олигоэфирмалеинатов является возможность протекания побочных процессов за счет химических реакций по двойной связи малеиновой или фумаровой кислот (полимеризация и окислительные превращения ненасыщенных связей, реакции нуклеофильного присоединения воды, кар-

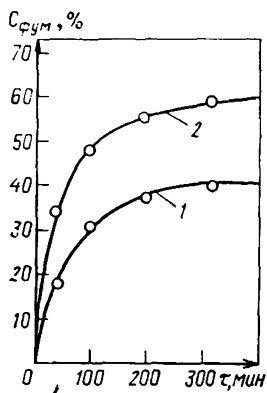


Рис. 2.6. Зависимость степени изомеризации (содержание фумаровой кислоты $C_{\text{фум}}$) от продолжительности поликонденсации этиленгликоля с малеиновым ангидридом при различных температурах.

1 — 140 °C; 2 — 160 °C

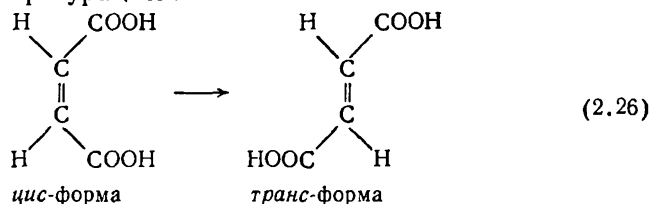
боновых кислот и гликолей по двойным связям). В результате этих реакций в определенных условиях может происходить разветвление и даже сшивание молекул олигомера. Кроме того, протекание побочных реакций по двойным связям приводит к потере функциональных групп олигоэфирмалеинов, ответственных за дальнейшее их превращение в сополимеры сшитой структуры и в конечном итоге — к ухудшению качества получаемых на их основе полимерных материалов.

Для предотвращения этих побочных реакций полиэтерификацию целесообразно проводить при возможно более низких температурах (не выше 180—190 °C) в среде инертного газа, тщательно очищенного от кислорода.

Особого внимания при синтезе олигоэфирмалеинов заслуживает процесс *цис-транс*-изомеризации. Этот процесс влияет на степень протекания нежелательных побочных реакций (реакции присоединения по малеиновым двойным связям проходят легче, чем по фумаратным) и является главным фактором, определяющим реакцию способность олигоэфиров и их качество.

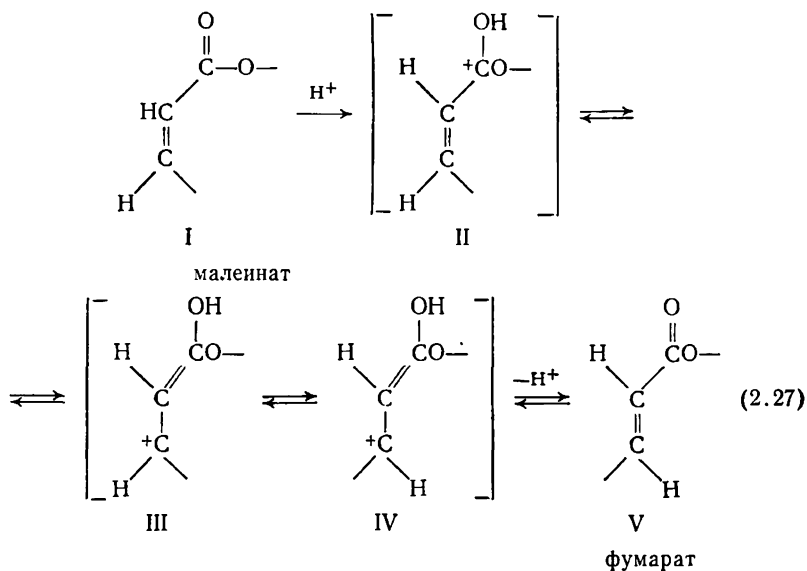
Так, в настоящее время установлено, что в процессе трехмерной сополимеризации олигоэфирмалеинов принимают участие в основном только фумаратные двойные связи, которые в 20—60 раз активнее малеиноватных. С увеличением содержания фумаратных двойных связей в цепи олигоэфиров повышается активность последних при сополимеризации, возрастает доля прореагировавших двойных связей в системе, достигается более равномерное распределение по составу сшивающих сополимерных цепей и улучшаются физико-механические показатели сополимеров.

Изомеризация малеиновой кислоты (или ее эфиров), имеющей *цис*-конфигурацию, в фумаровую с более энергетически выгодной *транс*-конфигурацией:



происходит при нагревании уже до температуры 140—150 °C (рис. 2.6).

Изомеризация катализируется кислотами, водой, солями металлов и ускоряется под действием света. Механизм изомеризации под действием доноров протона на примере эфиров малеиновой кислоты можно представить следующей схемой:



Присоединение протона происходит по месту наибольшей электронной плотности, т. е. к карбонильному кислороду. Это приводит к образованию лабильной карбокатионной связи, что облегчает *цис-транс*-превращение.

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

Олигоэфирмалеинаты получают, как правило, периодическим методом в одну или две стадии. Наиболее целесообразной следует признать двухстадийную схему ведения процесса, согласно которой на первой стадии получают продукт конденсации относительно малореакционноспособных кислот с гликолями, который в дальнейшем подвергают конденсации с малеиновым ангидридом. Это способствует предотвращению протекания побочных реакций, затрагивающих двойные связи. Вместе с тем этот способ обеспечивает более регулярное расположение ненасыщенных звеньев.

Одностадийный способ, сводящийся к совместной поликонденсации, прост в технологическом отношении и до настоящего

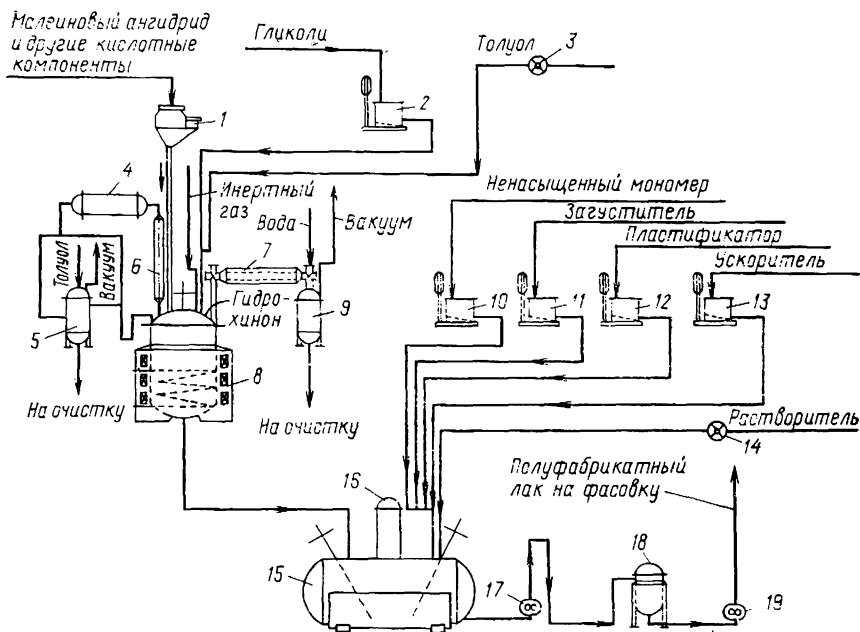


Рис. 2.7. Технологическая схема производства полуфабрикатного лака на основе ненасыщенного олигоэфирмалеината:

1 — автоматические порционные весы; 2, 10—13 — весовые мерники; 3, 14 — жидкостные счетчики; 4, 16 — конденсаторы; 5 — разделительный сосуд; 6 — теплообменник; 7 — сублимационная труба; 8 — реактор с электрондукционным обогревом; 9 — мокрый уловитель погонов; 15 — смеситель; 17, 19 — шестеренчатые насосы; 18 — фильтр

времени находит широкое распространение в промышленности. Процесс обычно ведут в присутствии растворителя (azeотропный способ).

Олигоэфирмалеинаты выпускаются в виде полуфабрикатных лаков, представляющих собой растворы олигоэфирмалеинатов в ненасыщенных мономерах с небольшим содержанием органических растворителей и целевыми добавками. Кроме того, к полуфабрикатному лаку добавляют ингибитор полимеризации — гидрохинон для увеличения стабильности при хранении. Полуфабрикатные лаки поставляются обычно в комплекте с раствором инициатора. Перед употреблением эти компоненты смешиваются.

Технологическая схема производства полуфабрикатного лака на основе олигоэфирмалеината представлена на рис. 2.7.

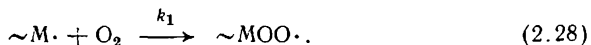
Исходные компоненты — малеиновый ангидрид, другие кислоты, входящие в рецептуру олигоэфира и гликоли загружают в реактор 1, смешивают, добавляют толуол (для получения азеотропной смеси) и проводят поликонденсацию азеотропным способом при постепенном повышении температуры

от 170 до 200 °С, осуществляя контроль по кислотному числу. После окончания синтеза из олигоэфира отгоняют толуол, затем добавляют гидрохинон. Растворение олигоэфира в ненасыщенном мономере проводят в смесителе 10 до 75 °С. Туда же вводят различные целевые добавки и растворитель. Готовый полуфабрикатный лак очищают на фильтре 18.

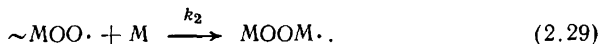
Процессы пленкообразования. Как уже упоминалось, в основе процессов отверждения композиций с олигоэфирмалеинатами лежат реакции радикальной сополимеризации по двойным связям олигоэфиров и мономеров (активных растворителей).

Поскольку пленкообразование происходит на воздухе, большую роль в этом процессе играют реакции, идущие с участием кислорода воздуха (окислительная полимеризация).

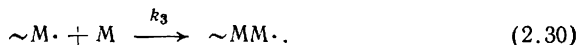
Известно, что кислород является ингибитором радикальной полимеризации винильных соединений. Ингибирование происходит за счет эффективной передачи цепи на кислород по реакции



Кислород реагирует со свободными радикалами с чрезвычайно высокими скоростями, соизмеримыми со скоростями рекомбинации радикалов. Так, значение k_1 для радикалов М стирола и (мет)акрилатов лежат в пределах $2 \cdot 10^6 - 7 \times 10^7$ л/(моль·с) (50 °С), а константа скорости рекомбинации тех же радикалов ($2M \cdot \rightarrow MM$) составляет $10^6 - 10^7$ л/(моль·с). Образующийся пероксидный радикал $\sim MOO \cdot$ медленно регенерирует цепь:



Одновременно происходит рост цепи без участия кислорода:



Критерием вероятности осуществления актов неингибированной полимеризации [уравнение (2.30)] в присутствии кислорода может быть отношение скоростей конкурирующих реакций роста цепи v_3 и передачи цепи на кислород v_1 , обозначаемое как α :

$$\alpha = \frac{v_3}{v_1} = \frac{k_3 [M]}{k_1 [O_2]} \quad (2.31)$$

Найденные величины α , равные для стирола и метилметакрилата соответственно $4,4 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-2}$, показывают, что на один акт неингибированного роста цепи $\sim M \cdot + M \rightarrow \sim MM \cdot$ для стирола приходится ≈ 200 актов передачи цепи на кислород $\sim M \cdot + O_2 \rightarrow \sim MO_2 \cdot$, а для метилметакрилата — только 20. Такие высокие скорости взаимодействия непредельных мономе-

Таблица 2.3

			r_2
Метилметакрилат	Диметилмалеинат	20	0
Стирол	Диметилмалеинат	5	0
Стирол	Диэтилфумарат	0,30	0,07
Аллиловый эфир	Малеиновый ангидрид	0,0075	0,13

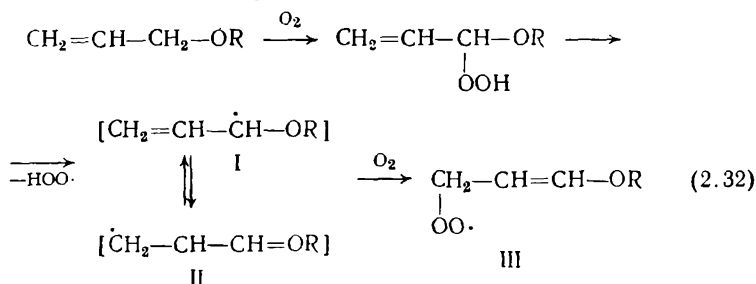
ров с кислородом (иногда используют термин «сополимеризация с кислородом»), приводят к резкому снижению концентрации мономеров, участвующих в сополимеризации с малеиновыми фрагментами олигоэфира. Как уже упоминалось, малеинаты практически не склонны к гомополимеризации, поэтому снижение концентрации активного мономера в системе по сути приводит к полному торможению, а в ряде случаев — и к прекращению процесса образования сетчатой структуры.

В табл. 2.3 приведены данные о константах относительной активности сомономеров при сополимеризации.

Особенно сильно тормозящее действие кислорода проявляется в случае использования активного мономера — стирола. Продукт его сополимеризации с кислородом (полимерный пероксид стирола) — вязкая сиропообразная жидкость, устойчивая вплоть до температуры 100 °С. Его присутствие в составе покрытия делает последнее практически неотверждающимся («несохнущим»). В случае метилметакрилата доля его расходования на реакцию с кислородом меньше, и поэтому процесс сополимеризации в пленке происходит с достаточной скоростью, особенно при повышенной (≈ 60 °С) температуре.

Окислительная полимеризация простых аллиловых эфиров $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OR}$ (входящих в ряде случаев в структуру ненасыщенного олигоэфирмалеината) имеет специфические особенности.

Первичными продуктами окисления в этом случае являются непредельные гидропероксиды, образовавшиеся за счет окисления α -метиленовой группы:



но даже ускоряется в присутствии кислорода воздуха. Поэтому введение даже небольших количеств аллильных связей в ненасыщенные олигоэфиры или в состав активного растворителя позволяет получать лаковые композиции, отверждение которых легко происходит на воздухе или даже при комнатной температуре.

Лакокрасочные материалы на основе олигоэфирмалеинатов. Лакокрасочные материалы на основе олигоэфирмалеинатов относятся к пленкообразующим системам с высоким содержанием основного вещества [до 85—97% (масс.)], что достигается при использовании в качестве растворителей реакционноспособных мономеров.

В полуфабрикатный лак, основу которого составляет раствор ненасыщенного олигоэфира в реакционноспособном мономере с небольшим содержанием органических растворителей, стабилизированный ингибитором (гидрохиноном), входят целевые добавки: аэросил (для улучшения тиксотропных свойств), эфиры целлюлозы (загустители), силиконовые жидкости (для улучшения розлива), резиловые смолы (пластификаторы) и др.

В комплекте с полуфабрикатным лаком поставляется инициатор радикальной полимеризации, в качестве которого обычно применяют гидропероксиды изопропилбензола (гипериз), трет-бутила и др.

Для увеличения скорости их разложения в условиях невысоких температур, применяемых обычно для отверждения (преимущественно 20—60°C), часто используют ускорители, например нафтенат кобальта, которые вводятся при этом в состав полуфабрикатного лака.

Существует три основных типа лаков на основе олигоэфирмалеинатов:

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

Пленкообразующей основой парафиновых лаков являются ненасыщенные олигоэфиры и активный растворитель — стирол. Поскольку сополимеризация стирола сильно тормозится кислородом воздуха, в состав лака вводят всплывающую добавку (парафин), за счет которой исключается доступ кислорода к формирующейся пленке. Парафин вводится в виде 3%-ного раствора в стироле в количестве 0,1—0,3% от массы лака. После нанесения лака на поверхность парафин всплывает, образуя поверхностный слой, предотвращающий контакт с кислородом воздуха. После полного отверждения покрытия парафинсодержащий слой удаляется шлифовкой.

Отверждение таких лаков в присутствии иницирующей системы пероксид — ускоритель (например, пероксид циклогексанона — нафтенат кобальта) происходит при комнатной тем-

пературе. Однако жизнеспособность лаков после введения иницирующей системы очень мала (8—30 мин) и для их нанесения разработаны специальные методы.

В состав беспарафиновых лаков в качестве активных разбавителей входят акрилаты (обычно ТГМ-3). Отверждение таких лаков проводят в присутствии пероксидов (чаще всего гидропероксида изопропилбензола) при повышенных температурах (60°C).

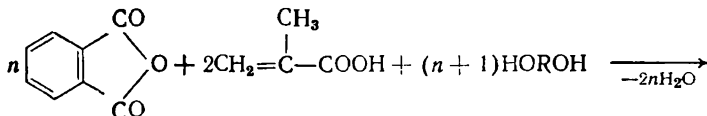
К третьей группе — беспарафиновым лакам холодного отверждения, относятся композиции на основе олигоэфирмалеинатов, модифицированных аллильными соединениями с добавками в качестве активных растворителей акрилатов (ТГМ-3) или простых аллиловых эфиров. Наличие аллильных групп обеспечивает быстрое отверждение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

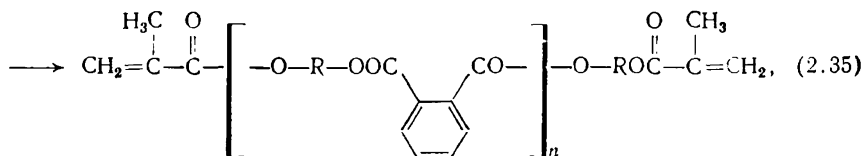
Лаки на основе олигоэфирмалеинатов находят широкое применение для отделки дерева в мебельной и радиотехнической промышленности. Это обусловлено хорошими декоративными свойствами покрытий на их основе, а также высокими твердостью, прочностью к старению, светостойкостью; они хорошо поддаются шлифовке и полировке. Кроме того, высокое содержание основного вещества дает возможность получить за один слой покрытие большой толщины (до 400 мкм), что особенно важно в случае использования пористых подложек, например древесины.

2.2.3.2. Олигоэфиракрилаты

Олигоэфиракрилаты получают поликонденсацией двухосновных кислот с полиатомными спиртами в присутствии определенных количеств акриловой или метакриловой кислот. Являясь монофункциональными соединениями, эти кислоты играют роль обрывателей цепи и обеспечивают получение продукта с невысокой молекулярной массой (500—600) и концевыми акрилатными группами.

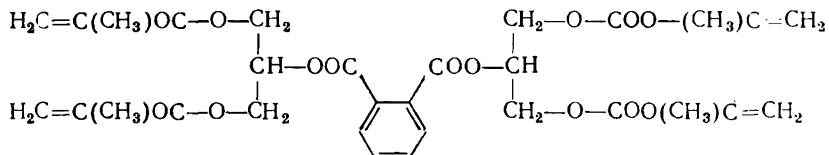
Схема реакции получения олигоэфиракрилата из фталевого ангидрида, гликоля и метакриловой кислоты может быть представлена следующим образом:





где n в большинстве случаев равно единице.

Замена гликоля на глицерин позволяет вводить в молекулу олигоэфиракрилатов до четырех акрилатных групп:



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

Олигоэфиракрилаты имеют определенные преимущества перед олигоэфирмалеинатами: они способны к гомополимеризации, что позволяет готовить лаки на их основе без использования легколетучих и токсичных ненасыщенных мономеров. Низкая вязкость многих олигоэфиракрилатов дает возможность получать на их основе материалы с высоким содержанием основного вещества.

Отверждение олигоэфиракрилатов проводят при повышенной (60°C) или комнатной температуре в присутствии гидропероксида изопропилбензола, который вводят в лак перед нанесением. В случае необходимости добавляют и ускоритель.

Олигоэфирмалеинаты находят широкое применение для отделки дерева.

2.2.3.3. Ненасыщенные олигоэфиры, отверждаемые УФ- и радиационным облучением

В последнее время промышленное значение начинают приобретать новые способы отверждения лаковых композиций на основе ненасыщенных олигоэфиров: отверждение под действием УФ- и радиационного облучения. Замена традиционных термоотверждающихся лакокрасочных материалов на материалы УФ- и радиационного отверждения позволяет уменьшить энергоемкость и стоимость покрытий, улучшить условия труда и повысить его производительность.

Формирование покрытий с использованием облучения протекает при низких температурах с высокой скоростью (от

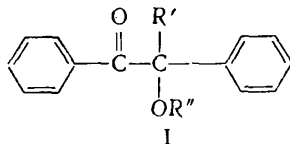
20 с до 10 мин при УФ-облучении и несколько секунд — при радиационном облучении).

Отверждение олигоэфиров под действием УФ-облучения представляет собой фотохимически иницируемую полимеризацию по ненасыщенным >C=C< связям (фотополимеризация). Фотополимеризацию принято делить на прямую, фотоиницируемую и фотосенсибилизированную.

В случае прямой фотохимической полимеризации УФ-излучение поглощается непосредственно ненасыщенными хромоформными группами мономера с последующим расщеплением молекулы на иницирующие полимеризацию радикалы. Для проведения прямой фотополимеризации не требуется большого количества энергии и мощных источников излучения. Поэтому для понижения энергии активации процесса фотополимеризацию активируют обычно с помощью *фотоинициаторов* и *фотосенсибилизаторов*.

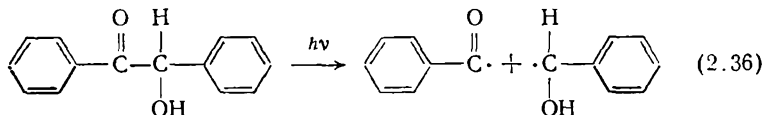
К *фотоинициаторам* относятся соединения, которые под действием светового излучения переходят в электронно-возбужденное состояние и далее гомолитически распадаются на радикалы, иницирующие полимеризацию: $\text{C} \xrightarrow{h\nu} \text{C}^* \rightarrow \text{R}_1\cdot + \text{R}_2\cdot$.

В качестве фотоинициаторов наиболее часто используют бензоин, его эфиры или их α -алкилзамещенные производные:



где $\text{R}' = \text{H}$ или алкил; $\text{R}'' = \text{H}$, CH_3 , *изо*- C_3H_7 , C_6H_5 .

Установлено, что фотохимическое расщепление соединения I на свободные радикалы происходит по схеме:



Фотосенсибилизаторы — вещества, способные поглощать квант света и передавать энергию фотовозбуждения другому веществу, которое при этом образует свободные радикалы:



В качестве фотосенсибилизаторов (A) чаще всего используют бензофенон и его производные, а также красители (флуорес-

цин и др.). Роль вещества В может выполнять мономер, растворитель или специальные добавки.

Для преодоления такого осложнения как ингибирование кислородом воздуха предложено проводить отверждение фотополимеризацией в атмосфере инертного газа или использовать фотоиницирующие системы, содержащие в качестве добавок амины, ускоряющие поверхностное отверждение. В качестве аминов применяют метилдиэтаноламин, триэтиламин и др.

Некоторые сложности при отверждении фотополимеризацией возникают при использовании пигментированных материалов. Главной причиной этого является совпадение диапазона поглощения светового излучения многих пигментов и большинства фотоиницирующих соединений.

Отверждение под действием ускоренных электронов (радиационное отверждение) протекает по механизму радиационной полимеризации. При действии излучения высокой энергии на вещество происходит ионизация с образованием катионов или катион-радикалов, сопровождающаяся выбросом электронов. Вторичные процессы с участием всех видов активных частиц в системе приводят в конечном счете к образованию в облучаемом веществе радикалов — наиболее долгоживущих активных частиц, а также катионов и анионов. В зависимости от условий проведения процесса радиационная полимеризация может протекать как по ионному, так и по радикальному механизму; при температуре выше 0°C полимеризация протекает, как правило, по радикальному механизму, а при более низких температурах — по радикальному, катионному или анионному.

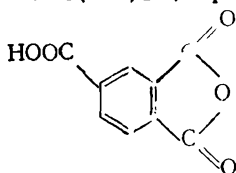
Мягкие условия проведения процесса радиационной полимеризации способствуют уменьшению доли реакции передачи цепи, что приводит к увеличению частоты сшивки, и вследствие этого — к улучшению физико-механических показателей покрытия и стойкости к действию растворителей. Существенным достоинством радиационного отверждения является возможность его применения для самых разнообразных пигментированных материалов.

2.2.4. Модифицированные олигоэфиры (алкиды)

Модифицированные олигоэфиры, являются наиболее распространенным типом пленкообразующих веществ, применяемых в лакокрасочной промышленности. Это обусловлено сочетанием комплекса ценных свойств покрытий на основе этих олигомеров с наличием обширной и разнообразной сырьевой базы для их получения. При производстве модифицированных олигоэфиров наиболее полно реализуются условия широкого и направленного варьирования свойств лакокрасочных материалов. На основе модифицированных олигоэфиров получают эластичные

атмосферостойкие покрытия с высокой механической стойкостью, способные в большинстве случаев отверждаться на воздухе. Благодаря хорошим технологическим свойствам и высокому качеству покрытий эти материалы составляют значительную долю всей синтетической лакокрасочной продукции.

Как и при получении немодифицированных олигоэфиров, основная полимерная цепь алкидов образуется за счет поликонденсации многоатомных спиртов с полиосновными кислотами. Для этой цели используют такие спирты, как глицерин $\text{HOCH}_2\text{—CH(OH)CH}_2\text{OH}$, триметилолэтан $\text{CH}_3\text{C(CH}_2\text{OH)}_3$, триметилпропан $\text{C}_2\text{H}_5\text{C(CH}_2\text{OH)}_3$, пентаэритрит $\text{C(CH}_2\text{OH)}_4$ и кислоты (или их ангидриды): ангидрид *о*-фталевой кислоты (фталевый ангидрид) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$, тримеллитовый ангидрид



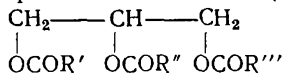
адипиновая $\text{HOOC(CH}_2)_4\text{COOH}$, себациновая $\text{HOOC(CH}_2)_8\text{COOH}$ кислоты и др.

Наиболее часто при синтезе алкидов используют глицерин или пентаэритрит в сочетании с фталевым ангидридом. Такие алкиды называют соответственно *глифталями* и *пентафталями*.

Модификация достигается в основном за счет использования кислотных модификаторов, представляющих собой различные монокарбоновые кислоты и их производные: растительные масла (или их жирные кислоты), синтетические жирные кислоты с линейной или α -разветвленной цепью, канифоль, ароматические монокарбоновые кислоты, талловое масло.

Модификация такого типа является наиболее распространенной. В последнее время наметилась и тенденция модификации алкидов за счет изменения структуры их спиртового фрагмента, которая осуществляется введением в рецептуру алкида α -оксидов, оксалей и др.

Растительные масла представляют собой смешанные триглицериды карбоновых кислот (триглицериды):



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

К таким маслам относятся в первую очередь тунговое, льняное, подсолнечное, соевое, хлопковое. Применяемое иногда касторовое масло содержит в своем составе гидроксикислоту $\text{C}_{17}\text{H}_{32}(\text{OH})\text{COOH}$ с одной двойной связью.

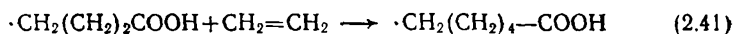
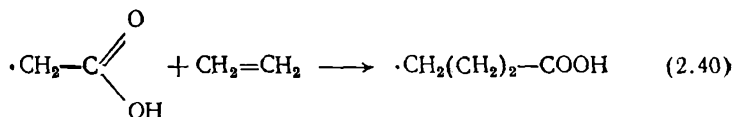
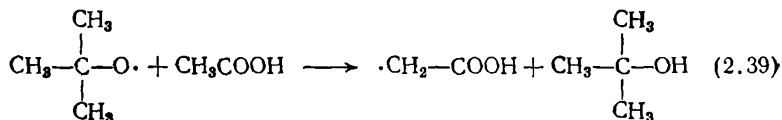
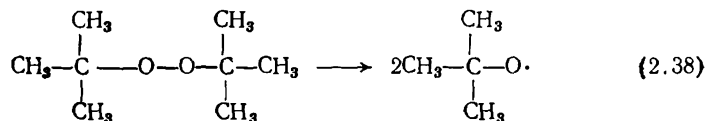
Жирные кислоты растительных масел используют и в свободном виде. Подробные характеристики растительных масел и жирных кислот, входящих в их состав, приведены в разд. 8.1.1.

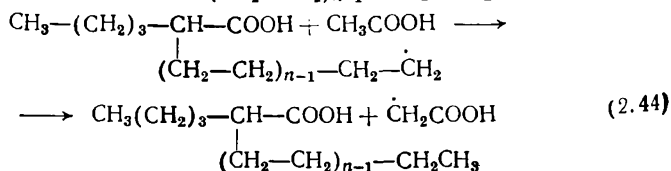
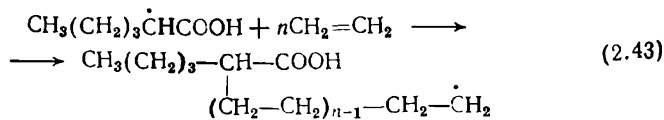
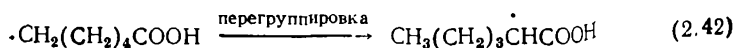
Синтетические жирные кислоты с линейной цепью — предельные одноосновные карбоновые кислоты, получаемые путем окисления парафинов. Они представляют собой смесь кислот с различным числом атомов углерода. Промышленность выпускает их в виде фракций, например C₁₀—C₁₃, C₁₀—C₁₆. Данные о составе этих фракций приведены ниже:

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

В промышленности синтетические жирные кислоты этого типа принято называть сокращенным термином СЖК.

Синтетические жирные кислоты с α-разветвленной цепью. К таким кислотам относятся высшие изомерные карбоновые кислоты (ВИКК), представляющие собой смесь α- и α,α-разветвленных предельных одноосновных карбоновых кислот C₉—C₁₇. Их можно получать иницируемой пероксидами теломеризацией этилена или других олефинов при участии кислот. Образование α-разветвленных кислот по этому методу обусловлено перегруппировкой радикалов с 1,5-миграцией водорода по схеме:





Усредненный состав ВИКК приведен ниже:

Кислота	Содержание, % (масс.)
α -Метил- α -бутилмасляная	3—4
α -Метилкаприловая	3—4
α -Метил- α -бутилкапроновая	30
α -Метил- α -этилкаприловая	6—7
α -Метилкаприновая	7—9
α -Метил- α -бутилкаприловая	15—20
α -Метил- α -этилкаприновая	4—5
α -Метиллауриновая	4—5
α -Метил- α -бутилкаприновая	8—10
α -Метил- α -этиллауриновая	2
α -Метилмиристиновая	2—3
α -Метил- α -бутиллауриновая	3—5

Для модификации часто используют глицидиловые эфиры ВИКК: $\text{R}-\text{COO}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2$, где RCOO — остаток ВИКК,

что обусловлено низкой реакционной способностью α -разветвленных кислот в реакциях этерификации.

Канифоль — смесь изомерных одноосновных кислот терпенового ряда с общей формулой $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOH}$ (подробнее о составе и характеристике кислот канифоли см. разд. 8.2.1).

Талловое масло — побочный продукт сульфатно-целлюлозного производства. Вязкая жидкость от темно-красного до темно-бурого цвета с неприятным запахом. По химическому составу талловое масло — смесь одноосновных кислот терпенового ряда и одноосновных жирных кислот с нейтральными веществами и продуктами окисления. Оно не имеет устойчивых физико-химических констант, что обусловлено его непостоянным составом. Состав таллового масла зависит от вида и сорта перерабатываемой древесины, условий произрастания дерева, времени рубки, а также от метода переработки сульфатного мыла.

Усредненные характеристики таллового масла приведены ниже:

Кислотное число, мг КОН/г	100—160
Число омыления, кг КОН/г	120—180
Содержание, % (масс.):	
кислот терпенового ряда	20—40
жирных кислот	40—50
неомыляемых веществ	5—35

Кислоты терпенового ряда, входящие в состав таллового масла, являются смесью изомеров кислот $C_{19}H_{29}COOH$, близких по составу к кислотам канифоли.

В состав жирных кислот таллового масла входят в основном ненасыщенные и в небольшом количестве насыщенные кислоты с числом углеродных атомов от 14 до 24.

Ниже приведен примерный состав жирных кислот таллового масла, %:

Ненасыщенные кислоты:	
олеиновая	32—48
линолевая	45—79
линоленовая	0—6
Насыщенные кислоты (миристиновая, пальмитиновая, стеариновая и др.)	5—7

Нейтральные (неомыляемые вещества) таллового масла содержат фитостерины, высокомолекулярные алифатические спирты и смолы.

Обычно для модификации алкидных олигомеров используют не само талловое масло, а продукты его дистилляции. Наиболее часто для этой цели используют фракции, полученные при дистилляции (первая фракция не используется).

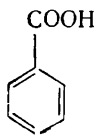
Вторая фракция — жирные кислоты таллового масла — (ЖКТМ) представляет собой смесь олеиновой и линолевой кислот со степенью чистоты 97—98%.

Третья фракция — дистиллированное талловое масло — (ДТМ) содержит 30% кислот терпенового ряда и 66% жирных кислот.

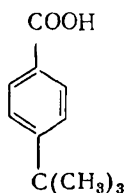
Четвертая фракция — кислоты терпенового ряда со степенью чистоты 94%.

Наибольшее практическое значение для модификации алкидов имеет вторая фракция ЖКТМ, состав которой по существу близок к жирнокислотному составу высыхающих растительных масел. Третья и четвертая фракции используются при получении алкидов, близких по свойствам к модифицированным канифолью.

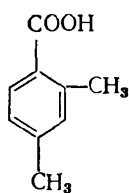
Из бензойных кислот для модификации олигоэфиров используются:



бензойная кислота



n-трет-бутилбензойная кислота



2,4-диметилбензойная кислота

Основными из приведенных выше модификаторов являются растительные масла, которые вводятся в состав алкидов в количестве от 30 до 70% (масс.).

В зависимости от количества растительных масел, входящих в рецептуру алкида, различают: жирные, средние и тощие алкиды с содержанием жирных кислот соответственно более 45, от 35 до 45 и менее 35% (масс.). Наличие в триглицеридах алифатических жирнокислотных остатков с длинной цепью придает алкидам в покрытиях исключительно высокие физико-механические свойства. Двойные связи, содержащиеся в большинстве масел, сообщают олигомерам важное в практическом отношении свойство — способность отверждаться на воздухе за счет окислительной полимеризации, но в то же время повышают склонность покрытий к старению и ухудшают светостойкость.

Применение других приведенных выше модификаторов (СЖК, ВИКК, канифоль, бензойные кислоты) вызвано прежде всего стремлением к экономии растительных масел. Несмотря на то, что ни один из этих модификаторов не содержит в своей структуре активных в реакции окислительной полимеризации двойных связей, при частичной замене масла этими модификаторами еще сохраняется способность алкидов отверждаться на воздухе.

Принципиально возможно получение и безмасляных алкидов. Для их синтеза используют в основном СЖК и ВИККи. Канифоль и бензойные кислоты как самостоятельные модификаторы не применяют из-за высокой хрупкости получаемых продуктов. Безмасляные алкиды не способны к процессу окислительной полимеризации, их отверждают иными способами.

Таким образом, варьируя состав модификаторов и их количество в рецептуре алкида, удается целенаправленно изменять свойства олигомеров в широких пределах. За счет модификации также значительно улучшается растворимость олигомеров в относительно дешевых неполярных углеводородах, что имеет важное значение с экономической точки зрения.

Основная полимерная цепь алкидов состоит из регулярно повторяющихся фрагментов полиатомных спиртов и полиосновных кислот. Возможность введения в состав алкидов монофункциональных кислот-модификаторов достигается использованием полиатомных спиртов с функциональностью больше двух (глицерин и пентаэритрит), за счет которых удается сохранить среднюю функциональность системы, по крайней мере, близкую к двум, несмотря на значительную долю монофункциональных модификаторов.

Так, при взаимодействии глицерина с одним молекул кислоты-модификатора (или пентаэритрита — с двумя молекулами) образуются бифункциональные спирты, участвующие в дальнейшем в поликонденсации, например с фталевым ангидридом, с образованием продуктов линейного строения.

Поэтому, при введении монофункциональных модификаторов не исключается возможность получения олигомерных продуктов с достаточной степенью поликонденсации.

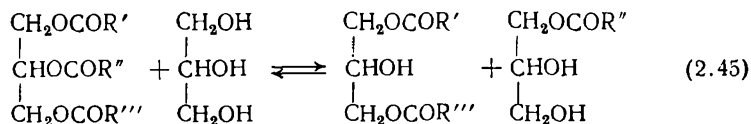
При использовании в качестве модификаторов растительных масел, представляющих собой триглицериды монокарбоновых кислот, не имеющих свободных функциональных групп, их предварительно превращают в спиртовые компоненты, содержащие жирнокислотные остатки, путем переэтерификации (алкоголиза) многоатомными спиртами (глицерином или пентаэритритом).

Различная химическая природа модификаторов (свободные монокарбоновые кислоты, растительные масла или их смеси) определяет выбор метода синтеза алкидного олигомера.

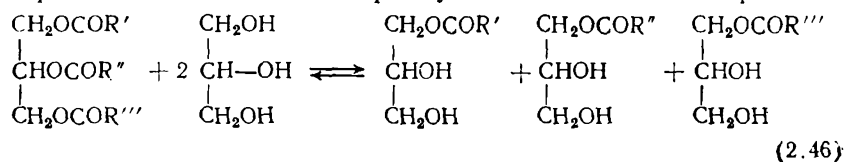
Существуют следующие методы синтеза алкидов: глицеридный, жирнокислотный и комбинированный.

Глицеридный метод используется при получении алкидов, модифицированных маслами. По этому методу процесс проводится в две стадии.

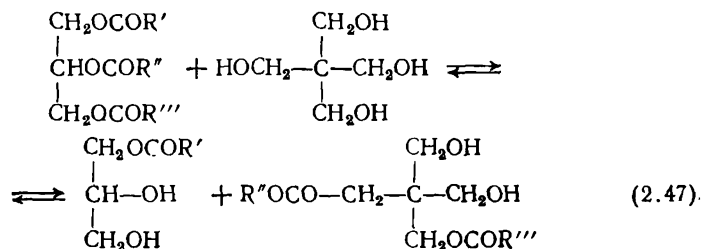
Первая стадия — алкоголиз растительных масел (переэтерификация), в результате которого образуются неполные эфиры полиатомных спиртов, состав которых в первую очередь определяется молярным соотношением масла: многоатомный спирт. Так, например, при молярном соотношении масла: глицерин 1:1 переэтерификат содержит в основном смесь моно- и диглицеридов:



а при соотношении 1 2 — преимущественно моноглицериды:

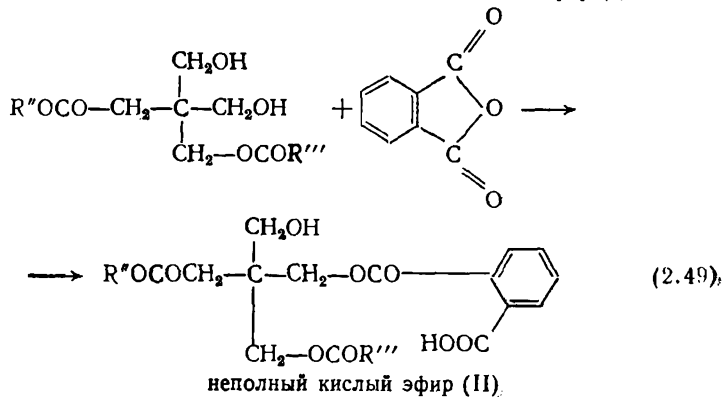
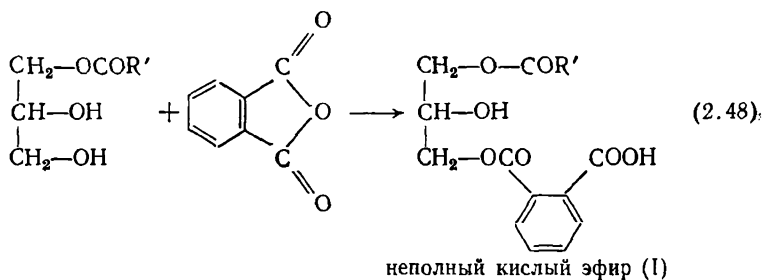


Аналогичным образом протекает и переэтерификация масла пентаэритритом:

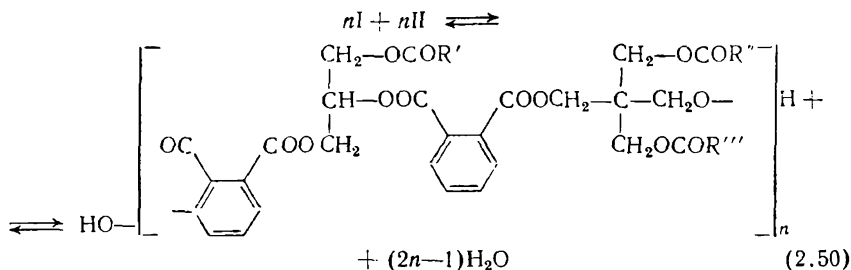


В состав пентафталея, как мы видим, в этом случае будут входить фрагменты как четырех-, так и трехатомного спиртов.

На второй стадии моно- и диглицериды взаимодействуют с фталевым ангидридом с образованием неполных кислых эфиров:



Эти неполные кислые эфиры (I) (II) сразу же вступают в реакцию поликонденсации:



Переэтерификацию проводят при 210—240°C в присутствии катализаторов PbO, Na₂CO₃, CaO. Затем температуру понижают до 180°C, вводят фталевый ангидрид и ведут процесс при постепенном повышении температуры до 240°C.

Иногда, например в полунепрерывном и непрерывном способах получения алкидов, оказывается целесообразным стадии получения неполных кислых эфиров и полиэтерификации разделять во времени и выполнять как отдельные операции. В этом случае на стадии образования неполных кислых эфиров температура реакционной массы не должна превышать 180°C.

Для облегчения удаления низкомолекулярного побочного продукта (воды) из реакционной массы на завершающих стадиях реакции поликонденсации возможно применение вакуума. Воду можно также удалять в виде азеотропной смеси с толуолом или ксилолом.

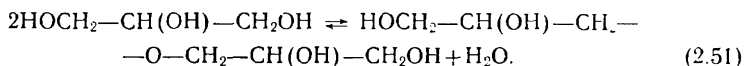
Следует отметить, что приведенная схема образования алкида по глицеридному методу является упрощенной. Вследствие равновесного характера реакции переэтерификации переэтерификат имеет сложный состав: помимо моно- и диглицеридов в нем всегда содержится некоторое количество свободных полиатомных спиртов и триглицерида (см. табл. 2.4).

Таблица 2.4. Состав продукта переэтерификации хлопкового масла глицерином

Соотношение глицерин : масло моль	Состав переэтерификатора, мол. %			
	глицерин	моноглицериды	диглицериды	триглицериды
0,10	1,2	2,8	23,4	72,6
0,25	1,9	9,9	34,2	54,0
0,43	3,0	19,5	41,1	36,4
0,67	7,0	28,6	41,3	23,1
1,00	12,4	38,1	35,0	14,5
1,50	22,0	42,4	27,6	8,0
4,00	46,0	40,1	13,4	0,5

Вследствие этого в реакции поликонденсации помимо моно- и диглицеридов всегда принимают участие и другие компоненты, что значительно усложняет структуру образующегося алкидного олигомера. Существенное влияние на структуру олигомера и его молекулярно-массовое распределение оказывают также протекающие на второй стадии в условиях высокотемпературной равновесной полиэтерификации реакции межцепного обмена (эфиролиз, алкоголиз, ацидолиз).

Среди возможных побочных реакций при синтезе алкидов следует отметить также гомоконденсацию полиатомных спиртов (*polyetherification*), приводящую к образованию простых полиэфигов, например, полиглицеринов:

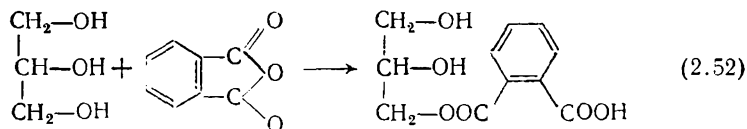


Эта реакция протекает при высоких ($\geq 200^\circ\text{C}$) температурах, сопровождается выделением воды и катализируется теми же катализаторами, что и основной процесс полиэтерификации (*polyesterification*). Однако скорость ее на два порядка меньше скорости полиэтерификации.

Синтез алкидов с использованием масел, содержащих в своем составе непредельные жирные кислоты, может также осложняться процессом окислительной полимеризации по двойным связям жирнокислотных остатков, что в свою очередь влияет на характеристики образующегося продукта. Относительную долю этого процесса можно уменьшить проведением синтеза в атмосфере инертного газа, не содержащего кислорода. Однако даже в отсутствие кислорода при температурах выше 200°C трудно избежать процессов термической полимеризации жирнокислотных остатков, протекающих в основном по реакциям диенового синтеза.

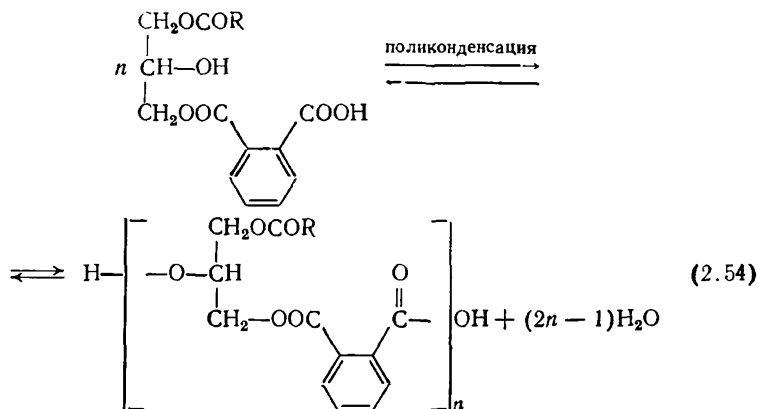
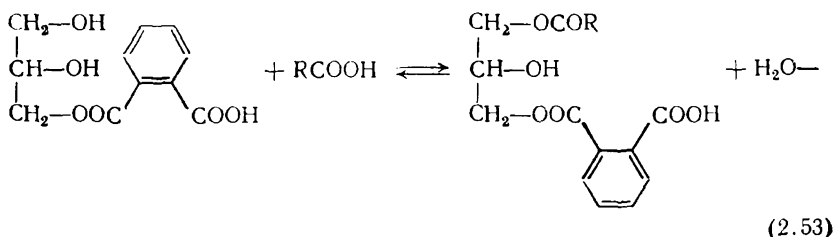
Жирнокислотный метод используется для получения алкидов, модифицированных свободными кислотами (кислоты растительных масел, СЖК и др.). Процесс проводят в одну или две стадии. При одностадийном способе все компоненты загружают одновременно и процесс ведут при постепенном подъеме температуры от 150 до 210°C .

В силу более высокой реакционной способности фталевого ангидрида в сравнении с кислотами вначале образуются неполные кислые эфиры фталевого ангидрида:



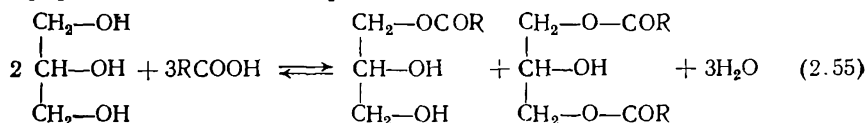
которые при дальнейшем подъеме температуры этерифицируют-

ся кислотой и подвергаются поликонденсации:



Двухстадийный процесс осуществляется по двум вариантам. По одному из них вначале в реакционную смесь вводят полиатомный спирт и фталевый ангидрид и после завершения реакции между ними — кислоту-модификатор. В этом случае процесс может быть описан реакциями (2.52) — (2.54).

По второму варианту на первой стадии при 200—210 °С проводят реакцию между полиатомным спиртом и монокарбоновыми кислотами, в результате которой получают неполные эфиры полиатомных спиртов:

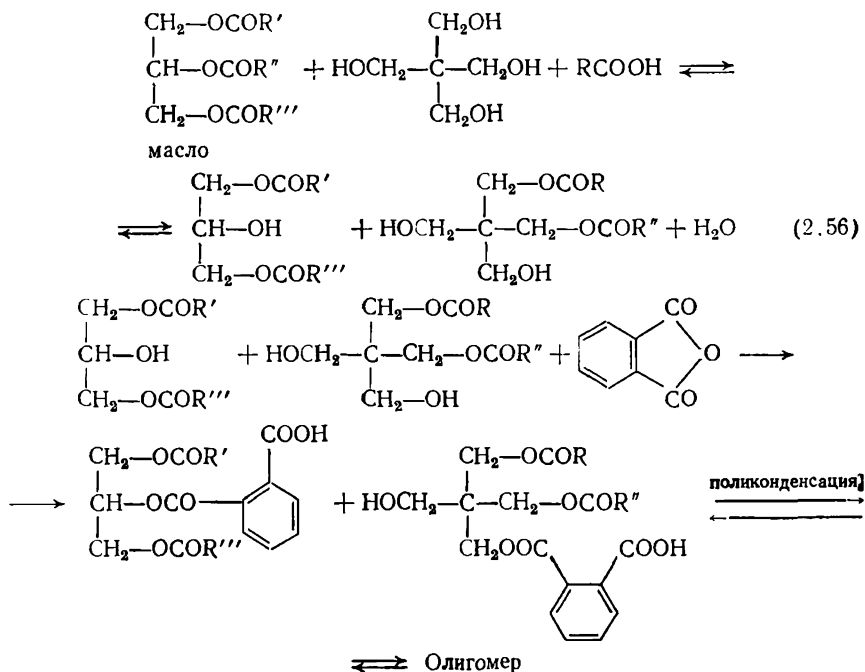


а в второй стадии при 180—240 °С проводят реакцию неполных эфиров с фталевым ангидридом, приводящую в конечном счете к образованию алкидных олигомеров. Процесс на этой стадии идет по той же схеме, что и в случае глицеридного метода [см. реакции (2.34) и (2.36)].

Следует отметить, что жирнокислотный метод дает возможность получать алкиды более регулярной структуры с хорошо воспроизводимыми характеристиками. Этот метод позволяет

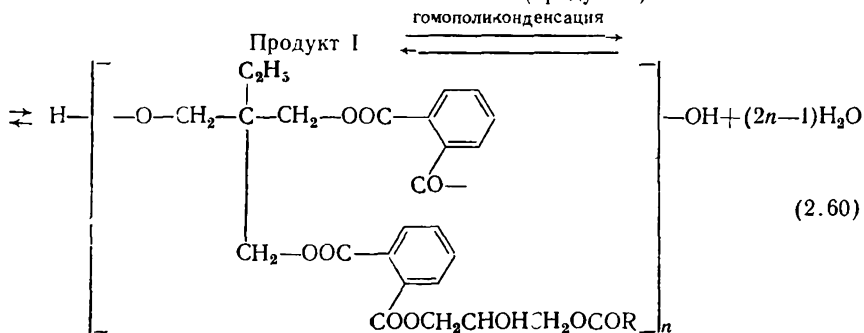
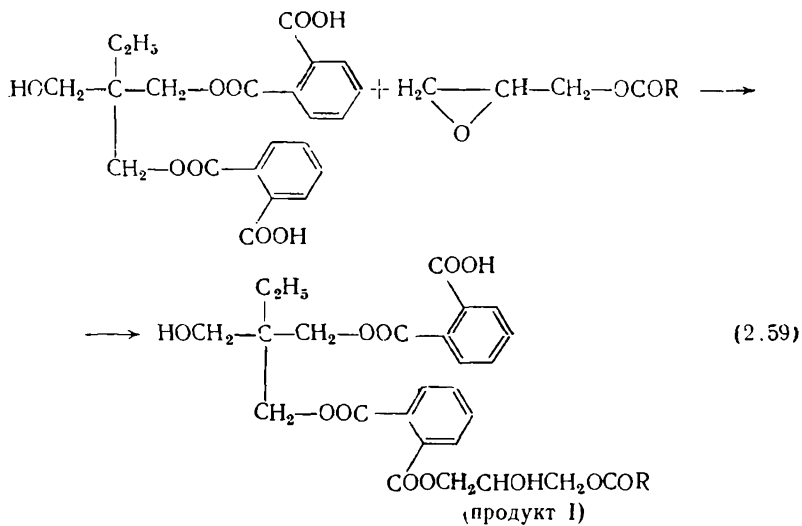
также осуществлять синтез алкидов, не содержащих в цепи глицеридных фрагментов.

Комбинированный метод включает элементы и глицеридного и жирнокислотного методов. Он используется в том случае, если для модификации алкида применяются растительные масла в сочетании со свободными кислотами (СЖК, канифоль, бензойные кислоты). По этому методу процесс ведут в две стадии, причем на первой стадии проводят одновременно реакции алкоголиза растительного масла многоатомным спиртом и частичную этерификацию гидроксильных групп свободными кислотами; на второй — осуществляют взаимодействие полученных продуктов с фталевым ангидридом и поликонденсацию:



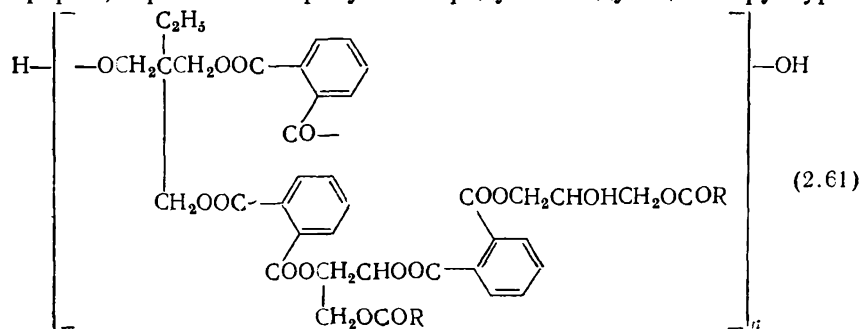
Для контроля реакции алкоголиза растительных масел, при которой концентрация функциональных групп не изменяется, используют растворимость неполных эфиров полиатомных спиртов в этаноле. Иногда эту реакцию контролируют по электропроводности.

Процессы этерификации и полиэтерификации контролируются по изменению концентрации свободных карбоксильных групп в реакционной массе, которая оценивается кислотным числом. Полиэтерификация помимо кислотного числа контролируется также по изменению вязкости реакционной массы, так



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

На второй стадии полученный олигомер дополнительно обрабатывают при 150 °С фталевым ангидридом и глицидиловым эфиром, при этом образуется продукт следующей структуры:



2.2.4.2. Структура и свойства алкидных олигомеров

Алкиды представляют собой олигомеры сложной разноразветвленной структуры с \bar{M}_n от 1200 до 3000—5000. Они имеют исключительно широкое молекулярно-массовое распределение: степень полидисперсности может достигать даже 100. Такие структурные характеристики алкидов обусловлены специфическими условиями их синтеза, представляющего собой систему большого числа последовательно-параллельных равновесных реакций, осложненных целым рядом побочных процессов, и в первую очередь — реакциями межцепного обмена, причем доля большинства побочных процессов возрастает с увеличением температуры синтеза. В то же время процесс синтеза алкидов подчиняется всем основным закономерностям, характерным для реакции поликонденсации. Так, средняя величина молекулярной массы алкида определяется соотношением и характером исходных веществ (рецептура алкида), которые в конечном счете определяют среднюю функциональность системы, а также степень завершения реакции (p). Особенно большое значение имеет количество введенных модификаторов, поскольку в большинстве случаев они представляют собой монокарбоновые кислоты (или их производные) ($f=1$) и фактически играют роль обрывателей материальной цепи. Проследить соблюдение этих закономерностей можно на примере модифицированных талловым маслом пентафталевых олигомеров, синтезированных жирнокислотным методом в две стадии при 240°C. В табл. 2.5 приведены данные об изменении молекулярно-массовых характеристик алкида на основе пентаэритрита, фталевого ангидрида и жирных кислот таллового масла в зависимости от доли кислот-модификаторов (L), избытка гидроксильных групп относительно карбоксильных (R) и степени завершения реакции (p).

Как видно из данных таблицы, молекулярная масса алкида увеличивается с уменьшением доли кислот-модификаторов

Таблица 2.5

p	R	$L=0,3$		$L=0,4$		$L=0,5$	
		\bar{M}_n	D	\bar{M}_n	D	\bar{M}_n	D
0,927	1,05	—	—	1100	2,41	—	—
	1,10	1500	8,40	1070	2,39	790	1,51
	1,15	—	—	980	2,16	—	—
0,974	1,05	—	—	1800	22,42	—	—
	1,10	Гель при $p < 0,974$		1600	7,57	1080	2,10
	1,15	—	—	1400	4,87	—	—

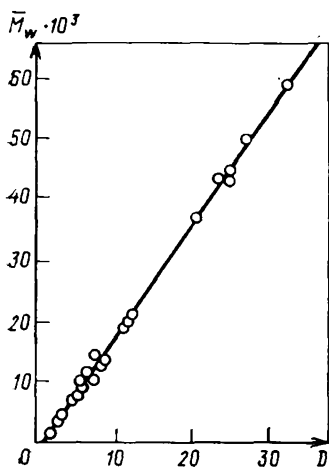


Рис. 2.8. Зависимость степени полидисперсности D от молекулярной массы \bar{M}_w

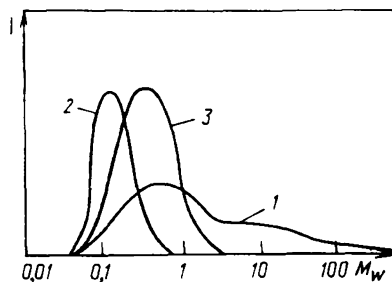


Рис. 2.9. Молекулярно-массовое распределение алкидного олигомера, полученного глицеридным способом (1) и с использованием специальных приемов при синтезе (2, 3):

2 — $\bar{M}_w = 1500$; 3 — $\bar{M}_w = 3500$

(L), приближением загрузочной рецептуры к эквивалентному соотношению карбоксильных и гидроксильных групп (уменьшение R) и с увеличением степени завершенности реакции (p).

Следует отметить, что с увеличением средней молекулярной массы алкидов степень их полидисперсности (D) возрастает (см. также рис. 2.8), причем эта закономерность является общей для алкидов с разными модификаторами (талловое, льняное, соевое масло, канифоль и др.), синтезированных любыми из трех применяемых в промышленности способами.

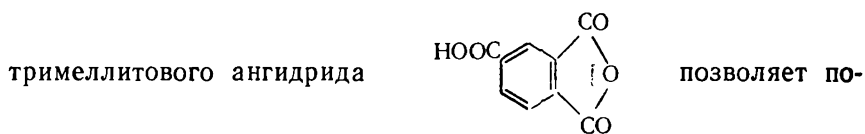
С использованием специальных приемов синтеза можно добиться получения алкидов с узким ММР, не содержащих высокомолекулярных фракций. Такие приемы, как правило, сводятся к использованию специальных видов сырья (например, глицидиловых эфиров) или катализаторов высокой активности, что позволяет в значительной мере понизить температуру синтеза и в то же время получить алкид с четко выраженной заданной структурой.

На рис. 2.9 приведены типичные кривые ММР для алкидов, модифицированных жирными кислотами, синтезированных традиционным способом (кривая 1) и с использованием специальных приемов (кривые 2 и 3). Однако в промышленности такие приемы пока еще мало используются.

Молекулярно-массовое распределение алкидов в свою очередь оказывает большое влияние на вязкость их растворов, которая, как правило, определяется относительной долей высокомолекулярной фракции. Поэтому растворы алкидов с узким ММР имеют более низкую вязкость.

Функциональный состав алкида, характеризующий относительное содержание различных функциональных групп, также определяется рецептурой алкида и степенью завершения реакции в момент ее прекращения. Алкиды обычно получают при некотором избытке спиртовых компонентов [ОН/СООН от 1,2 до 1,3—1,4 (экв)], что обуславливается ограничениями по молекулярной массе и кислотному числу олигомеров. Если взять спирт в избытке, появляется принципиальная возможность получения алкида с кислотным числом, близким к нулю, однако в зависимости от назначения синтезируемого продукта процесс останавливают на различных стадиях его завершения (кислотные числа олигомеров от 1—2 до 60—80 мг КОН/г). Содержание гидроксильных групп колеблется от 100 до 200 мг КОН/г, т. е. в молекуле любого алкида всегда имеется значительно большее количество гидроксильных групп по сравнению с карбоксильными.

Взаимное расположение групп СООН и ОН в молекуле алкида определяется характером исходных веществ. Так, например, введение в состав основных кислотных компонентов



лучать продукты с регулярно расположенными вдоль полимерной цепи карбоксильными группами.

Предельно достижимая степень поликонденсации алкидного олигомера (т. е. точка его гелеобразования) предопределяется закономерностями трехмерной поликонденсации: доведение процесса до высоких степеней завершения реакции (>90%) возможно только при средней функциональности системы, близкой к двум (обычно 2,08—2,09), что достигается применением наряду с полифункциональными компонентами ($f=3-4$) одноосновных кислот-модификаторов, выступающих с рассматриваемых позиций в роли обрывателей цепи. Типичная структура фрагмента цепи алкида показана на рис. 2.10 на примере глифталя, модифицированного непредельными жирными кислотами.

Кислоты-модификаторы с объемными углеводородными радикалами придают алкидам (в отличие от немодифицированных олигоэфиров) способность растворяться в неполярных углеводородах (уайт-спирите, ксилоле и др.).

В структуре алкидного олигомера могут содержаться двойные связи, вводимые с остатками непредельных жирных кислот растительных масел. Количество двойных связей в молекуле

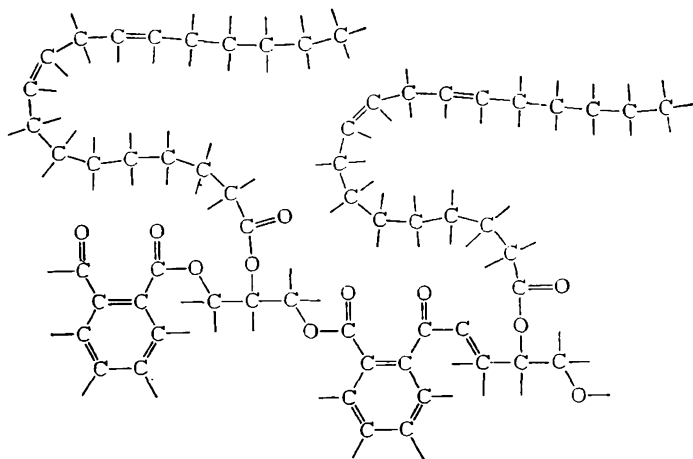


Рис. 2.10. Фрагмент цепи глифталевого олигоэфира, модифицированного насыщенными жирными кислотами

алкида определяет их способность к «высыханию» в пленке. По способности к высыханию различают **высыхающие и невысыхающие алкиды**. Хорошо отверждаются олигомеры, в молекулах которых содержится не менее 6—7 двойных связей. Это означает, что, если для модификации олигоэфира использовать высыхающее масло (например, льняное), то в молекулу достаточно ввести 2—3 жирнокислотных остатка. При модификации полувысыхающими маслами (подсолнечным, хлопковым) необходимо ввести не менее 6 жирнокислотных остатков.

Число жирнокислотных остатков в молекуле алкида может варьироваться за счет изменения их количества в одном элементарном звене (т.е. «жирности» алкида), а также за счет изменения степени его поликонденсации, что необходимо учитывать при подборе компонентов алкидов и их соотношения. Так, в частности, использование пентаэритрита ($f=4$) вместо глицерина ($f=3$) делает возможным получать хорошо высыхающие алкиды не только на полувысыхающих, но и на невысыхающих маслах. Эти представления легли в основу теории о влиянии атомности спиртов на способность алкидов к «высыханию».

Алкиды используются в составе органорастворимых и водоразбавляемых лакокрасочных материалов. В традиционных органорастворимых материалах используют модифицированные олигоэфиры с $\bar{M}_n=3000-4000$. Величины их кислотных и гидроксильных чисел составляют соответственно от 1—2 до 30 и 100—120 мг КОН/г. Содержание основного вещества в таких лакокрасочных материалах составляет в большинстве случаев 40—60% (масс.).

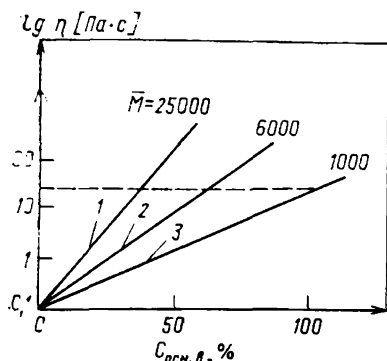


Рис. 2.11 Зависимость вязкости растворов алкидов различной молекулярной массы \bar{M}_w от содержания основного вещества $C_{осн.в}$:

1 — $\bar{M}=25000$; 2 — $\bar{M}=6000$; 3 — $\bar{M}=1000$

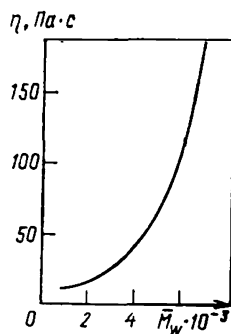


Рис. 2.12 Зависимость вязкости растворов алкидного олигомера η от молекулярной массы \bar{M}_w

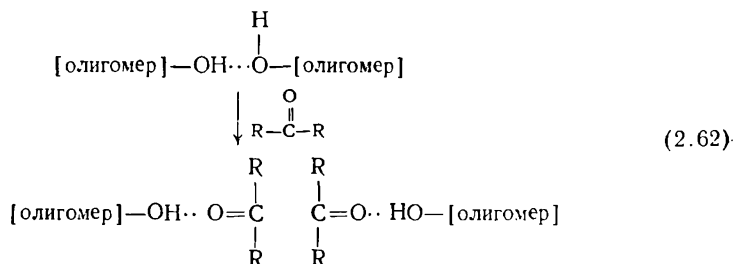
Особые требования предъявляются к структуре алкидов, используемых для получения материалов с высоким содержанием основного вещества [$\geq 70\%$ масс.].

Уменьшение относительной доли растворителя при заданной величине вязкости раствора можно добиться путем снижения молекулярной массы олигоэфира (рис. 2.11). Из приведенных на этом рисунке данных видно, что заданная величина вязкости растворов (на рисунке показана пунктиром) для олигомеров с молекулярными массами \bar{M}_w , равными 1000, 6000, 25 000 достигается соответственно при содержании основного вещества около 100, 60 и 35% (масс.). Таким образом, одним из критериев оценки возможности использования алкидного олигомера в материалах с малым количеством органических растворителей является молекулярная масса олигомера.

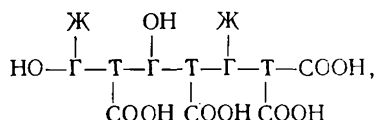
Зависимость вязкости раствора алкида от его молекулярной массы (рис. 2.12) имеет экспоненциальный характер; причем особенно резкое нарастание вязкости наблюдается при молекулярной массе >2000 . Поэтому в материалах с высоким содержанием основного вещества применяют алкиды с молекулярной массой порядка 1000—2000. Очевидна также целесообразность стремления к получению олигомеров с относительно узким ММР, поскольку у алкидов с широким ММР высокомолекулярные фракции обуславливают высокую вязкость растворов.

Таким образом, для получения алкидных лакокрасочных материалов с высоким содержанием основного вещества предпочтительно использование низкомолекулярных олигомеров с относительно узким ММР. Нижний предел величины молекулярной массы определяется пленкообразующими свойствами.

Дополнительным приемом снижения вязкости растворов алкидных олигомеров является подавление ассоциации молекул олигомера за счет взаимодействия полярных групп (преимущественно гидроксильных и сложноэфирных) с образованием водородных связей. Это достигается введением в состав раствора электронодонорных растворителей (например, кетонов)



Водоразбавляемые алкиды по своей структуре принципиально не отличаются от органорастворимых. Для них характерны низкая молекулярная масса (1200—1300) и повышенное содержание гидрофильных (гидроксильных и карбоксильных) групп: кислотные числа 50—80, гидроксильные — 150—200 мг КОН/г. Водоразбавляемость алкидов определяется не только количеством этих групп, но и равномерностью их распределения в макромолекуле, которое достигается, например, при использовании производного трехосновной кислоты — тримеллитового ангидрида. В этом случае получают алкидные олигомеры, содержащие карбоксильные группы не только на концах макромолекулы, но и вдоль полимерной цепи:



где Γ — остаток глицерина; T — остаток тримеллитового ангидрида; Ж — остаток жирной кислоты (модификатора).

Перевод в солевую форму карбоксильных групп олигомеров основаниями (аммиаком или аминами) дает возможность разбавлять их водой. При синтезе водоразбавляемых алкидных олигомеров может использоваться то же исходное сырье, что и при синтезе органорастворимых алкидов (масла или их жирные кислоты, синтетические жирные кислоты, глицерин, пентаэритрит, фталевый ангидрид и т. п.). Кроме того, для их получения применяются тримеллитовый ангидрид и двухатомные спирты.

Состав исходных компонентов определяется в первую очередь функциональностью основного кислотного компонента

(фталевый или тримеллитовый ангидрид). В сочетании с фталевым ангидридом необходимо использовать полиатомные спирты (глицерин, пентаэритрит). При получении олигомеров с тримеллитовым ангидридом в качестве спиртов используют глицерин, гликоли и их смеси. Спиртовые компоненты всегда берутся в значительном избытке. При введении большого количества жирнокислотных остатков в состав водоразбавляемых олигомеров ухудшается их гидрофильность. Поэтому с применением растительных масел выпускают только тощие и средние водоразбавляемые алкиды.

Улучшению водоразбавляемости способствует также и применение полиэтиленгликолей, обладающих высокой гидрофильностью. Специфические показатели готового продукта обуславливают особые требования, предъявляемые к составлению рецептур водоразбавляемых алкидов.

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

Традиционный метод расчета рецептуры алкидов базируется на уравнении Карозерса, причем основным критерием при выборе рецептуры алкида служит степень завершения реакции p в момент гелеобразования:

$$p = 2/\bar{f} - 2N_m/\bar{f}N_0, \quad (2.63)$$

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

К моменту гелеобразования вторым членом уравнения (2.63) можно пренебречь, поскольку $N_m \ll N_0$. Поэтому степень завершения реакции при гелеобразовании p_g выражается уравнением

$$p_g = 2/\bar{f}. \quad (2.64)$$

Заменяя \bar{f} отношением общего числа эквивалентов функциональных групп e_0 к числу молекул N_0 в исходной смеси, можно представить p_g следующим образом:

$$p_g = 2N_0/e_0. \quad (2.65)$$

Поскольку синтез алкидов всегда ведут при некотором избытке спиртовых компонентов, к моменту полного завершения полиэтерификации все карбоксильные группы считаются прореагировавшими, т. е. общее число прореагировавших эквивалентов функциональных групп к этому времени составит $2e_k$ (где e_k — число карбоксильных эквивалентов в исходной реакционной смеси). Поэтому для реальных условий синтеза алкидов

$$p_g = 2N_0/2e_k = N_0/e_k. \quad (2.66)$$

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

$$K_a = N_0/e_k. \quad (2.67)$$

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

$$K_a = 1 + \sum_{i=1}^n \Delta k_i, \quad (2.68)$$

где n — число компонентов, используемых в данной рецептуре; Δk_i — поправочный коэффициент для i -го компонента.

Эмпирические поправочные коэффициенты Δk_i приведены ниже:

Жирные слот льняного, соевого, таллового масел	0
Бензойная кислота	-0,01
Канифоль	-0,03
Дегидратированное касторовое масло	0,02
Фталевый ангидрид	0,01
Гликоль, глицерин, пентаэритрит	0,00
Триметилэтан, триметилпропан	-0,01

В основу программы расчета рецептур алкидов положены задаваемые заранее параметры: «жирность», которая при применении неперелых жирных кислот определяет способность к «высыханию»; избыток гидроксильных групп и алкидная константа, обобщенные выражения для которых представлены ниже.

Жирность олигомера выражается следующими соотношениями:

$$G = \frac{\sum_{i=1}^p A_{1i} E_{1i}}{W - \sum_{i=1}^p A_{1i} H_{1i} - \sum_{j=1}^Q A_{2j} H_{2j}} \cdot 100, \quad (2.69)$$

где G — жирность, %; A_1 — число карбоксильных эквивалентов одноосновных кислот; E_1 — эквивалентная масса i -ой жирной кислоты или масла; p — число одноосновных кислот, в том числе входящих в состав масел; W — общая масса; H_{1i} — масса воды, выделяемая эквивалентом масла или одноосновной кислоты; A_2 — число карбоксильных эквивалентов двухосновных кислот; Q — число двухосновных кислот; j — номер двухосновной кислоты; H_{2j} — масса воды, выделяемая эквивалентом j -й двухосновной кислоты.

Общая масса W может быть рассчитана по формуле:

$$W = \sum_{c=1}^P A_{1i} E_{1i} + \sum_{j=1}^Q A_{2i} E_{2j} + \sum_{k=1}^S B_{xk} E_{xk}, \quad (2.70)$$

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

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

$$R = \frac{\sum_{k=1}^S B_{xk}}{\sum_{i=1}^p A_{1i} + \sum_{j=1}^Q A_{2j}} \quad (2.71)$$

Алкидную константу K_a можно представить в виде:

$$K_a = \frac{\sum_{i=1}^{P+Q+S} M_i}{\sum_{i=1}^P A_{1i} + \sum_{j=1}^Q A_{2j}} \quad (2.72)$$

где $\sum M_i$ — общее число молей.

В случае простых рецептур алкидов, включающих небольшое число компонентов, их расчет может быть легко осуществлен аналитически с использованием уравнений (2.69), (2.71) и (2.72). Сложные рецептуры рассчитываются с использованием вычислительных машин. Для составления программы расчета приведенные выше выражения преобразовываются в следующую алгебраическую систему:

$$\sum_{i=1}^P A_{1i} + \sum_{j=1}^Q A_{2j} = 1; \quad (2.73)$$

$$\sum_{i=1}^P A_{1i} (1/F_{1i} - K_a) + \sum_{j=1}^Q A_{2j} (1/F_{2j} - K_a) + \sum_{k=1}^S B_{xk} 1/F_{xk} = 0; \quad (2.74)$$

$$\sum_{i=1}^P A_{1i} (F_{1i} - H_{1i}) + \sum_{j=1}^Q A_{2j} (F_{2j} - H_{2j}) + \sum_{k=1}^S B_{xk} F_{xk} - A_{1n} E_{1n} (1-V)/D_n = 0; \quad (2.75)$$

$$\sum_{j=1}^Q A_{2j} F_{2j} - A_{2T} E_{2T}/D_T = 0; \quad (2.76) \quad \sum_{k=1}^S B_{xk} = R; \quad (2.77)$$

$$\sum_{k=1}^S B_{xk} E_{xk} - B_{xu} E_{xu}/D_u, \quad (2.78)$$

где F_{2j} — функциональность j -ой многоосновной кислоты; F_{xk} — функциональность k -атомного спирта; $n=1, 2, \dots, p$, V — число не вступивших в реакцию компонентов; D_n — массовая доля жирной кислоты; $T=2, 3, \dots, Q$; D_T — массовая доля многоосновной кислоты; $u=3, 4, \dots, S$; D_T — массовая доля многоатомного спирта.

Уравнением (2.71) произвольно задается сумма кислотных эквивалентов; уравнение (2.72) получено несложным преобразованием выражения (2.70) и показывает связь алкидной константы со средней функциональностью реакционной смеси; уравнение (2.73) получено преобразованием уравнения (2.77).

Уравнения (2.74)–(2.76) служат для расчета соотношений между входящими в рецептуру реагентами. Уравнением (2.74) задается соотношение между входящими в рецептуру многоосновными кислотами, а уравнением (2.78) — соотношение между многоатомными спиртами. Уравнение (2.77) получено из уравнения (2.73), если знаменатель последнего равен 1.

Так, например, при подсчете рецептуры алкида из жирных кислот дегидратированного касторового масла, бензойной и изофталевой кислот, пентаэритрита и этиленгликоля, задаваясь алкидной константой $K_a=1,06^*$, жир-

* Подсчитано по уравнению (2.68)

ностью $G=40$; избытком гидроксильных групп $R=1,2$ и $V=0$, получаем следующую рецептуру для алкида*:

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

* В числителе — в экв., в знаменателе — в % (масс.).

При этом уточненные параметры алкида равны: $K_a=1,06$; $G=49$; $R=1,2$.

Рассмотренный выше метод расчета, несмотря на свою большую практическую ценность, является в достаточной мере приближенным, поскольку в нем используются эмпирические поправочные коэффициенты (Δk_i). Получаемые этим методом результаты служат вполне надежной исходной основой для расчета новых рецептур.

2.2.4.3. Процессы пленкообразования лакокрасочных материалов на основе алкидных олигомеров

Процессы пленкообразования алкидов в покрытиях могут происходить как за счет их дальнейшей поликонденсации, так и вследствие окислительной полимеризации остатков ненасыщенных жирных кислот-модификаторов. Вклад того или иного механизма определяется химическим составом исходных продуктов, а также условиями отверждения олигоэфиров.

Окислительная полимеризация относительно легко протекает уже при комнатной температуре и может быть в еще большей степени ускорена при добавлении сиккативов (о механизме окислительной полимеризации, сиккативах и принципах их ускоряющего действия см. подробно в разд. 8.1.4.1 и 8.1.5). Для отверждения за счет поликонденсации необходимы высокие температуры ($\approx 150^\circ\text{C}$).

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

При использовании алкидов в сочетании с олигомерами других типов (чаще всего, карбамидо- и меламиноформальдегидными) в процессах отверждения принимают участие функциональные группы олигомеров обоих типов. Как правило, это материалы горячего отверждения. Подробнее о химической природе процессов отверждения и условиях их протекания (температура, катализаторы) см. в гл. 3.

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

2.2.4.4. Технологические процессы получения алкидных олигомеров

Синтез органорастворимых алкидных олигомеров можно вести в расплаве (блочным) или азеотропным способом. При выборе способа проведения конкретного процесса необходимо иметь в виду, что при азеотропном способе синтеза возможно ускорение процессов этерификации и полиэтерификации и замедление процесса полимеризации по двойным связям. При ведении процесса в расплаве, например, возрастает относительная доля реакции полимеризации. Алкиды с использованием растительных масел и свободных непредельных жирных кислот получают тем и другим способами в зависимости от заданных свойств, и особенно вязкости конечного продукта.

Алкиды в настоящее время получают в основном по периодическим, реже — по полунепрерывным схемам. Непрерывные схемы в промышленности пока еще не реализованы.

Алкидные олигомеры обычно выпускают в виде растворов (лаков). Алкидные лаки могут быть товарными (готовыми к употреблению) и полуфабрикатными, применяемыми для изготовления алкидных грунтов, эмалей, а также других лакокрасочных материалов. Технологический процесс производства алкидных лаков включает две основные операции: синтез олигомера и его растворение в органическом растворителе.

При производстве алкидных олигомеров глицеридным методом по периодической схеме (рис. 2.13) синтез олигомера проводят в реакторе 11 с высокотемпературным обогревом (в данном случае — с электроиндукционным), в который на первой стадии (алкоголиза) загружают масло и полиатомные спирты. Алкоголиз ведут при 240—260 °С в присутствии катализатора (Na₂CO₃, PbO и др.) в токе инертного газа, контролируя процесс по растворимости продукта в спирте. На этой стадии процесса к реактору 11 подключены сублимационная труба 9 и мокрый уловитель погонов 10. По окончании алкоголиза температуру понижают до 180 °С и в реактор вводят расплавленный фталевый ангидрид. Полиэтерификацию проводят при 210—240 °С в

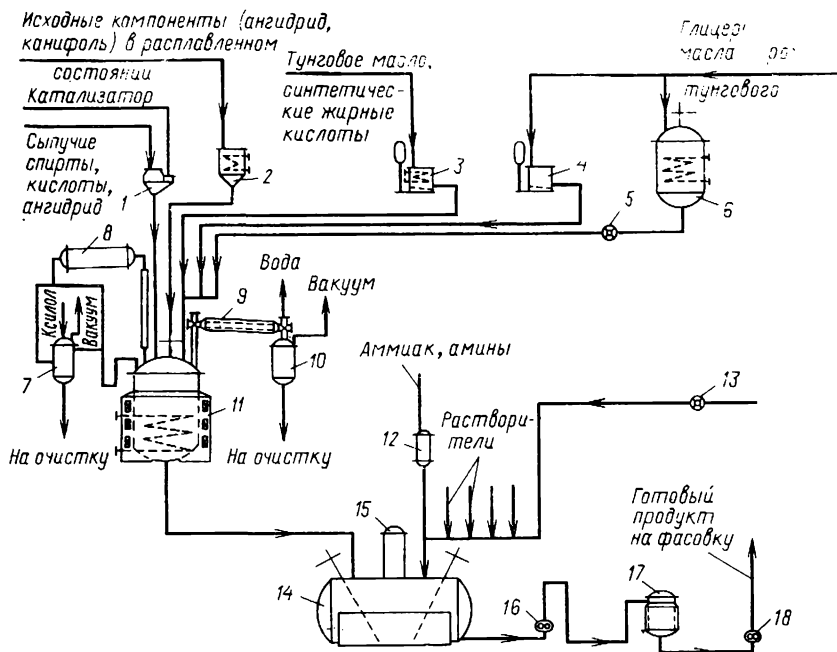


Рис. 2.13. Технологическая схема производства алкидных олигомеров периодическим методом:

1 — автоматические порционные весы; 2, 3 — обогреваемые весовые мерники; 4 — весовой мерник; 5, 13 — жидкостные счетчики; 6 — аппарат для предварительного подогрева исходных жидких веществ; 7 — разделительный сосуд; 8, 15 — конденсаторы; 9 — сублимационная труба; 10 — мокрый уловитель погон; 11 — реактор с индукционным обогревом; 12 — объемный мерник; 14 — смеситель; 16, 18 — шестеренчатые насосы; 17 — фильтр

зависимости от способа получения (блочный или азеотропный). В последнем случае в аппарат вводят 2—3% ксилола и соединяют аппарат с конденсатором 8 и разделительным сосудом 7, в котором собирается отогнанная смесь воды и ксилола и происходит ее расслаивание: нижний слой (вода) отводится из разделительного сосуда через нижний штуцер, а ксилол возвращается в реактор 11. Растворение олигоэфира в смеси уайт-спирита и ксилола (до заданного сухого остатка) проводят в обогреваемом горизонтальном смесителе 14, в который он подается самотеком из реактора (после предварительного охлаждения до 180 °С) под слой предварительно налитого растворителя. Готовый лак очищают на фильтре 17 и отправляют на фасовку.

Эта типовая схема может быть использована и для получения алкидов жирнокислотным методом. Процесс в этом случае проводят в реакторе 11, чаще всего в одну стадию, одновременно загружая жирные кислоты, спирт и фталевый ангидрид. Полиэтерификацию ведут при 210 °С до получения продукта с заданными показателями (кислотное число и вязкость) а выделяющуюся реакцию воду удаляют в виде азеотропной смеси.

При производстве алкидов по полунепрерывной схеме операции алкоголиза и получения неполного кислого эфира осу-

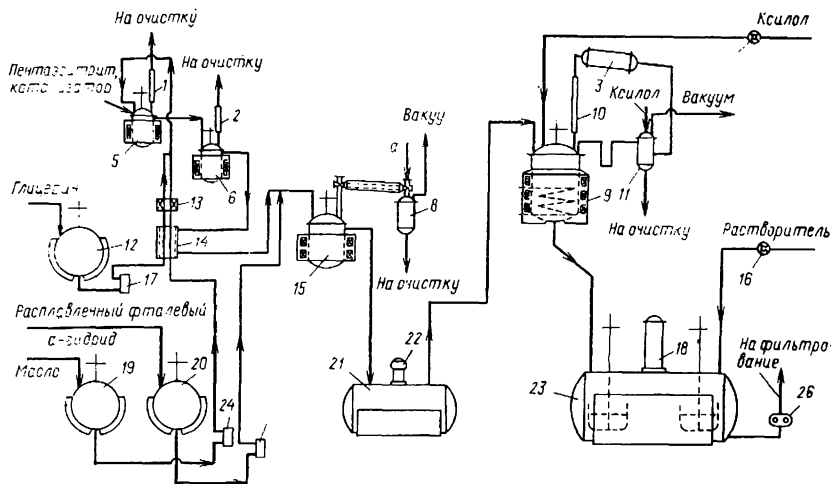


Рис. 2.14. Технологическая схема производства алкидных олигомеров полунепрерывным методом:

1, 2, 10 — теплообменники; 3, 18 — конденсаторы; 4, 16 — жидкостные счетчики; 5, 6, 9, 15 — реакторы с индукционным обогревом; 7 — сублимационная труба; 8 — мокрый уловитель погонов; 11 — разделительный сосуд; 12, 19—21 — обогреваемые емкости-хранилища; 13 — электрообогреватель; 14 — теплообменник; 17, 24, 25 — насосы-дозаторы; 22 — погружной насос; 23 — смеситель; 26 — шестеренчатый насос

ществляют в непрерывном режиме, а стадию полиэтерификации — в периодическом (рис. 2.14).

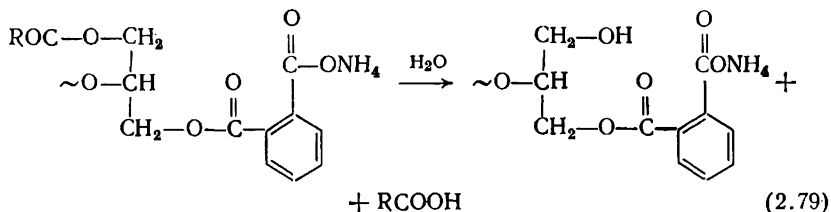
Бесперебойная работа аппаратуры, включенной в эту схему, обеспечивается соответствующим подбором емкостей реакторов и установкой промежуточного хранилища между непрерывной и периодической частями схемы. Алкоголиз проводят в каскаде реакторов 5 и 6 небольшой емкости (2,5 м³), синтез неполного кислого эфира — в реакторе 15 емкостью 3,2 м³. Большой реактор 9 (емкостью 32 м³ предназначен для полиэтерификации азеотропным способом, а горизонтальный смеситель 23 (емкостью 63—80 м³) — для растворения алкида.

Возможная непрерывная схема производства алкидов глицеридным методом в колонных аппаратах представлена на рис. 2.15.

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

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

Технологические процессы производства водоразбавляемых алкидных олигомеров имеют некоторые особенности. Их выпускная форма — 60%-ные растворы в спиртах (этанол, пропанол, реже — гликоли, этил- и бутилцеллозольвы). Растворы нейтрализуют аммиаком или третичными аминами. Разбавление водой растворов алкидных олигомеров осуществляется потребителем. Следует иметь в виду, что разбавленные водой растворы недостаточно стабильны и могут расслаиваться при хранении. Низкая стабильность растворов обусловлена гидролизом сложноэфирных связей под действием введенных в раствор оснований, сопровождающимся образованием продуктов, не способных растворяться в воде, например жирных кислот:



Природа основания, использованного для перевода карбоксильных групп в солевую форму, может оказывать влияние на

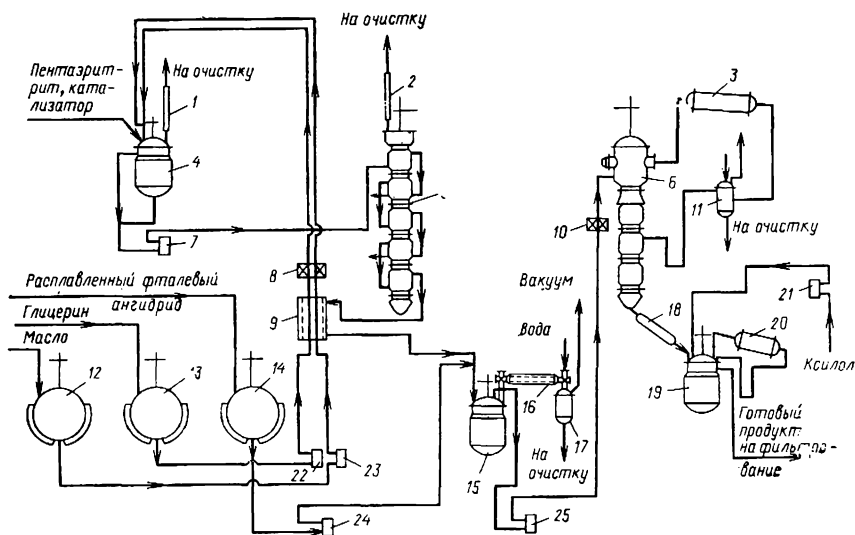


Рис. 2.15. Технологическая схема производства алкидных олигомеров непрерывным методом:

1, 2, 18 — теплообменники; 3, 20 — конденсаторы; 4, 15 — реакторы с обогревом ВОГ; 5 — секционная колонна с переливными трубками; 6 — роторно-дисковая колонна; 7, 21 — дозирующие насосы; 8, 10 — электрообогреватели; 9 — теплообменник; 11 — раздельный сосуд; 12—14 — обогреваемые емкости-хранилища; 16 — сублимационная труба; 17 — мокрый уловитель погонов; 19 — смеситель

скорость реакции гидролиза. По способности вызывать гидролиз азотистые основания располагаются в ряд: моноэтаноламин < аммиак < триэтаноламин.

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

Синтез водоразбавляемых алкидов независимо от их состава ведут в расплаве, поскольку присутствие в реакционной массе даже небольших количеств растворителей, не смешивающихся с водой, приводит к ухудшению характеристик водоразбавляемых систем на их основе. Основными стадиями этого периодического процесса являются:

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

Производство водоразбавляемых олигомеров может осуществляться по схеме, аналогичной схеме, представленной на рис. 2.13.

2.2.4.5. Свойства и применение алкидных лакокрасочных материалов

Алкидные лакокрасочные материалы образуют покрытия с хорошими декоративными и защитными свойствами, высокой твердостью, атмосферостойкостью и могут использоваться для наружных и внутренних работ. Они получили широкое распространение в промышленности, на транспорте и для бытовых целей.

Ассортимент алкидных лакокрасочных материалов включает около 100 различных продуктов. Органорастворимые алкиды, модифицированные маслами или жирными кислотами, используются для изготовления лаков, эмалей, шпатлевок и грунтовок. В качестве растворителя используется обычно смесь уайт-спирита и ксилола. Сухой остаток (содержание основного вещества) таких пленкообразующих систем составляет обычно 50—60%. В последнее время разработаны алкидные пленкообразующие системы с высоким содержанием основного вещества (до 75—85%), что позволяет значительно снизить расход органических растворителей.

В зависимости от природы алкидов лакокрасочные материалы на их основе отверждаются как при комнатной, так и при повышенной температуре (80—120°C). Материалы холодного отверждения получают на основе жирных алкидов. Они

имеют невысокую вязкость, высыхают за 5—8 ч (в присутствии сиккативов) и используются для окраски внутри помещений или для наружных работ в условиях умеренного климата. Материалы на основе алкидов средней жирности отверждаются при 50—80°C, имеют более высокую вязкость, дают возможность получать покрытия с высокой твердостью и предназначены для получения судовых, строительных, защитных и декоративных красок, применяемых в самых различных областях народного хозяйства. Материалы на основе тощих алкидов имеют наиболее высокую вязкость и используются для получения лаков горячего отверждения.

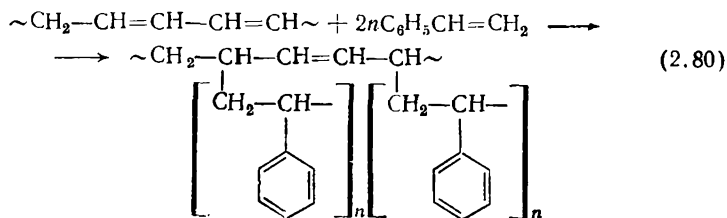
Алкиды хорошо совмещаются со многими пленкообразователями, например карбамидо- и меламиноформальдегидными, эпоксидными, нитратцеллюлозными и др., что позволяет в широких пределах варьировать свойства получаемых покрытий. Наибольшее распространение получили композиционные материалы на основе алкидных и меламино(карбамидо)формальдегидных олигомеров, отверждающиеся при 120—140°C. Эти лакокрасочные материалы широко применяются для окраски автомобилей, холодильников и сельскохозяйственных машин.

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

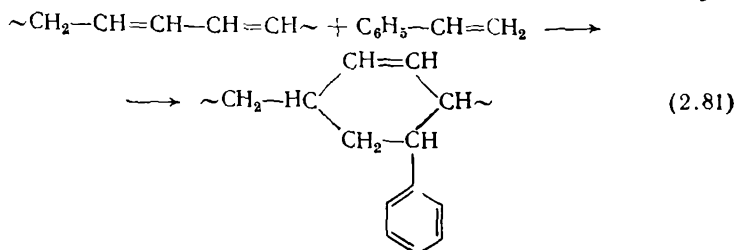
Основное назначение водоразбавляемых олигоэфиров и композиций на их основе — грунтовки горячего отверждения.

2.2.5. Алкидностирольные и алкидноакриловые сополимеры

В основе процесса получения алкидностирольных и алкидноакриловых сополимеров лежит реакция сополимеризации соответствующих виниловых мономеров с двойными связями жирнокислотных остатков растительных масел. Стирол хорошо сополимеризуется с жирными кислотами, имеющими сопряженные двойные связи (жирные кислоты тунгового и дегидратированного касторового масел). Реакция идет по схеме:



Возможно также образование аддуктов Дильса — Альдера:



При повышении температуры возрастает относительная доля реакции сополимеризации.

С жирными кислотами, не имеющими сопряженных двойных связей, сополимеризация протекает медленно, но при этом образуется некоторое количество гомополимера стирола. Поскольку полистирол не совмещается с алкидами, может произойти расслаивание реакционной массы, что приводит к получению сополимера низкого качества. Поэтому для получения алкидностирольных сополимеров обычно используют алкиды, в состав которых входят жирные кислоты тунгового и дегидратированного касторового масел.

Принципиально возможны различные методы получения алкидностирольных сополимеров:

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

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

3) сополимеризация предварительно полученного алкида со стиролом.

Наиболее распространенным в промышленности является последний способ. Для сополимеризации со стиролом используют алкид с невысокой вязкостью. Сополимеризацию проводят при 140°C в присутствии инициатора (пероксид третичного бутила). Предельное содержание стирола $\approx 40\%$. При введении большего количества стирола ухудшается совместимость с другими пленкообразователями и понижается растворимость в растворителях; кроме того, покрытия получают хрупкими. Остаток непрореагировавшего стирола отгоняют в конце процесса под вакуумом.

В зависимости от содержания стирола алкидностирольные олигомеры можно разделить на три группы.

1. Олигомеры с содержанием стирола 30—40%. На их основе получают лаки и эмали холодного отверждения, обра-

зующие твердые водостойкие покрытия, которые используют для окраски шасси автомобилей, станков и т. п.

2. Олигомеры с содержанием стирола 15—25%. Они предназначены для получения грунтовок и эмалей как холодного так и горячего (в сочетании с меламиноформальдегидными олигомерами) отверждения. Покрытия обладают повышенными твердостью, блеском, стойкостью к действию воды, щелочей, моющих средств и применяются для окраски металлических барабанов, стиральных машин и т. п.

3. Олигомеры с содержанием стирола 10% применяются для получения лакокрасочных материалов, используемых преимущественно внутри помещения. Повышенная гидрофобность таких алкидностирольных олигомеров позволяет проводить окрасочные работы при низкой температуре воздуха.

Алкидностирольные сополимеры выпускаются в виде растворов в уайт-спирите или ксилоле и предназначены для получения быстроотверждающихся покрытий. Формирование пленки происходит в первую очередь за счет физического высыхания (испарение растворителя), а также вследствие окислительной полимеризации по оставшимся двойным связям жирнокислотных остатков растительных масел. Воздушное отверждение проводят в присутствии свинцовых или кобальтовых сиккативов. При горячем отверждении (температура выше 120° С) вводить сиккативы не требуется.

Покрытия на основе алкидностирольных сополимеров обладают высокой прочностью и твердостью в сочетании с хорошей водо- и щелочестойкостью, однако атмосферостойкость их ниже, чем алкидов.

Алкидноакриловые сополимеры получают по той же схеме, что и алкидностирольные. Из акриловых мономеров для синтеза сополимеров в основном используют метилметакрилат. Алкидноакриловые материалы, отверждаемые как при комнатной, так и при повышенной температуре, образуют покрытия с высокой адгезией и атмосферостойкостью, предназначенные для эксплуатации внутри и вне помещения.

2.3. ПОЛИАМИДЫ

Полиамиды — гетероцепные полимеры, содержащие в основной полимерной цепи повторяющиеся амидные группы: —C—NH— .

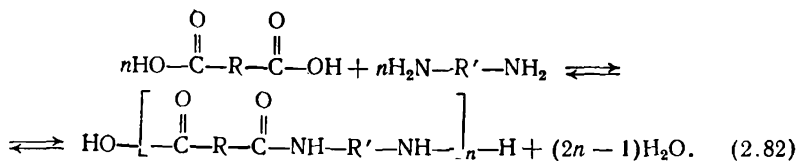


Полиамиды могут быть получены по реакциям поликонденсации и ионной полимеризации.

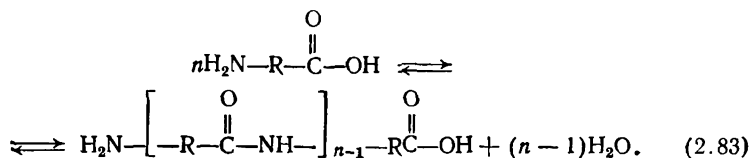
Полиамиды по реакции поликонденсации получают взаимодействием полиаминов с поликарбоновыми кислотами и их производными (реакция полиамидирования).

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

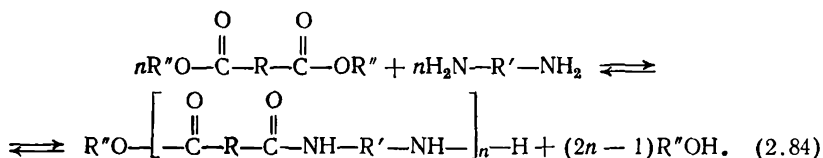
Реакция кислот с аминами может быть представлена схемой:



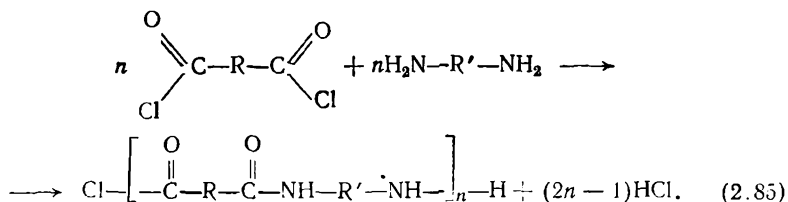
Частным случаем реакции (2.82) является гомополиконденсация аминокарбоновых кислот:



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

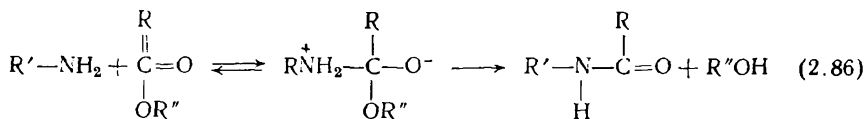


Полиамидирование хлорангидридов — процесс практически неравновесный:

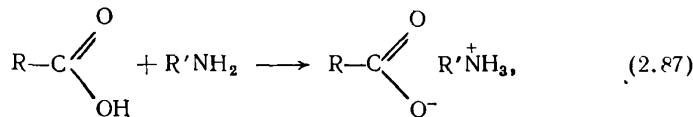


Алифатические амины — сильные нуклеофильные агенты. Они относительно легко реагируют со всеми производными карбоновых кислот. Вследствие этого применение хлорангидридов для ацилирования алифатических аминов нецелесообразно и для получения полиамидов из этих аминов используют в основном карбоновые кислоты и их эфиры. Особенно легко (иногда даже при комнатной температуре) алифатические амины реа-

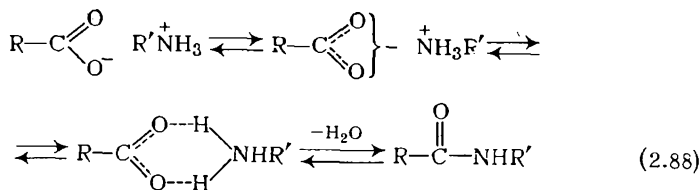
гируют с эфирами карбоновых кислот. Механизм этой реакции можно представить следующим образом:



Реакция полиамидирования кислот протекает через образование соли амина:



которая в более жестких температурных условиях ($>200^\circ C$) превращается в амид:



Более слабые нуклеофильные агенты — ароматические амины без катализатора взаимодействуют лишь с хлорангидридами, причем реакция протекает в очень мягких условиях. Полиамидирование хлорангидридов — практически единственная реакция, используемая для получения полиамидов с ароматическими аминами.

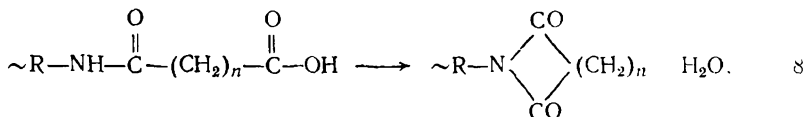
Синтез полиамидов из эфиров карбоновых кислот обычно проводят в расплаве (в массе). При синтезе полиамидов из карбоновых кислот собственно полиамидирование (превращение соли в амид) также ведут в расплаве, однако первую экзотермическую стадию процесса — получение соли амида — чаще всего осуществляют в легкокипящем растворителе. В этом случае облегчается отвод тепла от реакционной массы, и соль получают в виде тонких кристаллов.

Равновесный характер процесса полиамидирования карбоновых кислот и эфиров обуславливает необходимость достаточно полного удаления из реакционной массы низкомолекулярных побочных продуктов. Вследствие этого завершающие стадии процесса синтеза полиамидов из этих производных карбоновых кислот часто проводят под вакуумом. Повышение температуры процесса также способствует более полному удалению побочных продуктов, поэтому синтез полиамидов проводят

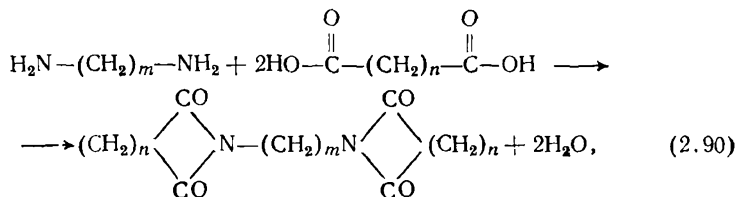
обычно при температурах до 200 °С даже в случае использования эфиров карбоновых кислот.

При синтезе полиамидов равновесной поликонденсацией возможно протекание таких побочных процессов как аммонолиз, ацидолиз, а также реакции межцепного обмена. По существу эти побочные процессы аналогичны побочным процессам, протекающим при полиэтерификации и поэтому здесь не рассматриваются.

При выборе исходных мономеров для синтеза полиамидов необходимо учитывать склонность функциональной группы концевой звена макромолекулы к циклизации:



В случае возможности образования пяти- и шестичленных циклов ($n=2$ или 3) основными продуктами полиамидирования являются индивидуальные циклические соединения следующего вида:



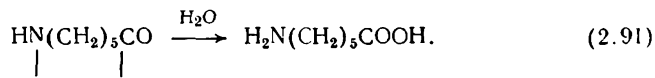
где $n=2$ или 3.

Поэтому такие дикарбоновые кислоты, как янтарная, глутаровая $HOOC(CH_2)_3COOH$, фталевая, нельзя использовать для синтеза полиамидов. Образование циклов с большим числом атомов менее вероятно.

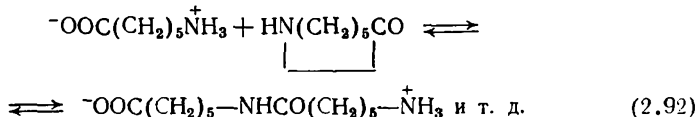
Неравновесную поликонденсацию (полиамидирование хлорангидридов) проводят методом межфазной поликонденсации в растворе. При проведении реакции в растворе в реакционную систему обычно вводят акцептор хлороводорода (во избежание снижения активности амина за счет образования его хлорида). В качестве таких акцепторов используют органические основания, например триэтиламин. Добавлять акцепторы хлороводорода не требуется в том случае, когда его роль может выполнять растворитель (например, диметилформамид).

По реакции ионной полимеризации полиамиды получают из лактамов. Наибольшее распространение для синтеза полиамидов получил ϵ -капролактам: $HN(CH_2)_5CO$. Полимеризацию проводят обычно в присутствии воды (гидролитическая

полимеризация), вызывающей гидролиз карполактама с образованием аминокислоты:



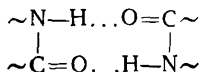
Аминокислота, существующая в виде цвиттер-иона $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_5\text{COO}^-$, способна к раскрытию лактамного цикла, что приводит к росту макромолекулы:



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

Метод гидролитической полимеризации капролактама нашел наиболее широкое применение в промышленности. Гидролитическую полимеризацию ϵ -капролактама проводят в расплаве при 220—300 °С.

В лакокрасочной промышленности полиамиды используют в качестве пленкообразующих — самостоятельно или в композициях с эпоксидными олигомерами. В первом случае наибольшее применение находят продукты полимеризации ϵ -капролактама. Они являются наиболее дешевыми и наименее дефицитными из всех полиамидов. Применение находят также продукты поликонденсации гексаметилендиамина и себациновой кислоты (полигексаметиленсебацинамид). И те, и другие полиамиды — линейные термопластичные полимеры с молекулярной массой от 12 000 до 30 000 и температурой размягчения 210—230 °С. Такая температура размягчения полиамидов обусловлена их высокой кристалличностью и сильным межмолекулярным взаимодействием за счет водородных связей:



Эти же факторы обуславливают и очень плохую растворимость полиамидов в органических растворителях: они растворяются лишь в сильно полярных растворителях, способных специфически сольватировать амидные группы. В обычных растворителях, применяемых в лакокрасочной промышленности, они практически нерастворимы. Из-за плохой растворимости полиамиды не используются в виде лаков. Основная область их применения для получения покрытий — порошковые материа-

лы. Температура пленкообразования полиамидных порошков близка к 250°C.

Покрyтия из полиамидных порошков характеризуются высокой механической прочностью и удовлетворительными диэлектрическими свойствами. По устойчивости к трению скольжения и абразивному износу полиамидные покpытия превосходят все известные виды покpытий. Они отличаются также химической стойкостью к жидкому топливу, минеральным маслам и жирам, органическим растворителям, к щелочам и некоторым слабым кислотам. При низких температурах покpытия стойки к действию воды и водных растворов солей. К числу недостатков полиамидных покpытий относится их довольно высокая водопроницаемость, которая во многих случаях вызывает подпленочную коррозию. Следует отметить также невысокую адгезию полиамидных покpытий к металлам.

Интервал рабочих температур полиамидных покpытий лежит в пределах от 40 до 100°C. При более высоких температурах наблюдается значительное снижение механической прочности и адгезии.

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

Как уже упоминалось, полиамиды в лакокрасочной промышленности применяются не только в качестве пленкообразующих, но и в композициях с эпоксидными олигомерами, в которых они выполняют функцию отвердителей и модификаторов (об этих композициях см. подробнее в гл. 5). Для этой цели используют низкомолекулярные олигоамиды с концевыми аминогруппами, получаемые по реакции поликонденсации метиловых эфиров димеризованных жирных кислот растительных масел с полиэтиленполиаминами. Низкая молекулярная масса (1000—3500) и наличие концевых аминогрупп в этих олигоамидах достигается при проведении процесса в избытке амина.

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

Полиэтиленполиамиды, используемые при синтезе олигоамидов, — соединения общей формулы:

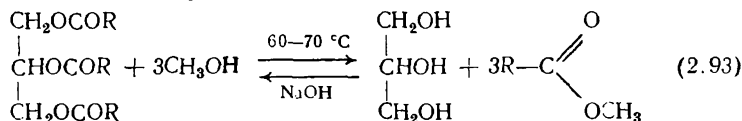


где $n=1-4$.

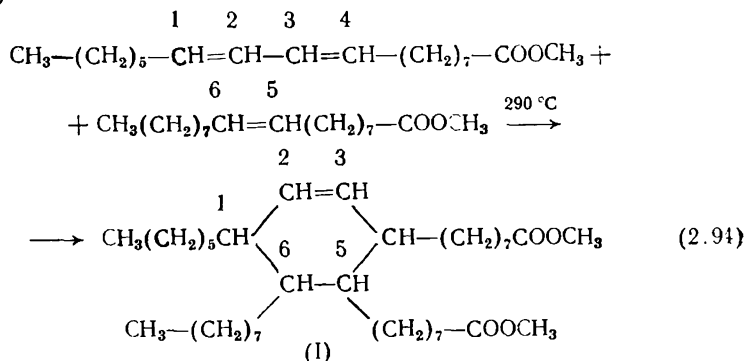
Из производных жирных кислот растительных масел наиболее часто применяют метиловые эфиры димеризованных жир-

ных кислот соевого масла, причем их получение включается в общую схему технологического процесса производства олигоамидов. Ниже приводятся последовательные стадии процесса получения олигоамидов.

1. Метанолиз растительного масла, приводящий к образованию метиловых эфиров жирных кислот:

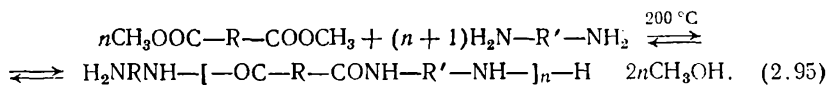


2. Димеризация метиловых эфиров жирных кислот, обусловленная взаимодействием жирнокислотных остатков этих эфиров по механизму 1,4-циклоприсоединения (реакция Дильса — Альдера):



Продукт (I) можно упрощенно представить в виде $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{R}-\text{COOCH}_3$.

3. Синтез олигоамида реакцией полиамидирования димеризованных эфиров жирных кислот:



Технологическая схема процесса производства таких олигоамидов представлена на рис. 2.16.

Первую стадию процесса — метанолиз масла — проводят в реакторе 9, снабженном пароводяной рубашкой. В реакторе вначале готовят раствор NaOH в метаноле, после чего загружают соевое масло и проводят алкоголиз при 60—70 °С в течение 3,5 ч. По окончании метанолиза температуру понижают до 30 °С и дают массе отстояться. При отстаивании масса разделяется на два слоя: верхний — метиловые эфиры и нижний — раствор метанола в глицерине. Нижний слой сливают, а от верхнего слоя отгоняют остаточный метанол в приемник 10 при небольшом разрежении (остаточное давление 70,6—81,3 кПа) и 100 °С. Затем реакционную массу охлаждают до 40—50 °С и нейтрализуют ее серной кислотой (из объемного мерника 4), промывают горячей водой до нейтральной реакции и осушивают под вакуумом, отгоняя

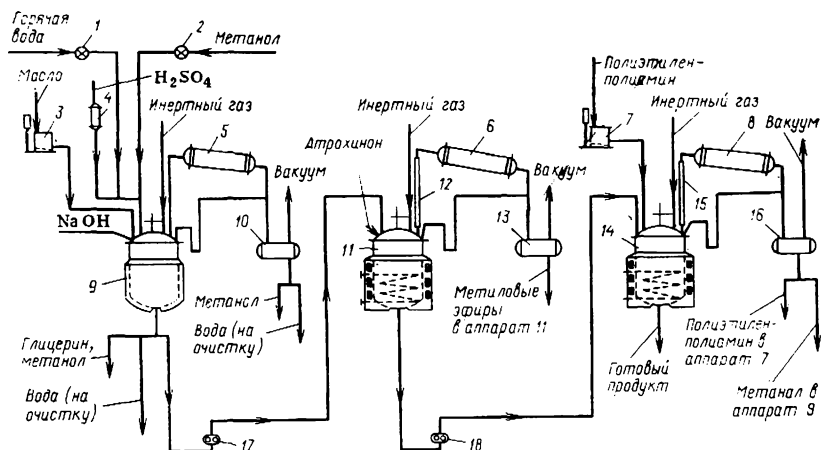


Рис. 2.16. Технологическая схема производства олигоамидов:

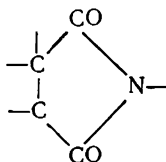
1, 2 — жидкостные счетчики, 3, 7 — весовые мерники; 4 — объемный мерник; 5, 6, 8 — конденсаторы; 9 — реактор с пароводяной рубашкой; 10, 13, 16 — вакуум-приемники; 11, 14 — реакторы с электроиндукционным обогревом; 12, 15 — теплообменники; 17, 18 — шестерчатые насосы

воду в приемник 10. Осушенные метиловые эфиры насосом 17 передают в реактор 11, снабженный электроиндукционным обогревом, в котором проводят их димеризацию при 290—295 °С в течение 20—24 ч под инертным газом в присутствии антрахинона. Полученные димеры очищают от остаточных мономерных эфиров вакуум-отгонкой в токе азота при 250 °С и остаточном давлении 0,66—1,33 кПа. Отогнанные мономерные эфиры собирают в вакууме-приемнике 13, а оставшиеся димеризованные эфиры передают в реактор 14, где подвергают их полиамидированию. Для этого в реактор 14 дополнительно загружают полиэтиленполиамин и ведут процесс в среде азота при постепенном подъеме температуры до 200 °С, отгоняя низкомолекулярный побочный продукт (метанол) в приемник 16. Контроль процесса на этой стадии ведут по количеству отогнанного метанола. По окончании полиамидирования от олигоамида отгоняют под вакуумом избыточный полиэтиленполиамин.

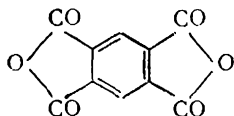
Синтезированные по этой технологии олигоамиды — вязкие смолообразные продукты. Их применяют в виде растворов в смесях ксилол — этилцеллозольв (9 1) с содержанием основного вещества от 30 до 80% или без растворителя.

2.4. ПОЛИИМИДЫ

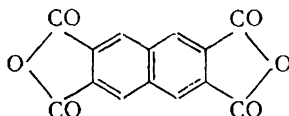
Полиимиды — гетероцепные полимеры, содержащие в основной полимерной цепи повторяющиеся имидные циклы:



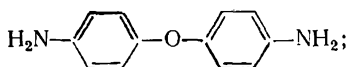
Наличие имидных циклов в структуре этих полимеров обуславливает их высокую термическую стабильность, которая является основной характерной чертой полиимидов. Полиимиды получают поликонденсацией ангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами. Наиболее часто из ангидридов кислот используют пиромеллитовый диангидрид:



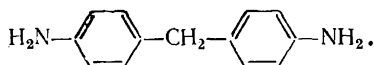
и реже — диангидрид нафталинтетракарбоновой кислоты



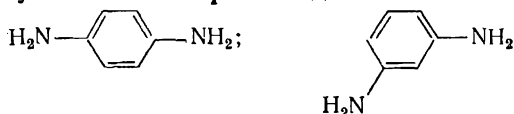
В качестве аминных компонентов при синтезе полиимидов могут быть использованы как ароматические, так и алифатические диамины. Однако при введении алифатических диаминов в состав полиимидов значительно снижается их термическая стабильность, поэтому для синтеза полиимидов в основном используют ароматические диамины: 4,4'-диаминодифенилоксид



4,4'-диаминодифенилметан

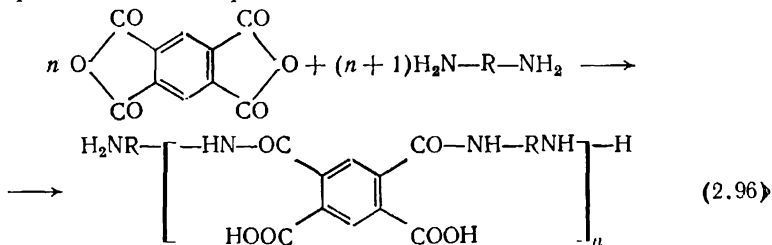


Реже используют *n*- и *m*-фенилендиамины

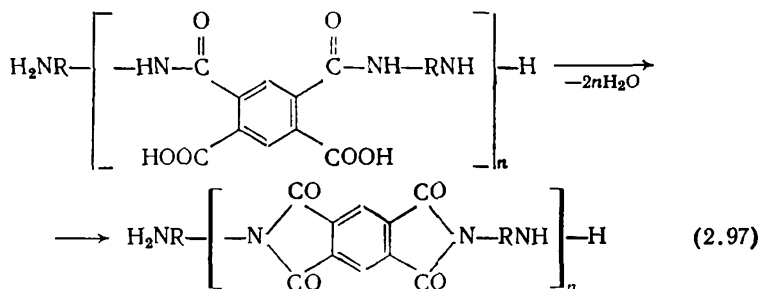


Процесс получения полиимидов проходит в две стадии:

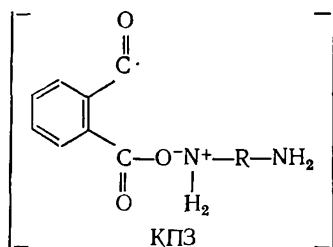
1) ацилирование диамина ангидридом тетракарбоновой кислоты, приводящее к образованию полиаминокислоты:



2) внутримолекулярная циклодегидратация полиамидокислот с образованием имидных циклов (имилизация):



Первая реакция представляет собой обычное нуклеофильное присоединение — отщепление при карбонильной группе, однако она имеет свои специфические особенности, обусловленные высокой склонностью ароматических аминов и ангидридов к образованию комплекса с переносом заряда (КПЗ):



В таком комплексе активируются исходные реагенты, и амидирование протекает в очень мягких условиях (даже при комнатной температуре).

Имилизацию полиамидокислот можно рассматривать как нуклеофильную реакцию ацилирования первичного амида карбоновой кислотой. Невысокая нуклеофильная активность ароматических амидов обуславливает высокотемпературный режим этой реакции (до 300—350 °С).

Высокая температура плавления исходных веществ (ангидридов и диаминов) обуславливает необходимость проведения процесса синтеза полиамидокислот в растворителях. Выбор растворителей весьма ограничен из-за плохой растворимости как исходных ангидридов и диаминов, так и образующихся полиамидокислот: подходящими оказываются лишь такие сильнополярные растворители, как диметилформамид и диметилсульфоксид. Полиамиды не растворяются в органических растворителях, даже таких сильнополярных, как упомянутые выше. Вследствие этого в качестве лаков используют не собственно полиимиды, а полиамидокислоты (в виде растворов);

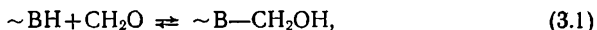
образование же полиимидов происходит в процессе пленкообразования на подложке, которое проводят при высоких температурах.

Полиимидные покрытия обладают очень высокой термической стабильностью (при нагревании полиимидов до 400°C практически не наблюдается потери массы) и могут в течение очень длительного времени эксплуатироваться при температурах выше 200°C. Кроме того, они имеют исключительно высокие диэлектрические характеристики, сохраняющиеся в условиях воздействия высоких температур. Полиимиды стойки к действию органических растворителей, минеральных масел и других сред, однако они легко разлагаются при воздействии растворов щелочей. Другим существенным недостатком полиимидов является сравнительно низкая адгезия покрытий на их основе. Основная область применения полиимидов — электроизоляционные лаки.

ГЛАВА 3

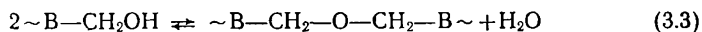
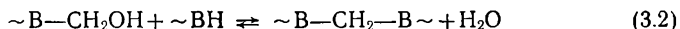
ФЕНОЛО-, КАРБАМИДО- И МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

В основе процесса получения феноло-, карбамидо- и меламиноформальдегидных олигомеров лежат реакции фенолов, карбамида и меламина с формальдегидом с образованием соответствующих гидроксиметильных (метилольных производных):



где В — атом азота или углерода ароматического ядра.

Метилольные производные могут в определенных условиях взаимодействовать между собой или с исходными мономерами:

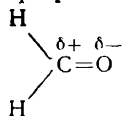


с образованием димеров, линейных, разветвленных и сетчатых полимеров.

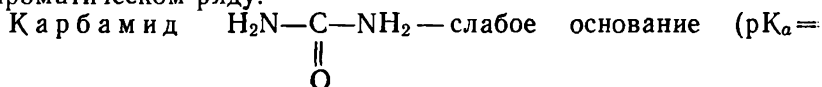
Структура образующихся продуктов определяется соотношением исходных веществ и условиями проведения процесса (рН, температура).

Гидроксиметилированием можно рассматривать как реакцию нуклеофильного присоединения к карбонильной группе. Подвижные π -электроны $\text{С}=\text{О}$ связи формальдегида сильно оттянуты к кислороду (дипольный момент $\mu_{\text{С}=\text{О}}=2,5$), поэтому углерод карбонильной группы характеризуется дефицитом

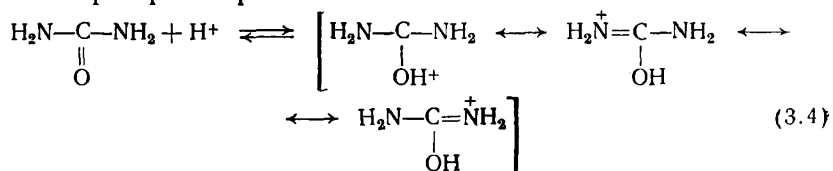
электронов и является электрофильным центром:



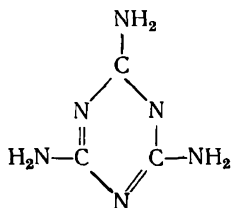
Нуклеофильными партнерами в реакции являются фенол, карбамид и меламина. Фенол, относящийся к классу ароматических соединений, имеет циклическую систему делокализованных π -электронов выше и ниже плоскости кольца. Несмотря на делокализацию, π -электроны удерживаются не так жестко, как σ -электроны, поэтому они особенно доступны для атаки реагентами с дефицитом электронов. Вследствие этого ароматическое ядро фенола служит источником электронов, т. е. основанием. С этих позиций реакцию фенола с формальдегидом можно трактовать также как реакцию электрофильного замещения в ароматическом ряду.



$= 0,18$), образующее соли с сильными кислотами. Большую основность карбамида в сравнении с амидами карбоновых кислот объясняют резонансной стабилизацией катиона, образующегося при протонировании:



Меламин — амид циануровой кислоты (1,3,5-триамино-2,4,6-триазин):



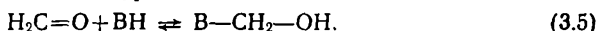
представляет собой довольно сильное монофункциональное основание, что видно из данных величин pK_a соответствующих сопряженных кислот:

$$\text{pK}'_a = 5,0; \quad \text{pK}''_a = 0,2; \quad \text{pK}_a''' = -2,95.$$

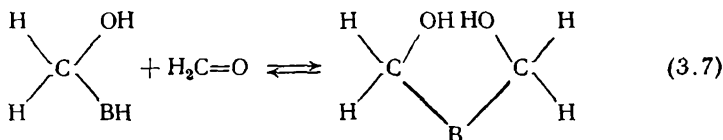
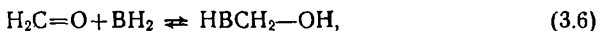
Из изложенного очевидно, что нуклеофильные партнеры (фенол, карбамид и меламин) существенно отличаются друг от друга как по своей природе, так и по величине относитель-

ной основности, что накладывает свои специфические особенности на протекание реакции с формальдегидом. Поэтому специфика каждого вида взаимодействия: фенол — формальдегид, карбамид — формальдегид и меламина — формальдегид будет рассмотрена в соответствующих разделах. Здесь лишь укажем на ряд общих закономерностей, наблюдающихся в реакциях нуклеофильного присоединения к альдегидам.

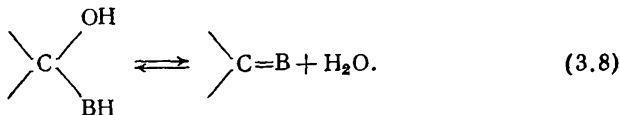
Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе соединений, способных отщеплять один протон, происходит с образованием тетраэдрического продукта присоединения согласно уравнению:



В реакциях с участием соединений, способных отщеплять два протона, могут образоваться продукты диприсоединения:

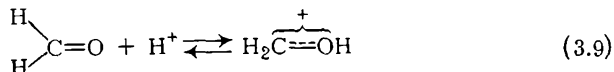


В определенных условиях возможна стадия дигидратации (нуклеофильное присоединение — отщепление) с образованием двойной связи:

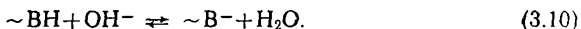


В ряде случаев (например, при синтезе карбамидоформальдегидных олигомеров) эта реакция может осложнить процесс, поэтому необходимо знать условия ее протекания.

Скорость реакции присоединения по карбонильной группе определяется такими факторами, как нуклеофильность атакующего агента и величина положительного заряда на карбонильном атоме углерода. В случае слабых нуклеофильных агентов возможен как кислотный катализ, за счет которого происходит увеличение поляризации карбонильной группы:

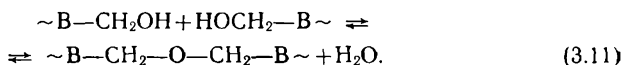


так и основной катализ, который приводит к повышению нуклеофильности атакующего агента:



Сильные нуклеофильные агенты легко взаимодействуют с формальдегидом без катализатора. Границы эффективности кислотного катализа определяются константой диссоциации сопряженной кислоты VH_2^+ .

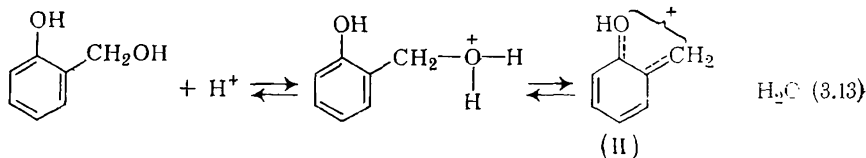
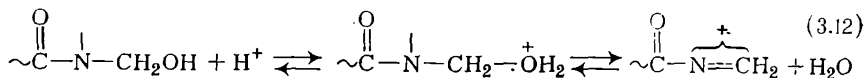
Продукты присоединения нуклеофильного агента к формальдегиду — спирты структуры $\sim\text{VCH}_2\text{OH}$ обладают высокой активностью в условиях кислотного катализа по отношению к нуклеофильным реагентам, имеющим подвижный атом водорода. Так, например, образование простых эфиров дегидратацией алифатических спиртов происходит только при нагревании смеси спирта и концентрированной серной кислоты при 140°C , в то время как конденсация метилольных производных фенола или карбамида с образованием простых эфирных связей проходит в очень мягких условиях — в водной среде при 20°C ($\text{pH} \approx 2-4$):



Высокую реакционную способность спиртов VCH_2OH , имеющих в α -положении к реакционному центру такие заместители,

как ароматическое ядро или группы $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{|}{\text{N}}-$ или $\overset{\parallel}{\text{C}}-\overset{|}{\text{N}}\text{H}_2$,

можно объяснить сильным электрооакцепторным мезомерным эффектом ($-M$) этих заместителей, которые стабилизируют промежуточный катион:



Образовавшиеся сравнительно долгоживущие и устойчивые катионы карбония (I) и (II) представляют собой сравнительно сильные кислоты Льюиса и являются по отношению к нуклеофилам VH и VCH_2OH электрофильными реагентами высокой активности. Поэтому конденсация метилольных производных с образованием соответствующих олигомеров в кислой среде протекает с очень большой скоростью при довольно низких температурах.

3.1. ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

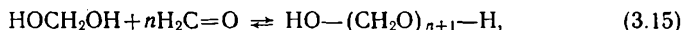
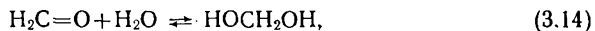
Фенолоформальдегидными олигомерами называют обычно продукты поликонденсации фенолов с формальдегидом. Благодаря сравнительной дешевизне и доступности исходного сырья

(фенол, формальдегид), а также ряду ценных свойств (относительно высокая термостойкость, химическая стойкость) эти олигомеры находят широкое применение в различных отраслях промышленности.

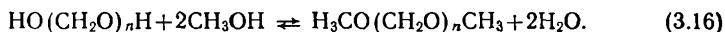
3.1.1. Основное исходное сырье

Фенолы. Из фенолов для синтеза фенолоформальдегидных олигомеров обычно используют фенол и его алкилзамещенные производные, а также некоторые двухатомные фенолы, характеристики которых приведены в табл. 3.1.

Формальдегид $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ представляет собой газообразное вещество (т. кип. $=-19^\circ\text{C}$). Обычно применяется в виде водного раствора — формалина, содержащего около 37% (масс.) формальдегида. При растворении формальдегида в воде образуются метиленгликоль и полиоксиметиленгликоли:

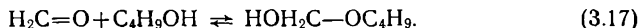


причем последние выпадают из растворов при хранении. С целью повышения стабильности водных растворов формальдегида к ним обычно добавляют метанол в количестве 8—15% (масс.), что предотвращает образование полиоксиметиленгликолей с высокой молекулярной массой за счет протекания следующей реакции:



Формальдегид применяется также в виде параформа, представляющего собой смесь полиоксиметиленгликолей со степенью поликонденсации n от 12 до 100. Параформ — белое кристаллическое вещество, плавящееся с разложением при температуре 120—150°C.

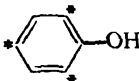
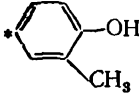
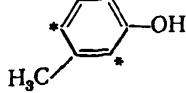
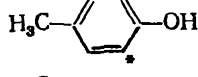
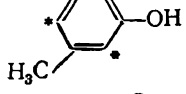
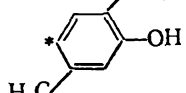
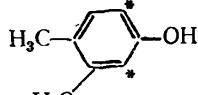
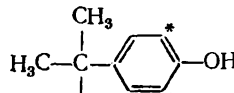
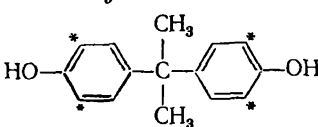
В последнее время формальдегид применяют и в виде растворов в *n*-бутиловом спирте, в котором он находится преимущественно в виде соответствующих полуформалей:

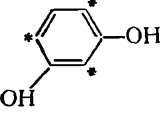
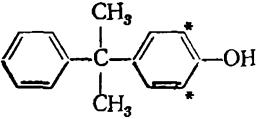
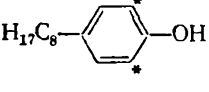


Независимо от формы существования формальдегида (полиоксиметиленгликоли, полуформали) в реакцию с фенолами вступает только свободный формальдегид, образующийся за счет сдвига в ходе процесса равновесия реакций (3.14)—(3.17) влево.

Использование формальдегида в виде параформа и бутанольных растворов целесообразно с экологической точки зрения, так как приводит к значительному уменьшению количества

Таблица 3.1. Характеристика фенолов

Структурная формула и наименование*	Температура плавления, °С	Молекулярная масса, М	Функциональность, f	$\rho = M/M_{OH}^{**}$
 <p>фенол</p>	41	94	3	5,53
 <p>o-крезол</p>	30,9	108	2	6,85
 <p>m-крезол</p>	10,9	108	3	6,85
 <p>p-крезол</p>	36	108	2	6,85
 <p>3,5-ксиленол</p>	68	122	3	7,17
 <p>2,5-ксиленол</p>	75	122	2	7,17
 <p>3,4-ксиленол</p>	65	122	2	7,17
 <p>p-трет-бутилфенол</p>	99	150	2	8,82
 <p>4,4'-дигидрокси- дифенилпропан (дифенилолпропан)</p>	150	228	4	6,70

Структурная формула и наименование*	Температура плавления, °С	Молекулярная масса, М	Функциональность, f	$\rho = M/M_{OH}^{**}$
	110	110	3	3,23
	—	211	2	12,4
	—	206	2	12,1

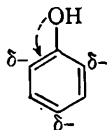
* Звездочками в формулах указаны активные реакционные центры, имеющие повышенную электронную плотность.

** Масса гидроксильных групп в молекуле фенола.

сточных вод и, кроме того, как будет показано ниже, дает определенные преимущества при производстве модифицированных бутанолом фенолоформальдегидных олигомеров.

3.1.2. Основные закономерности синтеза фенолоформальдегидных олигомеров

Взаимодействие фенола с формальдегидом с образованием олигомерных продуктов — сложная совокупность последовательно-параллельных реакций. Из них наиболее типичные и многократно повторяющиеся — присоединение формальдегида к фенолу (гидроксиметилирование фенола) и поликонденсация образовавшихся метиллолфенолов между собой и с олигомерными продуктами. В этих реакциях функциональность формальдегида равна двум (одна функциональность реализуется в реакции гидроксиметилирования; другая — в реакциях, протекающих с участием образовавшейся из него метилольной группы). Незамещенный фенол проявляет функциональность, равную трем, которая реализуется по *орто*- и *пара*-положениям фенольного ядра, атомы углерода в которых имеют повышенную электронную плотность:



В зависимости от количества и расположения заместителей в фенолах их функциональность может меняться от двух до четырех (см. табл. 3.1).

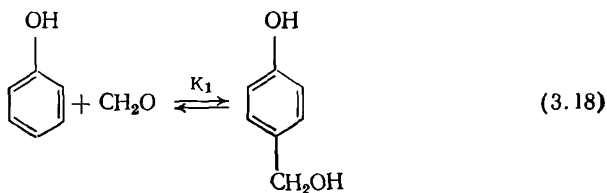
Заместители оказывают также большое влияние и на реакционную способность фенолов в реакции с формальдегидом, что видно из приведенных ниже данных ($v_{отн}$ — относительная скорость взаимодействия с формальдегидом):

Фенол	1,00	3,4-Ксиленол	0,83
о-Крезол	0,76	2,5-Ксиленол	0,71
м-Крезол	2,28	3,5-Ксиленол	7,75
2,6-Ксиленол	0,16	2,3,5-Триметилфенол	1,49

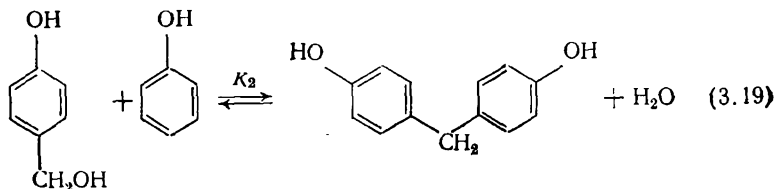
Следует обратить внимание на высокую реакционную способность фенолов, имеющих электронодонорные заместители в *мета*-положении (например, *м*-крезол, 3,5-ксиленол), сильно повышающие электронную плотность у реакционных центров.

Исключительно высокой реакционной способностью при поликонденсации с формальдегидом характеризуется резорцин. Наличие двух гидроксильных групп, расположенных в *мета*-положении относительно друг друга, способствует резкому повышению электронной плотности в активных центрах этого фенола, за счет чего его реакционная способность значительно повышается.

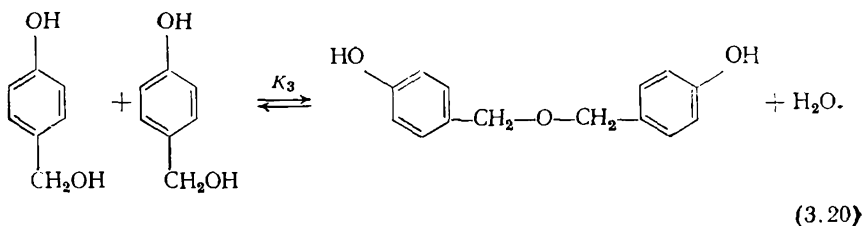
Представим основные реакции синтеза фенолоформальдегидных олигомеров на примере реакции, протекающих в *пара*-положении. На первой стадии происходит образование метилольного производного фенола:



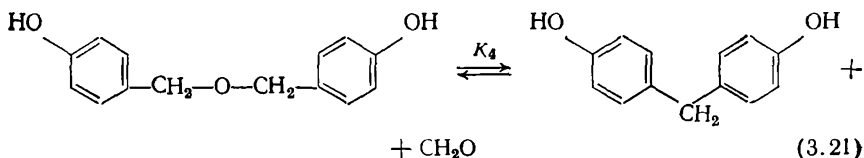
Монометиллолфенолы далее могут вступать в реакцию конденсации с фенолом, образуя метиленовые мостики между фенольными ядрами:



или друг с другом



Кроме того, возможно разрушение диметиленэфирной связи $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ с выделением формальдегида, что так же, как и в реакции (3.19), приводит к образованию метиленовых мостиков:



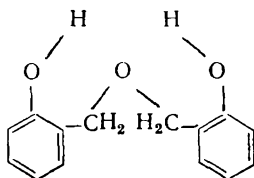
Данные о величинах констант равновесия этих реакций при различных температурах приведены ниже:

	25 °C	100 °C
Реакция гидроксиметилирования	$8 \cdot 10^8$	$\approx 1 \cdot 10^9$
Конденсация метилolfенолов с фенолом	$\approx 1 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^6$
Конденсация метилольных групп	$9 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$
Деструкция диметиленэфирной связи с отщеплением формальдегида	$2 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6$

Как видно из приведенных данных, константы равновесия реакций гидроксиметилирования (3.18), конденсации метилольных производных с фенолом (3.19) и переход диметиленэфирных связей в метиленовые (3.21) очень велики и их можно считать практически необратимыми. Единственной обратимой реакцией является образование диметиленэфирной связи (реакция 3.20).

Превращения, аналогичные реакциям (3.18)—(3.21), протекают и по *орто*-положениям фенола, однако соответствующие *орто*-замещенные продукты дополнительно стабилизированы за счет образования внутримолекулярной водородной связи, что приводит к некоторому изменению величины K_p . Так, например, стабильность диметиленэфирного мостика несколько возраста-

ет за счет образования структуры:



Относительная доля метиленовых и диметиленэфирных мостиков в составе олигомера определяется величиной константы равновесия реакции образования диметиленэфирной связи [реакция типа (3.20)], которая меняется в зависимости от условий проведения процесса (среда, температура, катализатор и др.).

Следует подчеркнуть, что высокие значения константы равновесия K_2 и K_3 ($>1 \cdot 10^3$) позволяют отнести процессы синтеза фенолоформальдегидных олигомеров к неравновесной поликонденсации. Это дает возможность вести реакцию в водной среде, что особенно важно, поскольку формальдегид — газообразное вещество и чаще всего его используют в виде водных растворов.

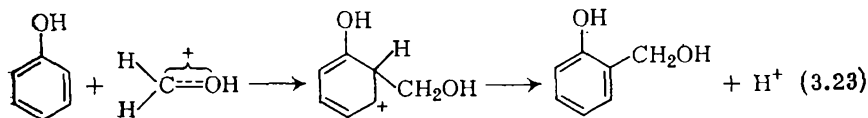
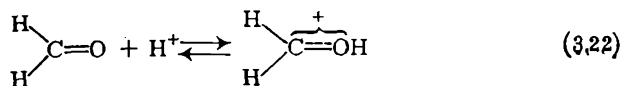
Рассмотренную выше совокупность реакций гидроксиметилирования фенола и поликонденсации образующихся метилольных производных принято называть *конденсацией фенола с формальдегидом*.

Конденсацию осуществляют при различном соотношении фенола и формальдегида, а также при разной величине pH (катализ кислотами, основаниями). В зависимости от условий проведения получают олигомеры разного строения.

Конденсация фенола с формальдегидом при кислотном катализе

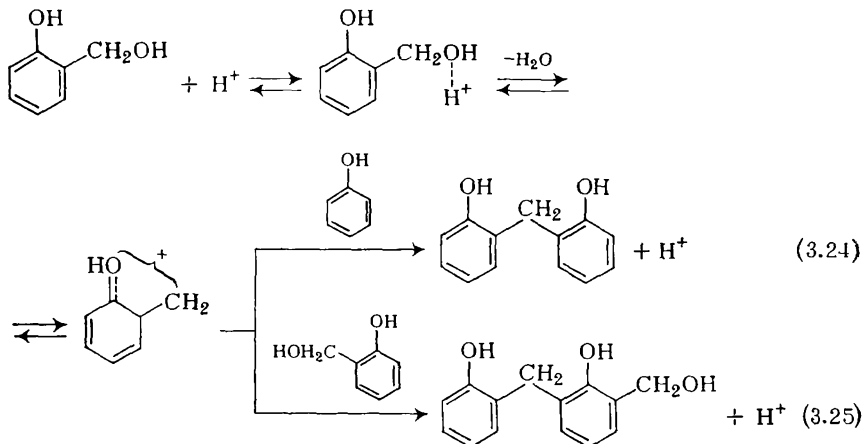
Кислотному катализу подвержены как реакции гидроксиметилирования, так и поликонденсации метилольных производных.

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



Аналогично гидроксиметилирование протекает и по *n*-положению.

Протонирование *o*- и *n*-метилольных производных приводит к образованию долгоживущих карбокатионов, которые в свою очередь реагируют как электрофильные агенты с фенолом или с его гидроксиметильными производными:



Образовавшиеся по реакциям (3.24) и (3.25) двухатомные фенолы претерпевают аналогичные превращения, в результате которых получают олигомерные продукты.

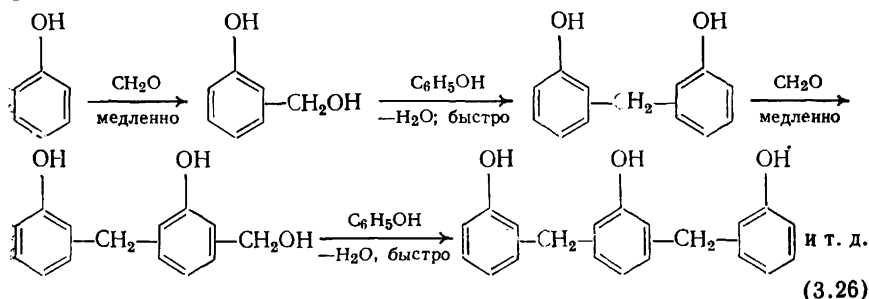
Кислотный катализ эффективен в области pH 1—4. В более кислых средах проводить процесс нецелесообразно, поскольку в этих условиях снижается активность фенольного компонента в результате его протонирования по гидроксильной группе. Все рассмотренные реакции протекают легко при довольно низких температурах и сопровождаются выделением тепла (88 кДж на 1 моль фенола, вступившего в реакцию).

Учитывая различный характер активных центров, участвующих в конденсации фенола с формальдегидом, а также высокую функциональность реагирующих веществ (3 — у фенола и его метилольных производных; 2 — у формальдегида), можно с очевидностью утверждать, что в этом процессе одновременно протекает множество реакций, конкурентная способность которых определяет структуру образующегося олигомера.

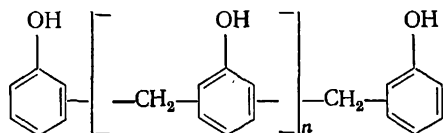
Установлено, что в условиях кислотного катализа в реакциях гидроксиметилирования активность *n*-положений фенольных ядер примерно в 2,4 раза выше, чем активность *o*-положений. Еще большее различие отмечено в реакционной способности *n*- и *o*-положений фенольных ядер по отношению к метилольным группам (\approx в 12 раз). В то же время скорость реакций поликонденсации с участием метилольных групп в указанных условиях

намного (\approx в 8 раз) выше, чем скорость реакций гидроксиметилирования. Такое большое различие в скоростях двух основных стадий синтеза (гидроксиметилирование и поликонденсация) является решающим фактором при определении оптимального мольного соотношения исходных реагентов при синтезе олигомеров. Очевидно, что в избытке формальдегида (соотношение формальдегид: фенол > 1) процесс в кислой среде вести нельзя, так как это неизбежно приведет к гелеобразованию за счет образования трехмерного продукта. Поэтому при кислотном катализе синтез обычно проводят при недостатке формальдегида (соотношение формальдегид: фенол < 1); при этом образующийся олигомер практически не содержит свободных метилольных групп. Такие фенолоформальдегидные олигомеры, полученные в кислой среде (рН 1—3) при избытке фенола, получили название *новолачных* (новолаков).

Брутто-схему процесса образования новолачных фенолоформальдегидных олигомеров можно представить следующим образом:



Структура новолачного олигомера приведена ниже:



Структура и изомерный состав новолачных олигомеров в зависимости от соотношения исходных веществ (при 100%-ной конверсии по формальдегиду) представлены в табл. 3.2, а изменение количества звеньев различной структуры — на рис. 3.1.

Из данных табл. 3.2 очевидно, что новолачные олигомеры имеют преимущественно линейное строение. В их цепи в основном содержатся бизамещенные фенольные ядра, связанные между собой *орто-пара*-метиленовыми мостиками. Доля *орто-орто*-метиленовых мостиков незначительна. Концевые звенья олигомера связаны с основной цепью практически исключительно по *пара*-положениям. Из-за высокой активности *пара*-положений фенольных ядер в новолачных олигомерах остаются

Таблица 3.2. Изомерный состав [% (мол.)] новолачных олигомеров в зависимости от соотношений исходных веществ (β) при 100%-ной конверсии формальдегида

№	Характеристика структурного элемента	β , моль		
		0,600	0,815	0,850
1	Звенья с <i>o</i> - <i>p</i> -замещенными ядрами фенола	29,2	51,4	55,2
2	Звенья с <i>o</i> - <i>o</i> -замещенными ядрами фенола	2,0	2,3	2,1
3	Тризамещенные фенольные звенья	1,5	5,6	7,0
4	Концевые звенья, связанные с цепью в <i>o</i> -положении	9,2	3,3	2,3
5	Концевые звенья, связанные с цепью в <i>p</i> -положении	43,3	34,6	31,5
6	Свободный фенол	14,5	2,5	1,5

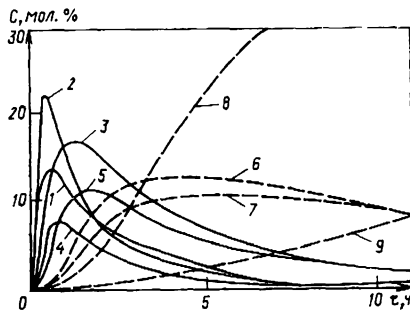
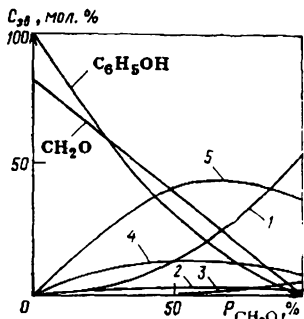
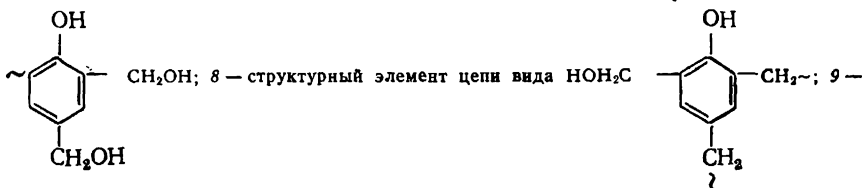
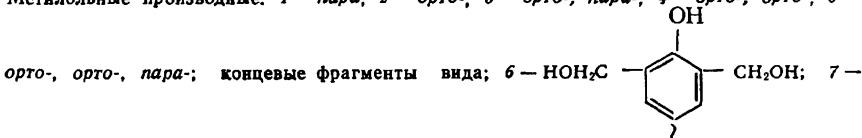


Рис. 3.1. Изменение звеньев различной структуры при получении олигомеров в условиях кислотного катализа в зависимости от степени превращения формальдегида ($\beta=0,85$). Обозначения кривых — см. табл. 3.2. На оси абсцисс — конверсия CH_2O (%), на оси ординат — содержание звеньев C_{20} [% (мол.)]

Рис. 3.2. Изменение концентрации метилольных производных фенола (—) и продуктов их взаимодействия (---) при получении резольных олигомеров в условиях основного катализа (NaOH) и $\beta=2$.

Метилольные производные: 1 — *para*; 2 — *ortho*; 3 — *ortho*, *para*; 4 — *ortho*, *ortho*; 5 —



узел разветвления

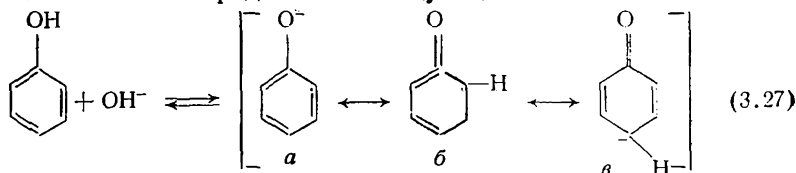
непрореагировавшими лишь *орто*-положения. При высокой степени завершения реакции по формальдегиду ($\rho > 0,7$, рис. 3.2) в структуре олигомера появляются тризамещенные фенольные звенья. Их количество заметно возрастает с увеличением соотношения формальдегид:фенол (β) и в конце процесса для $\beta = 0,85$ составляет 7 мол. % (табл. 3.2).

Статистические расчеты показывают, что уже при $\beta = 0,9$ за счет увеличения доли трехзамещенных фенольных звеньев возможно образование геля. Поэтому на практике процесс получения новолачных олигомеров проводят обычно при $\beta = 0,85$, тем более, что при этом соотношении количество свободного фенола в реакционной системе после завершения процесса невелико [не выше 1,5% (мол.)].

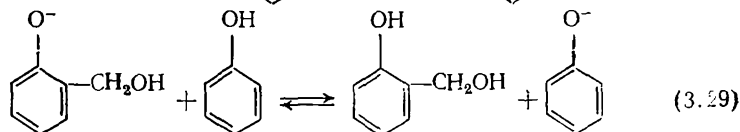
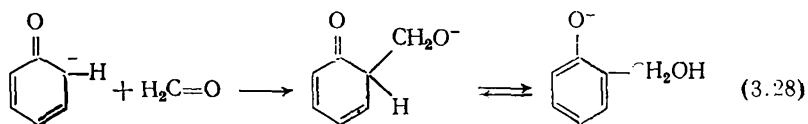
Обычно среднечисловая молекулярная масса новолачных олигомеров составляет 600—700.

Конденсация фенола с формальдегидом при основном катализе.

Основной катализ сводится к повышению активности фенола в реакции с формальдегидом. Эффективность основного катализа обусловлена в первую очередь способностью фенола реагировать с формальдегидом в форме псевдокислоты (С-Н-кислоты). Образование анионов псевдокислоты с высокой нуклеофильностью можно представить следующей схемой:



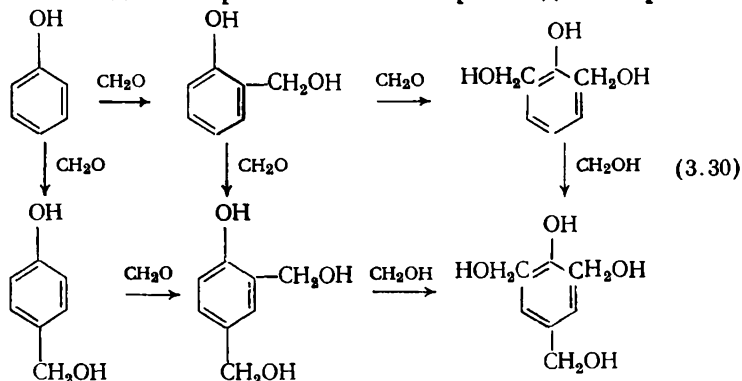
Локализация отрицательного заряда в *орто*- и *пара*-положениях соответствующих анионов псевдокислоты (*б* и *в*) обеспечивает их высокую реакционную способность с формальдегидом:



В результате реакции гидроксиметилирования образуются *орто*- и *пара*-метилольные производные фенола.

По схеме, аналогичной представленной выше, могут также

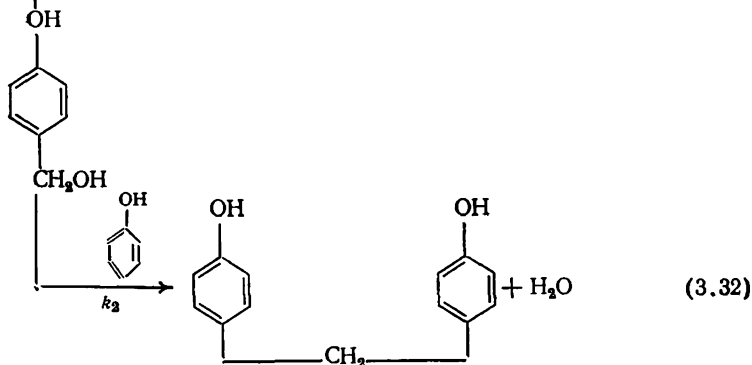
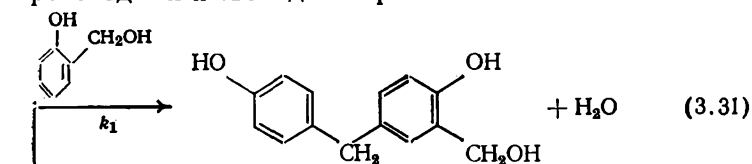
образовываться ди- и триметилольные производные фенола:



Следует отметить, что при гидроксиметилировании активность реакционных центров в свободных *орто*- и *пара*-положениях метилолфенолов значительно выше, чем у исходного фенола, поэтому образование ди- и триметилольных производных происходит даже при избытке фенола в реакционной системе.

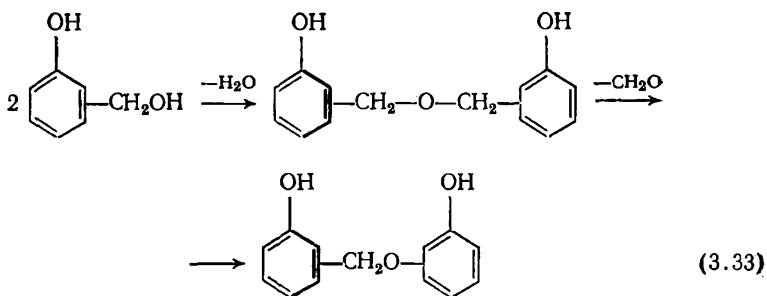
Главной отличительной чертой проведения процесса при основном катализе является значительное превышение скорости реакции гидроксиметилирования по сравнению со скоростью реакции поликонденсации метилольных производных (\approx на 1,5 порядка), что приводит к накоплению последних в реакционной массе.

При поликонденсации протекает в основном реакция метилольных групп с активными центрами фенольных ядер метилольных производных и свободного фенола:



Поскольку при введении метилольных групп в ядро фенола возрастает активность его оставшихся свободных реакционных центров, реакция (3.31) протекает значительно быстрее, чем (3.32) (константа скорости k_1 обычно в 2—3 раза больше, чем k_2). Это приводит к тому, что образующийся продукт конденсации обязательно содержит в своем составе метилольные группы.

Принципиально возможна и реакция конденсации метилольных групп между собой (особенно при избытке формальдегида), однако из-за склонности образующейся при этом диметиленэфирной связи к выделению формальдегида она в конечном счете также приводит к образованию соответствующих дифенилметанов:



Конденсация фенола с формальдегидом при основном катализе — процесс экзотермический (≈ 58 кДж на 1 моль фенола).

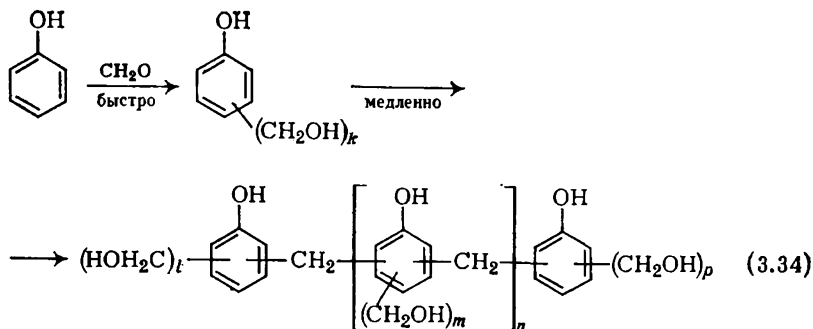
Основной катализ эффективен при $\text{pH} \geq 9$. Из-за сильного различия в скоростях реакций гидроксиметилирования и поликонденсации при невысоких температурах метилольные производные мало активны. Их поликонденсация с заметной скоростью протекает лишь при температуре порядка 60°C и выше.

Относительно низкая активность метилольных производных в реакции поликонденсации в этих условиях делает возможным проведение конденсации фенола с формальдегидом при основном катализе в широком диапазоне соотношений исходных компонентов, т. е. как при $\beta < 1$, так и при $\beta \geq 1$.

На практике конденсацию фенола с формальдегидом при основном катализе проводят при избытке формальдегида, т. е. при β от 1,1 до 2,1.

Фенолоформальдегидные олигомеры, полученные при основном катализе обычно при избытке формальдегида, получили название *резольных* (резолов).

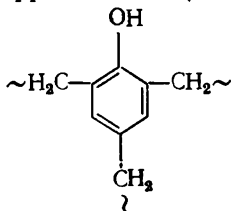
Брутто-схему процесса образования резолов можно представить следующим образом:



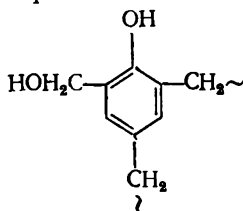
где $k=1-3$; $l,p=0-2$; $m=0-1$

Структура и изомерный состав резольных олигомеров определяется спецификой протекания реакции конденсации при основном катализе. Как уже упоминалось, бóльшая активность метилольных производных в реакциях гидроксиметилирования и поликонденсации по сравнению с активностью свободного фенола обуславливает наличие в них метилольных групп, причем число последних в олигомере возрастает с увеличением соотношения формальдегид:фенол (β). Фенольные ядра в резольных олигомерах связаны между собой в основном *орто-пара*-метиленовыми мостиками.

Степень разветвленности олигомера в значительной мере определяется избытком формальдегида. При $\beta=2$ доля тризамещенных фенольных фрагментов (т. е. узлов разветвления):



составляет 7—8 [% (мол.)]. Основным структурным элементом резольного олигомера, полученного при этом соотношении компонентов, является трехзамещенное фенольное звено:



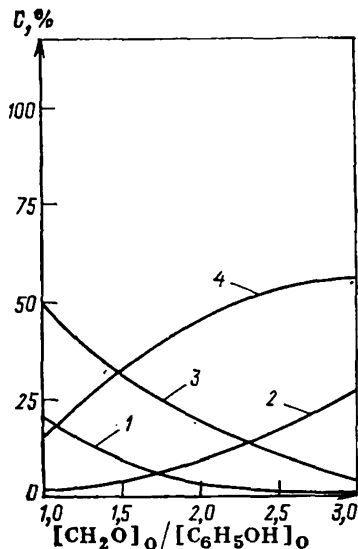
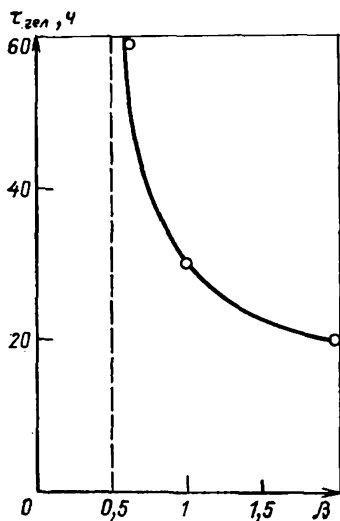


Рис. 3.3. Зависимость времени гелеобразования $\tau_{\text{гел}}$ от соотношения формальдегида и фенола β при синтезе резольных фенолоформальдегидных олигомеров в условиях основного катализа (NaOH)

Рис. 3.4. Зависимость содержания фенола (1), формальдегида (2), реакционных центров в *o*- и *p*-положениях (3) и метилольных групп (4) от исходного соотношения формальдегида и фенола.

т. е. практически почти каждое элементарное звено резольного олигомера, синтезированного при $\beta=2$, содержит свободную метилольную группу.

Более полные данные об изомерном составе резольного фенолоформальдегидного олигомера, полученного при $\beta=2$, а также изменение состава реакционной массы в ходе его синтеза приведены на рис. 3.2.

Наличие свободных метилольных групп и узлов разветвления в резольных олигомерах, синтез которых проводят при температуре выше 60°C , не исключает возможности гелеобразования.

Статистическая модель процесса образования резольных олигомеров показывает, что гелеобразование теоретически невозможно лишь при большом недостатке формальдегида в системе, т. е. при $\beta \leq 0,5$.

Экспериментальные результаты подтверждают этот вывод, показывая резкое уменьшение продолжительности гелеобразования от величины β (см. рис. 3.3).

Выбор оптимальных условий синтеза резольных олигомеров и, в частности, соотношения β , проводят с позиций необходимо-

сти его осуществления до высокой степени завершения (по исходному сырью), а также практического исключения возможности гелеобразования в ходе процесса. Принимается во внимание также заданное содержание метилольных групп и свободных активных центров фенольных ядер. Наиболее благоприятным с указанных точек зрения оказывается ведение процесса при $\beta = 1,5-1,7$ (см. рис. 3.4).

Резольные фенолоформальдегидные олигомеры имеют сравнительно невысокую молекулярную массу (\bar{M}_n от 250 до 700).

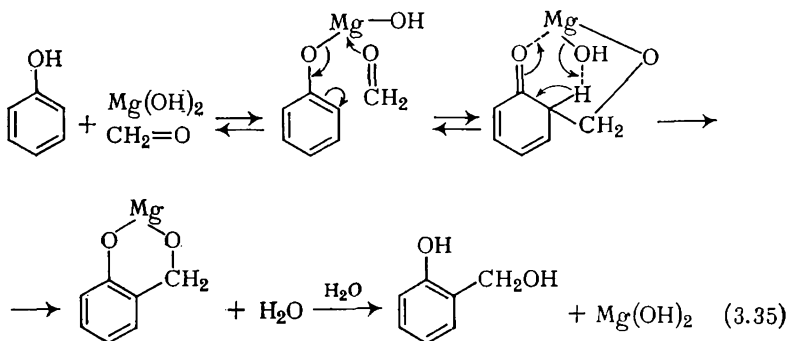
Образование фенолоформальдегидных олигомеров с высоким содержанием орто-связей

Замещению в орто-положение при конденсации фенола с формальдегидом способствует присутствие специфических катализаторов — ионов двухвалентных металлов, образующих комплексы с формальдегидом и хелатные соединения с фенолом, например Zn, Cd, Mg, Ca, Ba, Mn, Sr, Co, Pb и др. Орто-направляющее влияние указанных катализаторов наиболее заметно при pH 4—7, когда каталитическое действие ионов H^+ и OH^- является минимальным. Поэтому в качестве катализаторов часто используют соли слабых карбоновых кислот, например ацетаты, а также оксиды или гидроксиды Pb, Mn, Co, Cd.

Соотношение продуктов орто- и пара-замещения при гидроксиметилировании в зависимости от вида использованного катализатора приведены ниже:

$Mg(OH)_2$	4,39
$Ca(OH)_2$	3,08
KOH	1,33

Хелатный механизм орто-гидроксиметилирования фенола можно представить следующим образом:



По указанному механизму могут быть получены как новолачные, так и резольные олигомеры. Синтез фенолоформаль-

3.1.4. Немодифицированные фенолоформальдегидные олигомеры

Немодифицированные фенолоформальдегидные олигомеры составляют наиболее многочисленную группу органорастворимых фенолоформальдегидных олигомеров. По своей структуре они могут быть новолачными и резольными.

Если фенолоформальдегидные олигомеры (новолачные и резольные) изготовлены на основе незамещенного фенола и других трехфункциональных фенолов (например, *m*-крезол, 3,5-ксиленол), то они растворимы только в спиртах, сложных эфирах, кетонах и других полярных растворителях. Эти олигомеры нерастворимы в ароматических и алифатических углеводородах и несовместимы с маслами. При использовании замещенных двухфункциональных фенолов образуются олигомеры, растворимые в неполярных углеводородах и маслах, если число углеводородных атомов у заместителя не менее трех (например, *n*-трет-бутилфенол). *Пара*-замещение способствует лучшей растворимости. Растворимость в маслах олигомеров возрастает с увеличением молекулярной массы заместителя. Олигомеры на основе алкилзамещенных фенолов лучше растворяются, чем олигомеры на основе арилзамещенных фенолов.

Показателем фенола, определяющим способность к растворению олигомеров на его основе в растворителях различного типа, может служить отношение p молекулярной массы фенола $M_{\text{ф}}$ к молекулярной массе фенольных гидроксильных групп в нем ($M_{\text{ОН}}$). Олигомеры на основе фенолов с $p \geq 8$ (например, *n*-трет-бутилфенол, *n*-октилфенол) хорошо растворяются в углеводородах и маслах; фенолы с меньшей величиной p (например, фенол, крезолы, дигидроксиdifенилпропан), напротив, образуют олигомеры, растворимые в спиртах.

3.1.4.1. Спирторастворимые фенолоформальдегидные олигомеры

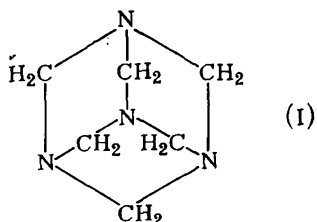
Новолачные олигомеры

Спирторастворимые новолачные олигомеры—линейные продукты конденсации фенолов ($p < 8$) с формальдегидом, получаемые при проведении процесса в избытке фенола в кислой среде. Как уже упоминалось выше, такие олигомеры не содержат в своей структуре реакционноспособных метилольных групп и их принято обычно рассматривать как термопластичные.

Это твердые хрупкие продукты с температурой размягчения от 70 до 90°C. Невысокая молекулярная масса и относительно высокая доля полярных фенольных гидроксильных групп в структуре молекулы обуславливают хорошую растворимость этих олигомеров в спиртах. В то же время новолачные олигомеры не растворяются в неполярных органических раст-

ворителях. Относительно высокие температуры размягчения и растворимость в спиртах позволяют использовать новолачные олигомеры в виде спиртовых лаков и политуры для получения термопластичных покрытий по дереву. Основное достоинство этих материалов — их дешевизна и широкая доступность, однако качество получаемых покрытий невысокое: они хрупкие, со временем приобретают красноватый оттенок вследствие окисления свободного фенола, всегда присутствующего в небольшом количестве [до 7% (масс.)] в новолачных олигомерах.

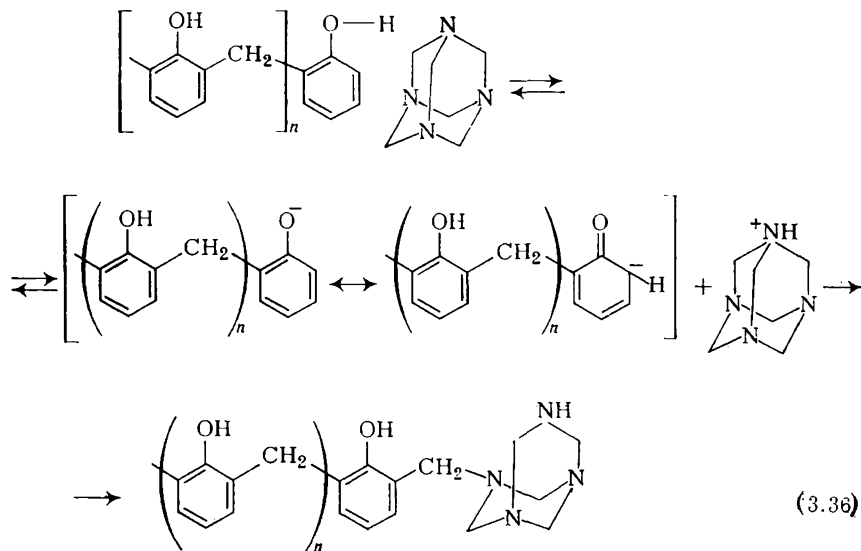
Новолачные олигомеры могут быть использованы и как терморезактивные материалы. В этом случае они применяются в сочетании с другими реагентами (мономерными или олигомерными), способными реагировать с ними, образуя трехмерные структуры. Новолачный олигомер может принимать участие в реакции отверждения за счет фенольных гидроксильных групп, а также за счет атомов водорода в *o* и *l*-положениях ароматических ядер, оставшихся свободными при его синтезе. Так, например, новолачные олигомеры могут быть переведены в трехмерную структуру с помощью гексаметилентетрамина (уротропина) при температуре $\geq 150^\circ\text{C}$:



Механизм процесса отверждения достаточно сложен, причем в состав трехмерного продукта входят атомы азота. При протонировании третичного атома азота ($\text{N} \begin{array}{l} / \\ - \\ \backslash \end{array}$) гексаметилентетра-

мина фенольным гидроксидом новолачного олигомера образуется активный карбанион, способный реагировать с гексаметилентетрамином с разрывом $\text{H}_2\text{C}-\text{N}$ -связи одного из циклов, что видно из схемы (3.36).

Аналогично процесс может протекать и дальше, причем протонированию могут подвергаться как третичные, так и вторичные атомы азота. В результате этих превращений образуются азотсодержащие трехмерные продукты. Этот метод широко применяется для отверждения новолачных олигомеров в промышленности пластических масс. В лакокрасочной промышленности для их отверждения наиболее часто используют эпоксидные олигомеры, которые реагируют с новолачными олигомерами по фенольным гидроксильным группам. Способность новолачных олигомеров реагировать с эпоксидными олигомерами



ми положена в основу создания эпоксидно-новолачных лакокрасочных материалов, характеризующихся исключительно высокими механическими и защитно-декоративными свойствами.

Резольные олигомеры

Спирторастворимые резолы — продукты конденсации фенолов ($p < 8$) с формальдегидом, получаемые при проведении процесса в избытке формальдегида в щелочной среде.

Молекулярная масса и физические показатели получаемых продуктов определяются условиями проведения процесса. При сравнительно мягких условиях образуются жидкие олигомеры с невысокой молекулярной массой ($\bar{M}_n = 250$). По существу, они представляют собой смесь различных одно- и двухъядерных метиллолфенолов с высоким содержанием метилольных групп (рис. 3.5).

Полярность и низкая молекулярная масса этих продуктов обуславливают их способность растворяться даже в воде. При более жестких условиях (температура — до 95°C , увеличение продолжительности процесса) образуются полиядерные олигомеры с молекулярной массой 700—900 и содержанием метилольных групп 10—15% (масс.). Это высоковязкие или твердые продукты с температурой размягчения $70\text{—}80^\circ\text{C}$. Резолы хорошо растворяются в спиртах, кетонах, эфирах, но не растворяются в неполярных органических растворителях и маслах. Резольные олигомеры используются в лакокрасочной про-

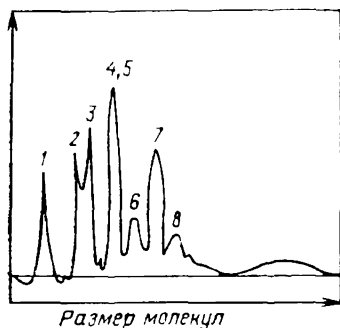
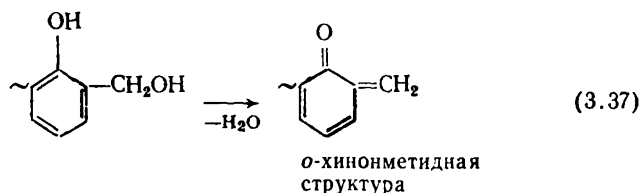


Рис. 3.5. Молекулярно-массовое распределение резольного олигомера, полученного в присутствии NaOH при 80 °С ($\beta=1,5$)

1 — фенол; 2 — *o*-гидроксиметилфенол; 3 — *p*-гидроксиметилфенол; 4 — 2,6-дигидроксиметилфенол; 5 — 2,4-дигидроксиметилфенол; 6, 8 — двухъядерные гидроксиметилфенолы; 7 — тригидроксиметилфенол

мышленности в виде спиртовых лаков с содержанием основного вещества 20—50% (бакелитовые лаки).

Резолы, полученные с использованием трехфункциональных фенолов, — термореактивные олигомеры, способные переходить при нагревании в трехмерные структуры (отверждаться) за счет дальнейшего углубления реакции поликонденсации. Основные реакции при отверждении — гомоконденсация метилольных групп, а также взаимодействие метилольных групп по *орто*- и *пара*-положениям ароматических ядер, оставшихся свободными при синтезе резольных олигомеров. Отверждение с достаточной скоростью протекает при температурах выше 100 °С. Следует иметь в виду, что при температуре отверждения выше 180 °С покрытия темнеют и их механические свойства несколько ухудшаются за счет протекания вторичных реакций, связанных с образованием хинонметидных структур:

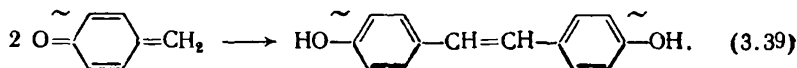


или

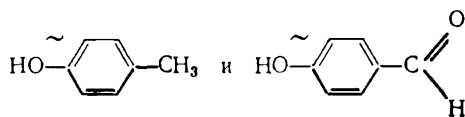


и их дальнейших превращений.

Так, например, *p*-хинонметид склонен к быстрой димеризации по следующей схеме:



Окислительно-восстановительные превращения образовавшегося димера приводят к его деструкции с образованием структур



При температурах выше 300 °С начинается более глубокая деструкция олигомеров.

Отверждение резолов можно проводить и при более низкой температуре (вплоть до комнатной) в присутствии кислых катализаторов, повышающих реакционную способность метилольных групп. В качестве катализаторов используют соляную, серную, фосфорную, щавелевую и *п*-толуолсульфокислоты. Кислоты добавляют до pH ≤ 4 незадолго до нанесения лака во избежание преждевременного отверждения. Наиболее активными катализаторами являются серная и соляная кислоты, но вводить их можно лишь в композиции, предназначенные для покрытий по дереву; в покрытиях по металлу эти кислоты вызывают коррозию. Следует иметь в виду, что резольные олигомеры с высокорекреационноспособными свободными *пара*-положениями ароматических ядер (например, полученные с *орто*-ориентирующими катализаторами) отверждаются быстрее, особенно в присутствии кислых катализаторов.

Покрытия на основе бакелитовых лаков характеризуются высокой твердостью, однако другие их механические показатели (адгезия, эластичность) невысоки. Они отличаются высокой кислотостойкостью и стойкостью к действию большинства органических растворителей. Щелочи вызывают сравнительно легкое разрушение покрытий из-за образования фенолятных групп. Резолы характеризуются относительно хорошей термостойкостью и могут длительное время эксплуатироваться при температурах 160—170 °С, однако атмосферостойкость покрытий невысока. Под действием солнечного света, так же как и при действии высоких температур, покрытия темнеют и делаются более хрупкими. Основные области применения резольных олигомеров — антикоррозионная защита черных металлов и электроизоляционные покрытия. Кроме того, бакелитовые лаки используют в качестве клеев и пропиточных материалов.

Технология производства новолачных и резольных олигомеров

Промышленность выпускает новолачные и резольные олигомеры в большом ассортименте. Несмотря на определенные отличия отдельных марок олигомеров (характер исходных фенольных компонентов, молярное соотношение фенола и формальде-

гида) их рецептуры в обобщенном виде могут быть представлены следующим образом:

	Новолячные олигомеры	Резольные олигомеры
Фенолы	7(100)*	1(100)
Формальдегид, 100%-ный	6(27)	1,5(45)
Кислота	(0,2—1,5)	—
Щелочь	—	(1,2—2)

* Цифры в скобках — масс. ч., без скобок — моли; рН при синтезе новолячных олигомеров поддерживают в пределах 1,5—1,8, резольных олигомеров — 8,5—9.

Обычно в лакокрасочной промышленности производство новолячных и резольных олигомеров осуществляется периодическим способом. Поскольку в производстве этих олигомеров имеется много общего (исходное сырье, основные стадии технологического процесса и условия их проведения), выпуск олигомеров обоих типов может быть осуществлен по одной и той же технологической схеме, приведенной на рис. 3.6.

Все исходное сырье загружают из мерников в реактор 9, снабженный паровой рубашкой, и нагревают реакционную массу до 50—80 °С (в зависимости от типа олигомера). Дальнейшее нагревание до 95 °С происходит за счет экзотермичности процесса (большого в случае получения новолячных олигомеров); при этом во избежание перегрева в рубашку реактора подают охлаждающую воду. По окончании экзотермической реакции нагрев продол-

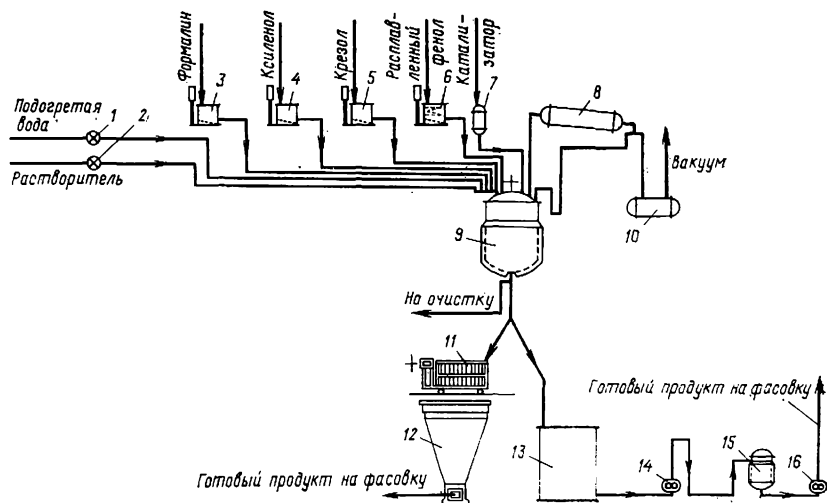
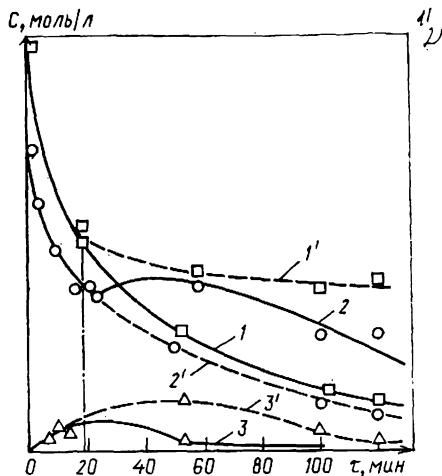


Рис. 3.6. Технологическая схема производства новолячных и резольных олигомеров:

1, 2 — жидкостные счетчики; 3—6 — весовые мерники; 7 — объемный мерник; 8 — конденсатор; 9 — реактор; 10 — приемник; 11 — вагон-холодильник; 12 — бункер; 13 — промежуточная емкость; 14, 16 — шестеренчатые насосы; 15 — тарельчатый фильтр

Рис. 3.7 Изменение содержания *C* фенола (1,1'), формальдегида (2,2') и метилольных производных (3,3') в водном (— — —) и органическом (—) слоях в процессе полъконденсации фенола с формальдегидом при их мольном соотношении 1,27:1 (рН 1,6 и 98 °С) (— · — · — · — расслоение)

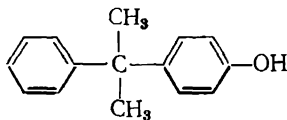


жают до получения олигомера с заданными показателями. В ходе процесса в большинстве случаев реакционная масса обычно расслаивается. Следует отметить, что при получении резольных олигомеров не всегда происходит отделение водного слоя. Так, например, при конденсации фенола с формальдегидом в кислой среде при степени конверсии по формальдегиду 50—70% происходит расслоение реакционной массы, и далее процесс протекает в гетерогенной системе. После расслоения системы мономеры и продукты реакции распределяются между фазами (рис. 3.7). Как видно из рисунка, концентрация мономеров в момент расслоения в каждой фазе еще существенна, причем концентрация фенола больше в органической фазе, а формальдегида — в водной. Установлено, что далее конденсация протекает в обеих фазах, но не на границе раздела фаз.

По окончании конденсации олигомер отделяют от водного слоя, промывают до нейтральной реакции и осушают в вакууме при температуре до 100 °С. Во избежание гелеобразования осушку резольных олигомеров следует проводить в возможно более глубоком вакууме (остаточное давление 13 кПа). Водные погоны собираются в вакуум-приемнике 10 (см. рис. 3.6). Если олигомер выпускают в виде твердого продукта, его расплав из реактора 9 сливают в вагон-холодильник 11, откуда направляют на фасовку. При получении лаков растворение олигомеров производится в том же реакторе 9. Очистка лака производится на тарельчатом фильтре 15, куда он поступает из промежуточной емкости 13.

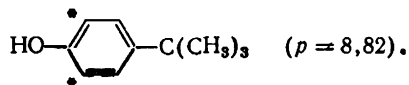
3.1.4.2. Маслорастворимые фенолоформальдегидные олигомеры

К маслорастворимым фенолоформальдегидным олигомерам относятся олигомеры на основе бифункциональных *пара*-замещенных алкил- и арилзамещенных фенолов: *n*-трет-бутил-, *n*-октилфенолов и *экзо*-диметилфенил-*n*-крезола

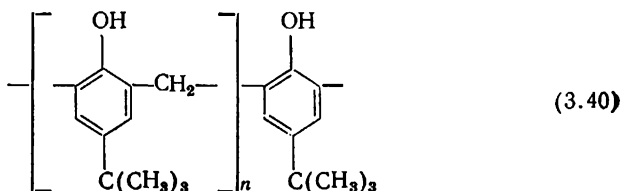


Олигомеры на основе арилзамещенных фенолов труднее совмещаются с маслами, чем олигомеры на основе алкилзамещенных фенолов, и растворимы только в ароматических углеводо-

родах. Наибольшее распространение в промышленности находят олигомеры на основе *n*-трет-бутилфенола:



n-трет-Бутилфенол — бифункциональный мономер, имеющий объемный разветвленный алкильный заместитель (C_4) в *para*-положении, обуславливающий хорошую маслорастворимость олигомера. Продукты поликонденсации бифункционального *n*-трет-бутилфенола с формальдегидом имеют, как и продукты других бифункциональных фенолов, линейное строение:



В зависимости от исходного соотношения мономеров (фенола и формальдегида) могут быть получены олигомеры с концевыми метилольными группами или без них, т. е. олигомеры соответственно резольного или новолачного типа. Наибольшее применение находят резольные олигомеры. Молекулярная масса таких олигомеров составляет 800—1000. Поскольку алкилфенольные олигомеры имеют линейное строение, содержание метилольных групп в резолах очень невелико (не более двух концевых групп в молекуле.). Поэтому на основе только резольных олигомеров этого типа невозможно получить термореактивные покрытия. Для получения лакокрасочных материалов их используют в основном в сочетании с маслами, алкидами, модифицированными маслами, а также с эфирами канифоли. Химическая сущность процессов, протекающих при получении и отверждении этих материалов, будет подробно изложена далее.

Покрытия на основе алкилфенольных олигомеров, совмещенных с маслами и алкидами, имеют светлый тон и хорошую светостойкость. При введении фенольных олигомеров покрытиям придается твердость, водо- и химическая стойкость.

Рассмотрим технологический процесс получения резольного олигомера на основе *n*-трет-бутилфенола. Последний плохо растворим в формалине, поэтому синтез олигомеров на его основе ведут в присутствии больших количеств щелочи, чем при синтезе спирторастворимых резолов. За счет этого значительная доля *n*-трет-бутилфенола переводится в фенолят, что способствует гомогенизации системы. Кроме того, синтез можно

В реакторе 8 растворяют при нагревании до 92 °С *n*-трет-бутилфенол в растворе щелочи. Полученную гомогенную массу охлаждают до 50—55 °С; из мерника 3 загружают формалин и проводят конденсацию в течение 3 ч. При этом в основном образуются метилольные производные *n*-трет-бутилфенола. Затем при этой же температуре реакционную массу постепенно подкисляют раствором серной кислоты, после чего смесь расслаивается.

Расслоение обусловлено переводом фенолят-ионов в ОН-форму, а также увеличением молекулярной массы продукта за счет дальнейшей поликонденсации с участием метилольных групп в кислой среде. Кроме того, улучшению расслоения способствует добавление некоторого количества воды (≈ 20% от реакционной массы), обычно перед подкислением реакционной массы. После отстаивания олигомер отделяют от водного слоя (маточника) и проводят его осушку азеотропным способом с толуолом. Осушенный олигомер, представляющий собой густую вязкую массу, передают в горизонтальный смеситель 16, где он растворяется в толуоле. Растворение олигомера в толуоле обусловлено необходимостью его очистки от остатков сульфата натрия. Очистку олигомера осуществляют фильтрацией на фильтре 18. Фильтрацию проводят многократно до отсутствия ионов SO_4^{2-} в растворе. Очищенный раствор олигомера поступает в аппарат 11, в котором последовательно проводятся отгонка растворителя в приемник 12 и термообработка олигомера. Цель термообработки — повышение молекулярной массы олигомера за счет дальнейшей поликонденсации. При термообработке, проводимой при 115—135 °С, температура размягчения олигомера повышается до 55—70 °С. Готовый олигомер из аппарата 11 выливают в горячем состоянии в вагон-холодильник 15, откуда он сыпается в бункер 20 и поступает на фасовку.

Синтез эмульсионным способом может быть осуществлен по схеме, представленной на рис. 3.9.

Вначале в реакторе 9 готовят «водную фазу» добавлением к воде, выполняющей роль дисперсионной среды, растворов эмульгаторов — карбоксиметилцеллюлозы (5%-ного) и поливинилового спирта (10%-ного). Затем при 70—75 °С загружают при перемешивании *n*-трет-бутилфенол, после чего постепенно повышают температуру до 95—96 °С и выдерживают смесь до получения однородной эмульсии. К эмульсии вначале добавляют при этой же температуре раствор щелочи, а затем формалин. Конденсацию ведут при 95—96 °С до получения олигомера с температурой размягчения 40—45 °С (≈ 3—4 ч). После окончания поликонденсации добавляют серную кислоту (до расслоения реакционной массы на два слоя), после чего содержимое реактора охлаждают и дают ему отстояться. Затем маточник (верхний слой) отделяют сифонированием, а олигомер (в виде мелких гранул) промывают водой до отсутствия ионов SO_4^{2-} и подают на ленточный вакуум-фильтр 11 для отжима. Отжатый олигомер сушат в сушилке «кипящего слоя» 13, куда он поступает по наклонному шнеку 12. Высушенный олигомер сыпается в бункер 16 и направляется на фасовку.

3.1.5. Модифицированные фенолоформальдегидные олигомеры

Основная цель модификации — улучшение физико-механических свойств фенолоформальдегидных олигомеров (особенно эластичности и адгезии) по сравнению со свойствами немодифицированных спирторастворимых новолачных и резольных олигомеров. Известны следующие основные виды модификации:

- 1) этерификация спиртами;
- 2) модификация канифолью;

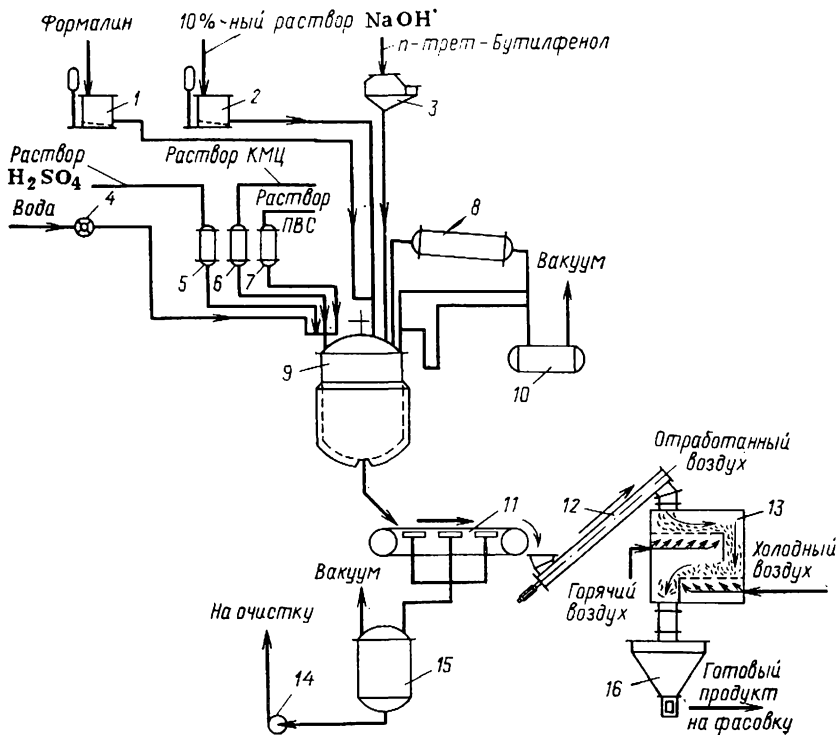


Рис. 3.9. Технологическая схема производства *n*-*tert*-бутилфенолформальдегидного олигомера в эмульсии:

1, 2 — весовые мерники; 3 — автоматические порционные весы; 4 — жидкостной счетчик; 5—7 — объемные мерники; 8 — конденсатор; 9 — реактор; 10 — приемник; 11 — ленточный вакуум-фильтр; 12 — наклонный шнек; 13 — сушилка «кипящего слоя»; 14 — центробежный насос; 15 — приемник фильтрата; 16 — приемный бункер

3) модификация маслами или маслосодержащими пленкообразующими других типов (например, алкидами):

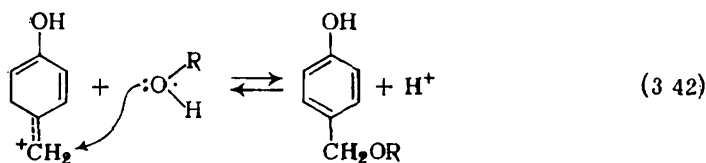
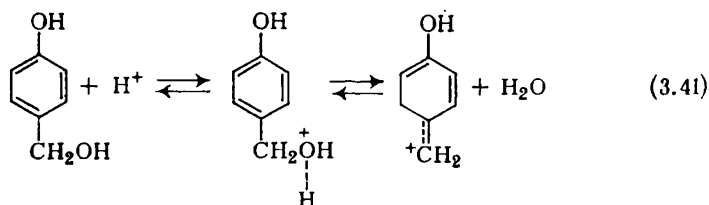
Для модификации используют фенолоформальдегидные олигомеры резольного типа, поскольку химическое взаимодействие модификатора с фенолоформальдегидным олигомером происходит по метилольным группам.

3.1.5.1. Фенолоформальдегидные олигомеры, этерифицированные спиртами

Для получения этерифицированных фенолоформальдегидных олигомеров чаще всего используется *n*-бутанол. В случае применения спиртов с меньшим числом атомов углерода не достигаются требуемые эластичность и растворимость олигомеров в ароматических углеводородах и маслосодержащих пленко-

образующих веществах. В то же время применение спиртов с более длинной алифатической цепью (например, гексанола) приводит к заметному снижению твердости покрытий.

Основной реакцией, протекающей при этерификации, является взаимодействие метилольных групп резола с бутанолом. При кислотном катализе эта реакция проходит довольно легко при температуре около 40 °С. Наибольшей активностью в реакции этерификации обладают метилольные группы, расположенные в *para*-положении, причем процесс протекает по следующей схеме:



Протекание этой реакции возможно и при основном катализе, однако для этого необходимы более высокие температуры (> 100 °С). *o*-Метилольные группы менее реакционноспособны из-за наличия внутримолекулярной водородной связи.

Для этерификации бутанолом (бутанолизация) используют низкомолекулярные резолы или фенолоспирты, полученные при основном катализе в сравнительно мягких условиях (температура от 20 до 70 °С). Бутанолизацию проводят в кислой (при 40 °С) или щелочной (при 110 °С) средах; при этом наряду с этерификацией может протекать и дальнейшая поликонденсация метилольных производных. Конкурентная способность этих двух параллельных реакций, определяющая в конечном счете структуру и свойства олигомера, зависит от конкретных условий синтеза.

В кислой безводной среде при большом избытке спирта протекает практически исключительно реакция этерификации. Снижение концентрации спирта в реакционной массе, а также наличие в ней воды приводит к увеличению доли реакции поликонденсации. Поэтому получение олигомеров с высокой степенью бутанолизации целесообразно проводить при использовании не водных, а бутанольных растворов формальдегида (параформа). В щелочной среде относительная доля

реакции этерификации при прочих равных условиях значительно меньше, чем в кислоте.

Бутанолизированные фенолоформальдегидные олигомеры получают с использованием самых различных фенолов, в том числе фенола, крезолов, ксиленолов, дигидроксидифенилпропана и их смесей.

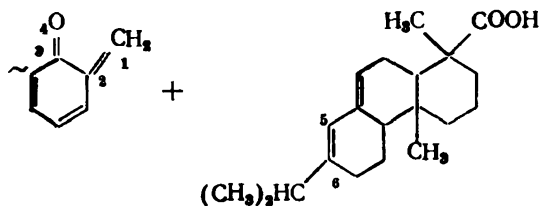
Этерифицированные спиртами резолы — терморезактивные олигомеры. Они, так же, как и немодифицированные резолы, могут отверждаться за счет дальнейшей конденсации с участием свободных метилольных групп. При 150 °С в этой реакции могут принять участие и алкоксильные группы за счет сдвига равновесия реакции [уравнения (3.41) и (3.42)] в этих условиях в сторону образования метилольных групп.

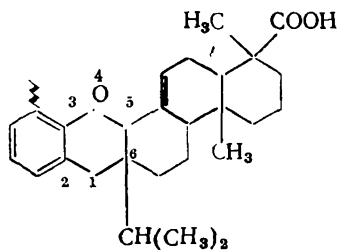
Этерифицированные олигомеры сами по себе не используются как пленкообразующие. Обычно их применяют в композициях с эпоксидными олигомерами. Такие эпоксиднофенольные материалы, обладающие высокой химической стойкостью в сочетании с хорошей эластичностью, находят широкое применение для защиты консервной тары и аэрозольных баллонов, предназначенных для продуктов бытовой химии (см. гл. 5). Кроме этого, этерифицированные бутанолом фенолоформальдегидные олигомеры используются как исходные продукты для получения фенолоформальдегидных олигомеров, модифицированных маслами (маслосодержащие олигомеры).

3.1.5.2. Продукты взаимодействия фенолоформальдегидных олигомеров с канифолью (фенольно-канифольные аддукты)

При взаимодействии фенолоформальдегидных олигомеров с канифолью получают высокоплавкие твердые продукты (темпл. 100—135 °С), известные под названием *искусственные колпалы*, которые используются в основном как добавки к различным пленкообразующим (маслам, алкидам, нитрату целлюлозы) для повышения твердости покрытий.

При нагревании (сплавлении) резолов с канифолью (температура 180 °С) метилольные группы резолов превращаются в хинонметидные, которые и взаимодействуют с канифолью по одной из ее двойных связей с образованием шестичленных хромановых колец:





(3.43)

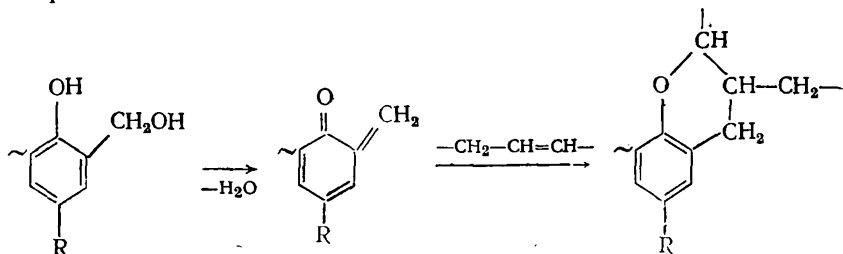
Канифолью обычно модифицируют маслорастворимые резо-лы. Сплавление резолов с канифолью проводят при большом избытке канифоли (до 80—90% от массы резола), что обуслов-ливает высокое кислотное число полученных продуктов. Для снижения кислотного числа карбоксильные группы смоляных кислот канифоли можно этерифицировать многоатомными спир-тами (например, глицерином или пентаэритритом) при 200—205 °С. Этерифицированные спиртами продукты имеют высо-кую температуру плавления (150—180 °С) и отличаются повы-шенными водо- и щелочестойкостью.

Иногда для сплавления с канифолью используют и новолач-ные олигомеры. Однако из-за отсутствия в них метилольных групп происходит лишь диспергирование новолачного олигоме-ра в канифоль, а не химическое взаимодействие.

3.1.5.3. Фенолоформальдегидные олигомеры, модифицированные маслами

Для модификации маслами используются маслорастворимые фенолоформальдегидные олигомеры как немодифицированные (на основе *n*-*трет*-бутилфеноле), так и модифицированные (этерифицированные спиртами и продукты взаимодействия с канифолью).

Совмещение с маслами олигомеров резольного типа на основе *n*-*трет*-бутилфенола и этерифицированных спиртами резо-лов не является простым физическим процессом взаимного-растворения, а представляет собой химическое взаимодействие-обоих компонентов, протекающее с участием метилольных групп резола и двойных связей масла. Как и в случае канифо-ли, эта реакция протекает при 170—180 °С через стадию обра-зования хинонметидных структур с превращением последних в хромановые кольца:



(3.44)

Следует иметь в виду, что в маслах в реакцию вступают лишь активированные сопряжением двойные связи.

Эти процессы протекают, как в условиях получения лакокрасочных материалов (высокотемпературное совмещение компонентов), так и при формировании покрытий на подложке в условиях высокотемпературного отверждения. Например, совмещение с маслами бутанолизированных фенолоформальдегидных олигомеров, содержащих обычно значительное количество бутанола, проводят при температуре 105—110°C (дальнейшее повышение температуры лимитируется температурой кипения бутанола). Химическое взаимодействие этих олигомеров с маслами происходит при горячем отверждении покрытий (170—180°C), рекомендуемом для этих материалов. При холодном отверждении, когда протекает лишь окислительная полимеризация, такие покрытия не обладают достаточной твердостью.

Олигомеры на основе *n*-трет-бутилфенола для совмещения с маслами используются в твердом виде (без растворителя), поэтому процесс в этом случае проводится при температурах, достаточных для химического взаимодействия (180°C), и высококачественные покрытия на основе таких материалов получают даже при низкотемпературном отверждении.

Продукты взаимодействия фенолоформальдегидных олигомеров с канифолью практически не имеют реакционноспособных метилольных групп, и поэтому процесс их совмещения с маслами имеет чисто физический характер (растворение). Для ускорения совмещения его проводят обычно при нагревании.

На основе модифицированных маслами фенолоформальдегидных олигомеров получают различные лакокрасочные материалы как горячего, так и холодного отверждения, обладающие высокой эластичностью, хорошими бензо-, масло- и кислотостойкостью, а также высокими электроизоляционными характеристиками. Адгезия их значительно выше, чем у спирторастворимых резолов.

3.1.5.4. Технологические процессы производства модифицированных фенолоформальдегидных олигомеров

Способ ведения технологического процесса производства бутанолизированных резольных фенолоформальдегидных олигомеров определяется назначением олигомера.

Если олигомер предназначен для приготовления эпоксидно-фенольных композиций, то основными стадиями его получения являются:

1) синтез низкомолекулярного резола (метиллфенолов) при основном катализе;

- 2) бутанолизация низкомолекулярного резольного олигомера и его дальнейшая поликонденсация в кислой среде;
- 3) отделение водного слоя (маточника) и обезвоживание бутанольного раствора олигомера;
- 4) отгонка избыточного бутанола до получения продукта с заданным содержанием основного вещества.

Процесс осуществляют следующим образом. Фенол (или смесь фенолов) смешивают при 35 °С с формалином, добавляют катализатор (NaOH) до pH водной вытяжки 9,0—9,5 и проводят конденсацию при температуре от 60 до 80 °С до получения олигомера с определенной вязкостью. К полученному продукту добавляют бутанол, охлаждают смесь до 40 °С и подкисляют ее серной кислотой до pH водной вытяжки 4—2; при этом реакционная масса расслаивается на два слоя. Водный слой (маточник) отделяют, а оставшийся раствор этерифицированного олигомера в бутаноле промывают водой. Отмытый раствор олигомера обезвоживают в вакууме при 90 °С (с отгонкой водно-бутанольной смеси), периодически добавляя новые порции бутанола. По окончании сушки избыток бутанола отгоняют до получения продукта с содержанием основного вещества 65—70%.

В том случае, когда бутанолизированный фенолоформальдегидный олигомер предназначен для совмещения с маслами или маслосодержащими олигомерами, он как конечный продукт технологического процесса обычно не выпускается. Вначале проводят синтез низкомолекулярного резола (метиллолфе-

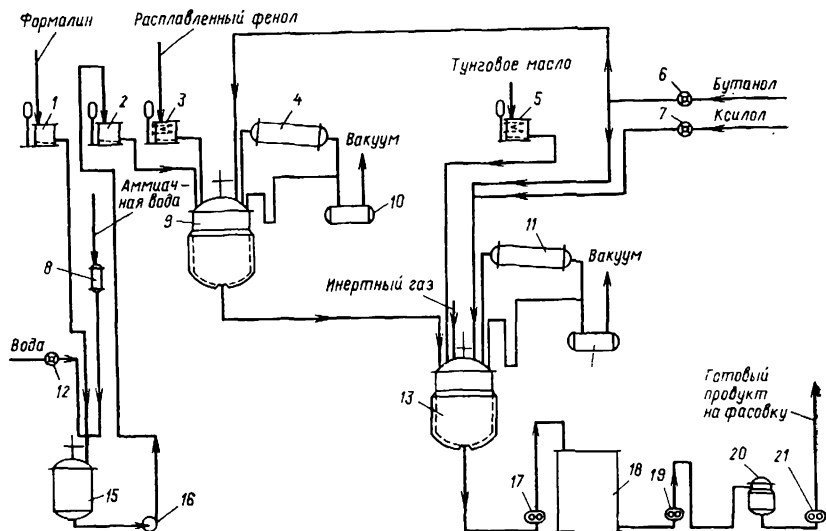


Рис. 3.10. Технологическая схема производства бутанолизированного фенолоформальдегидного олигомера, модифицированного маслом:

1—3, 5 — весовые мерники; 4, 11 — конденсаторы; 6, 7, 12 — жидкостные счетчики; 8 — объемный мерник; 9, 13 — реакторы; 10, 14 — приемники; 15 — аппарат для приготовления смеси формалина и аммиака; 16 — центробежный насос; 17, 19, 21 — шестеренчатые насосы; 18 — промежуточная емкость; 20 — тарельчатый фильтр

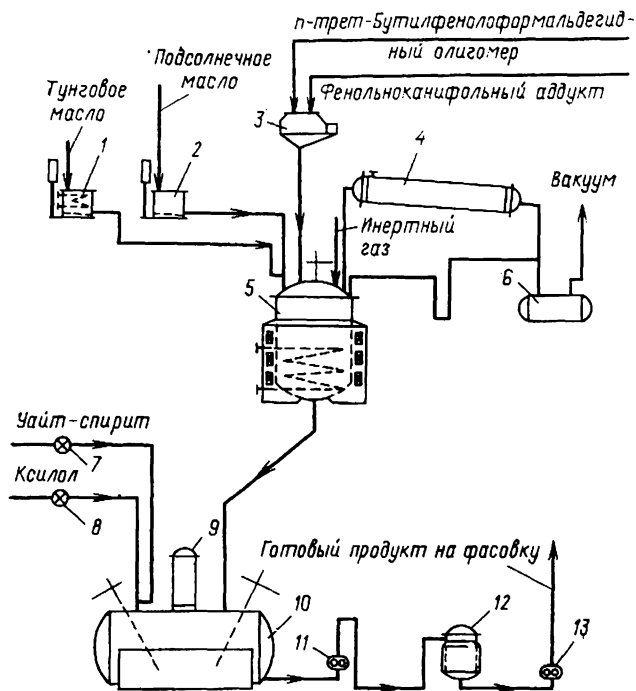


Рис. 3.11. Технологическая схема производства модифицированного маслами фенолформальдегидного олигомера из фенольноканифольного аддукта и *n*-трет-бутилфенолформальдегидного олигомера:

1, 2 — весовые мерники; 3 — автоматические порционные весы; 4, 9 — конденсаторы; 5 — реактор; 6 — приемник; 7, 8 — жидкостные счетчики; 10 — горизонтальный смеситель, 11, 13 — шестеренчатые насосы; 12 — тарельчатый фильтр

нолов) в щелочной среде при 20—60 °С. Операцию бутанолиза-ции ($pH > 7$) и дальнейшую конденсацию проводят одновре-менно с модификацией маслами при 105—110 °С. Технологичес-кая схема такого процесса приведена на рис. 3.10.

Синтез низкомолекулярного резола проводят в реакторе 9, в который подается смесь формалина и аммиачной воды из аппарата 15 и расплавлен-ный фенол из обогреваемого весового мерника 3. Продукт растворяют в бу-таноле и передают в реактор 13, где проводят одновременно бутанолизацию метилольных производных, дальнейшую поликонденсацию и модификацию маслом. Образующуюся воду отгоняют в виде водно-бутанольного дистилля-та в приемник 14; при этом периодически проводят подпитку реакционной массы бутанолом. В том же аппарате 13 полученный модифицированный оли-гомер растворяют в ксилоле и раствор олигомера очищают фильтрацией на тарельчатом фильтре 20.

Технологический процесс производства модифицированного тунговым и подсолнечным маслами фенолформальдегидных олигомеров с использованием маслорастворимого олигомера на

основе *n*-трет-бутилфенола и фенольноканифольного аддукта проводится по схеме, представленной на рис. 3.11.

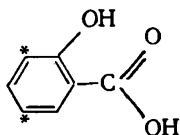
В реакторе с индукционным обогревом 5 растворяют в масле предварительно полученные исходные фенолоформальдегидные олигомеры и затем проводят процесс модификации при температуре порядка 180 °С. Образующуюся при реакции воду отгоняют в приемник 6. Полученный модифицированный маслом олигомер растворяют в ксилоле в смесителе 10 и очищают фильтрацией на тарельчатом фильтре 12.

3.1.6. Водорастворимые и водоразбавляемые фенолоформальдегидные олигомеры

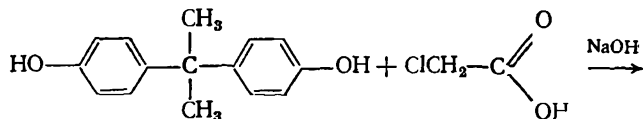
Различают водорастворимые и водоразбавляемые фенолоформальдегидные олигомеры.

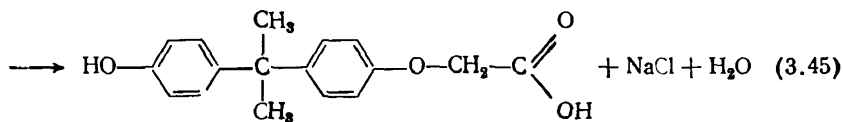
К первому типу относятся низкомолекулярные резолю с высоким содержанием метилольных групп на основе фенола, крезолов или ксиленолов. Практически эти продукты представляют собой смесь одно- и двухъядерных метилолфенолов, выпускаемых в виде растворов в смеси воды с низшими спиртами. Растворимость в воде этих продуктов обусловлена их низкой молекулярной массой и высоким содержанием гидрофильных метилольных групп. Недостатком этих олигомеров является их низкая стабильность при хранении. Так, при 25 °С их способность растворяться в воде сохраняется лишь в течение недели, что связано с протеканием дальнейших процессов поликонденсации.

Ко второму типу относятся карбоксилсодержащие фенолоформальдегидные олигомеры, способные разбавляться водой после их нейтрализации летучими азотистыми основаниями. Эти олигомеры более стабильны при хранении и получили большее распространение в лакокрасочной промышленности. Для получения таких олигомеров используют фенолы, содержащие карбоксильные группы, например салициловую (о-гидроксibenзойную) кислоту:



Карбоксилсодержащий фенол можно также получить взаимодействием монохлоруксусной кислоты с дигидроксидифенилпропаном в щелочной среде:

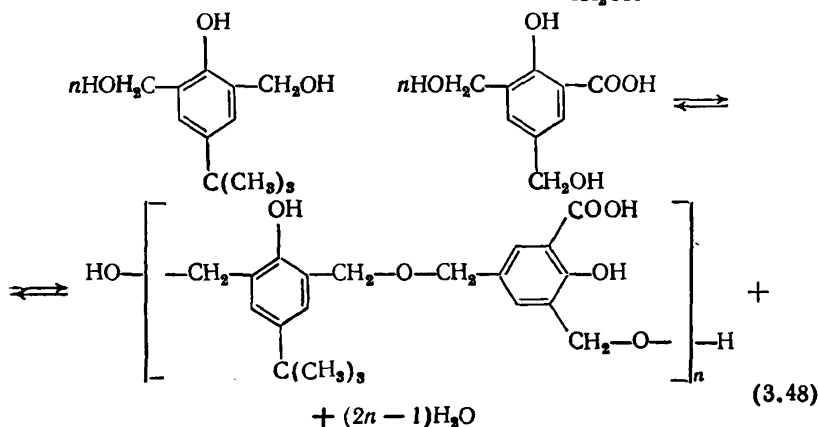
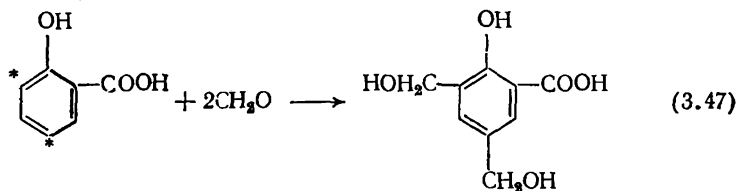
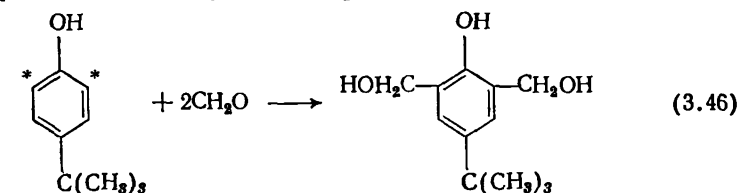




Эти фенолы бифункциональны по отношению к формальдегиду (карбоксиметоксильная группа не активирует *орто*-положений ядра, в котором она находится).

Рассмотрим технологический процесс получения олигомеров на основе салициловой кислоты.

Для синтеза олигомера используют смесь двух фенолов: *n*-трет-бутилфенол и салициловую кислоту в эквимольных соотношениях. Процесс ведут в избытке формальдегида (2:1) в отсутствие специально добавленного катализатора, поскольку функцию катализатора может выполнять сама салициловая кислота. Использование бифункциональных фенолов приводит к образованию линейных олигомеров с регулярно чередующимися карбоксильными боковыми группами. Схему процесса можно представить следующим образом:



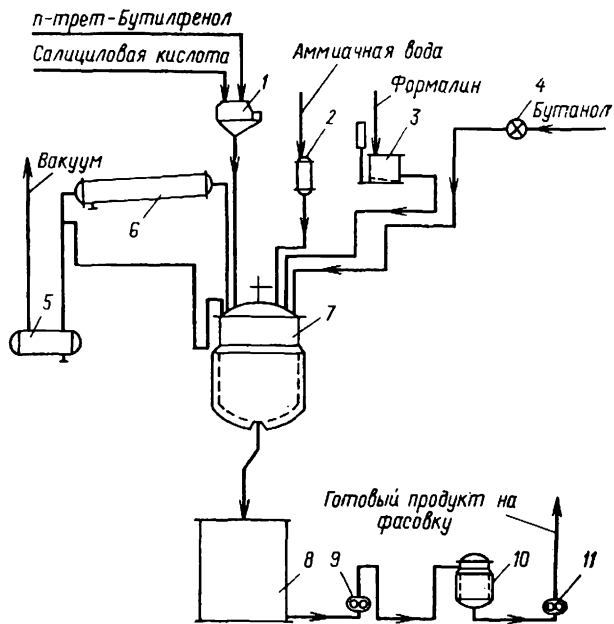


Рис. 3.12. Технологическая схема производства водоразбавляемого фенолоформальдегидного олигомера:

1 — автоматические порционные весы; 2 — объемный мерник; 3 — весовой мерник; 4 — жидкостной счетчик; 5 — приемник; 6 — конденсатор; 7 — реактор; 8 — промежуточная емкость; 9, 11 — шестеренчатые насосы; 10 — тарельчатый фильтр

Схема технологического процесса приведена на рис. 3.12.

В реактор 7 загружают все исходные компоненты и проводят процесс конденсации при 90 °С. В этом же аппарате по окончании синтеза проводят осушивание олигомера под вакуумом, отгоняя воду в приемник 5, а затем — термообработку олигомера для повышения степени поликонденсации при температуре 105—110 °С. Полученный олигомер с температурой размягчения 75 °С растворяют в бутаноле и нейтрализуют водным раствором аммиака до рН 7—7,5. Раствор очищают фильтрацией. Разбавление раствора до требуемой вязкости осуществляется потребителем.

Водоразбавляемые фенолоформальдегидные олигомеры обычно используются в сочетании с водоразбавляемыми олигомерами других типов (алкиды, малеинизированные масла), поскольку при их самостоятельном применении образуются хрупкие покрытия.

Содержание фенолоформальдегидного олигомера в этих композициях составляет до 20% (в случае алкидов) и 40% (в случае малеинизированных масел). При отверждении таких материалов протекают процессы гомоконденсации метилольных групп с образованием дибензилэфирных и метиленовых связей, конденсации метилольных групп с гидроксильными груп-

пами алкидного олигомера, а также взаимодействие метилольных групп с сопряженными двойными связями кислотных остатков масел с образованием хромановых колец. Все эти процессы протекают при повышенных температурах и приводят к образованию окрашенных покрытий. В ряде случаев в присутствии сиккативов температура отверждения таких композиций может быть понижена до 140 °С.

На основе упомянутых выше композиций готовят водоразбавляемые эмали и грунтовки темных тонов.

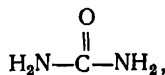
3.2. КАРБАМИДО- И МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

Карбамидо- и меламинаформальдегидные олигомеры — продукты конденсации соответственно карбамида и меламина с формальдегидом, широко применяемые в лакокрасочной промышленности, как составная часть многих лакокрасочных материалов.

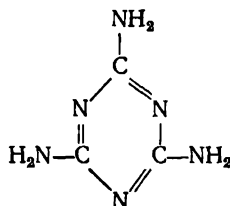
3.2.1. Исходное сырье и основные виды олигомеров

Основным исходным сырьем для получения карбамидо- и меламинаформальдегидных олигомеров являются:

карбамид



меламин



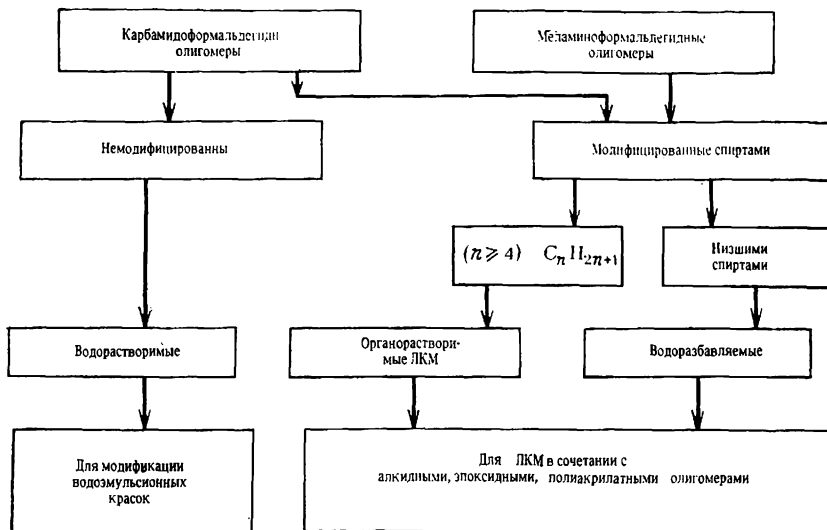
и формальдегид, причем последний применяется в виде формалина, а иногда — в виде параформа.

Существуют карбамидо- и меламинаформальдегидные олигомеры двух видов: немодифицированные олигомеры и олигомеры, модифицированные спиртами. Наибольшее применение в лакокрасочной промышленности находят модифицированные олигомеры.

В зависимости от растворимости карбамидо- и меламинаформальдегидных олигомеров их делят на следующие группы: водорастворимые, органорастворимые и водоразбавляемые. К водорастворимым относятся, как правило, немодифицированные олигомеры. Модифицированные олигомеры могут быть ор-

ганорастворимыми или водоразбавляемыми в зависимости от характера спирта-модификатора.

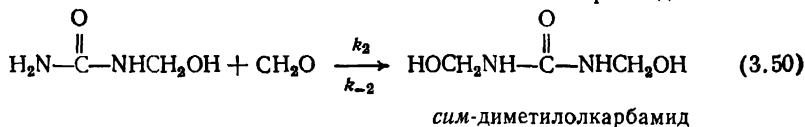
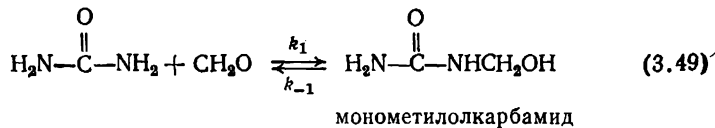
Классификация карбамидо- и меламиноформальдегидных олигомеров может быть представлена следующей схемой:

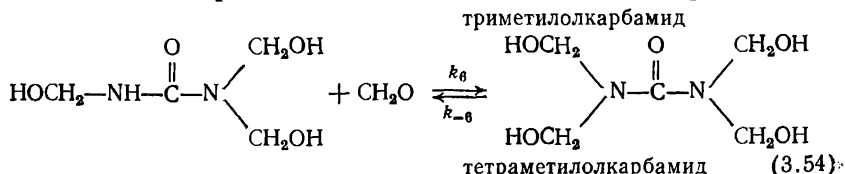
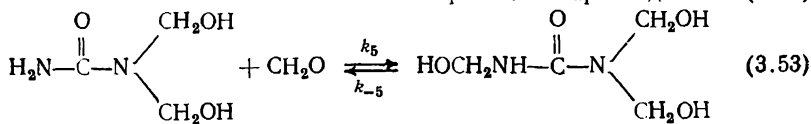
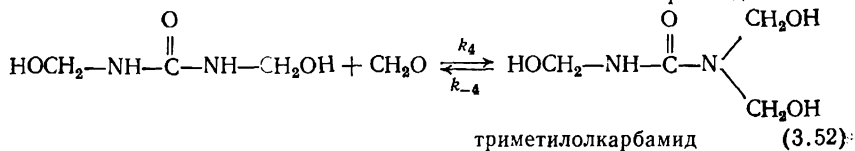
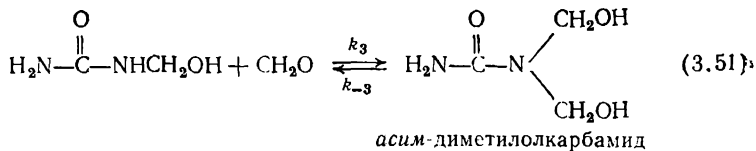


3.2.2. Основные закономерности синтеза карбамидоформальдегидных олигомеров

Поликонденсация карбамида с формальдегидом проходит в несколько стадий: присоединение формальдегида к карбамиду (гидроксиметилирование), приводящее к образованию метилольных производных карбамида, и их поликонденсация. Карбамид $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ имеет два реакционных центра типа NH_2 и теоретически может присоединить до четырех молекул формальдегида.

При проведении реакции в нейтральной или щелочной среде ($\text{pH} \geq 7$) первоначальными продуктами взаимодействия карбамида с формальдегидом являются метилольные производные:





Данные о величинах констант равновесия отдельных реакций, найденных при температуре 40 °С (рН 7), приведены ниже:

Реакция образования	Константа равновесия, K, л/моль
монометилолкарбамида	$K_1 = 1 \cdot 10^3$
<i>сим</i> -диметилолкарбамида	$K_2 = 2,5 \cdot 10^2$
<i>асим</i> -диметилолкарбамида	$K_3 = 0,2 \cdot 10^2$
триметилолкарбамида:	
из <i>сим</i> -диметилолкарбамида	$K_4 = 0,2 \cdot 10^2$
из <i>асим</i> -диметилолкарбамида	$K_5 = 2 \cdot 10^2$
тетраметилолкарбамида	$K_6 \ll K_4$

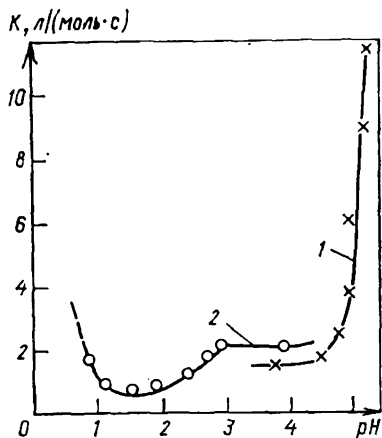
Как видно из приведенных данных, все эти реакции (кроме образования монометилолкарбамида) являются практически обратимыми. Из-за низкой величины константы равновесия K_6 вероятность образования тетраметилолкарбамида невелика.

При соотношении формальдегид:карбамид = 2,5 1 (рН 8,5) основными продуктами реакции являются *сим*-диметилол- и триметилолкарбамид (рис. 3.13). Тетраметилолкарбамид, как и следовало ожидать, не образуется. При увеличении соотношения формальдегид:карбамид лишь возрастает относительная доля триметилолкарбамида по сравнению с *сим*-диметилолкарбамидом, однако тетраметилолкарбамид не образуется (рис. 3.14). Во всех случаях доля *асим*-диметилолкарбамида невысока.

Из данных по составу продуктов очевидно, что при введе-

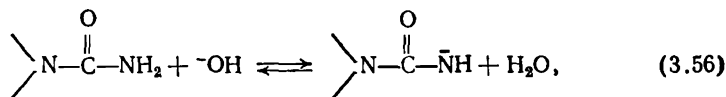
Рис. 3.15. Зависимость константы скорости реакции гидроксиметилирования карбамида K от pH при различных температурах:

1 — 35 °C; 2 — 40 °C ($K = k \cdot 10^4$)

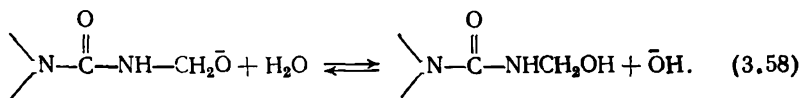
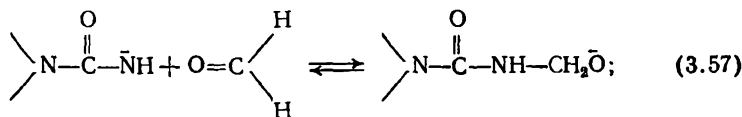


Если бы значения констант равновесия определялись в основном возможностью образования водородных связей, константы K_4 и K_5 были бы близки; в действительности же они различаются на порядок. По-видимому, реакционная способность определяется в основном электронной плотностью на атоме азота.

Поскольку карбамид является слабым основанием, некаталитическая реакция гидроксиметилирования протекает с невысокой скоростью: при pH 7 и 30 °C k_1 составляет $0,56 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с). При катализе основаниями реакция заметно ускоряется (рис. 3.15). Особенно эффективен основной катализ при $pH > 8$. Основной катализ сводится к активированию нуклеофильного агента (карбамида) за счет отрыва протона от атома азота с образованием соответствующего аниона:

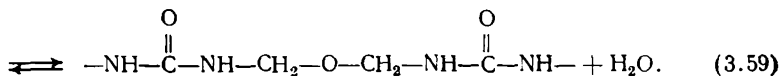


который затем легко реагирует с формальдегидом:



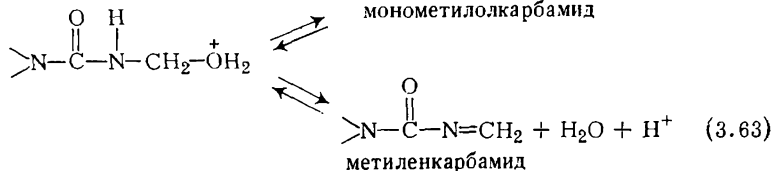
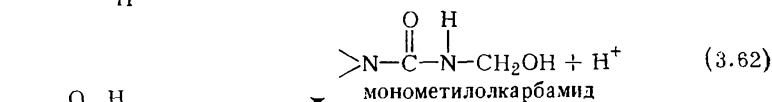
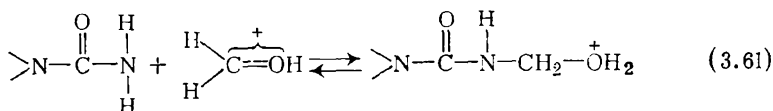
Метилольные производные карбамида при $pH \geq 7$ относительно стойки вплоть до температуры порядка 60 °C. При более высокой температуре они конденсируются с образованием диметиленэфирной связи:





Эта реакция не подвержена основному катализу.

Принципиально возможен и кислотный катализ реакции карбамида с формальдегидом (см. рис. 3.15), при котором карбамид реагирует с протонированной молекулой формальдегида. При этом могут образоваться не только метилольные, производные карбамида, но и метиленкарбамид:



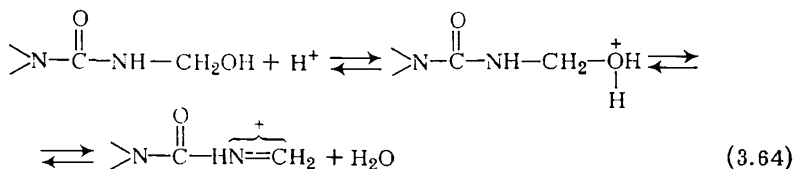
Метиленкарбамид — побочный продукт, не участвующий в образовании олигомера. Содержание его в составе продуктов реакции определяется величиной рН и типом растворителя. В безводных средах и при низких величинах рН метиленкарбамид является основным продуктом реакции. При проведении реакции в водной среде и более высоких значениях рН (рН ≈ 4) доля метиленкарбамида снижается, но все же остается довольно высокой.

В водной среде возможен гидролиз метиленкарбамида [реакция (3.63) обратима], однако доля его незначительна из-за плохой растворимости метиленкарбамида в воде.

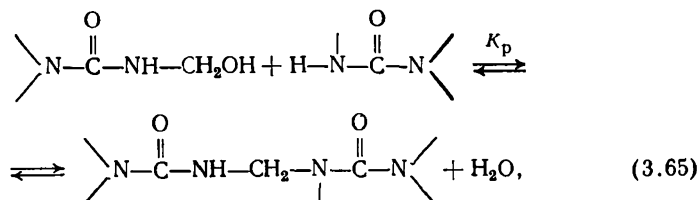
В то же время образующиеся метилольные производные в кислой среде легко конденсируются. Поликонденсация метилольных производных подвержена кислотному катализу и скорость ее резко возрастает при снижении рН с 7 до 2 (рис. 3.16).

Сущность кислотного катализа сводится к протонированию метилольной группы и образованию катиона с делокализован-

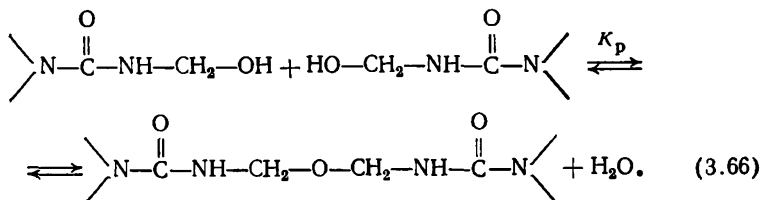
ным положительным зарядом, способного легко реагировать с amino-, имино- и метилольными группами:



Реакция с amino- и иминогруппами карбамида приводит к образованию продуктов с метиленовыми мостиками:



а при реакции с метилольными группами — к образованию продуктов с диметиленэфирными мостиками:



При $pH < 4$ преобладает реакция (3.65), приводящая к образованию метиленовых связей, а при $4 < pH < 7$ образуются как метиленовые, так и диметиленэфирные связи [реакция (3.65) и (3.66)]. Эти реакции являются основными при образовании олигомера.

Рассмотренные закономерности реакции карбамида с формальдегидом положены в основу технологии процессов получения карбамидоформальдегидных олигомеров. Как правило, синтез олигомеров проводят в две стадии. Вначале на первой стадии получают метилольные производные карбамида. Исходные вещества — формальдегид и карбамид — берут в мольном соотношении 2,5 : 1, при котором карбамид полностью вступает в реакцию, а основным продуктом гидроксиметилирования является диметилкарбамид с примесями моно- и триметилкарбамида (см. рис. 3.13, 3.14). Формальдегид обычно используют в виде водного раствора — формалина. Реакцию проводят в нейтральной или слабощелочной среде. При проведе-

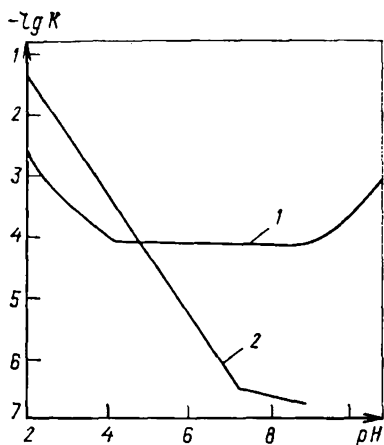
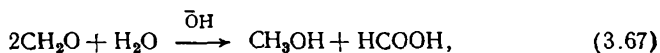


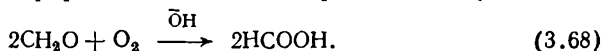
Рис. 3.16. Зависимость констант скорости реакции K образования монометилолкарбамида (1) и его конденсации с карбамидом (2) от pH при $35^\circ C$

нии процесса величина pH может сильно изменяться, поэтому необходимо тщательно контролировать этот показатель.

При введении в реакционную массу карбамида, являющегося слабым основанием, pH несколько повышается. Затем по мере вступления карбамида в реакцию происходит постепенное снижение pH . Кроме того, pH может снижаться за счет побочных реакций с участием формальдегида (особенно при $pH > 7$). Это, в первую очередь, реакция Канинциаро:



а также окисление формальдегида кислородом воздуха:



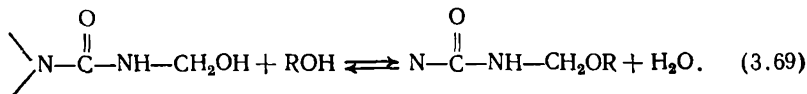
В средах, близких к нейтральным, доля этих реакций сводится к минимуму. Поэтому обычно pH поддерживают на уровне 7—7,5 добавлением аммиака или триэтанолamina. Гидроксиметилирование карбамида проводят при температуре до $60^\circ C$, при которой скорость конденсации метилольных производных сравнительно невысока. Реакцию ведут практически до полного израсходования карбамида. Проведение этой стадии в кислой среде нецелесообразно, поскольку при кислотном катализе реакция осложняется образованием метилкарбамида [см. реакцию (3.63)].

Вторую стадию процесса — конденсацию метилольных производных — проводят при кислотном катализе, эффективном для этой реакции. Поскольку при низких значениях pH конденсация протекает слишком быстро даже при комнатной температуре и трудно поддается контролю, чаще всего ее проводят при pH 4,5—6 и умеренных температурах ($70—90^\circ C$). Подкисление реакционной массы, учитывая относительно высокую величину pH , проводят слабыми карбоновыми кислотами — щавелевой, муравьиной и др.

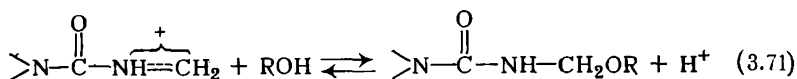
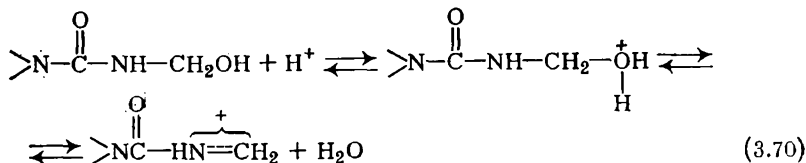
Равновесный характер реакций конденсации метилольных производных обуславливает необходимость достаточно полного удаления воды из реакционной системы отгонкой, причем эту

операцию безусловно нельзя считать лишь осушкой олигомера, поскольку при ее проведении происходит дальнейшее углубление процесса поликонденсации олигомера за счет сдвига равновесия реакций (3.65) и (3.66) в правую сторону.

При получении модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров наряду с разобранными выше реакциями большое значение имеет и реакция этерификации метилольных производных:



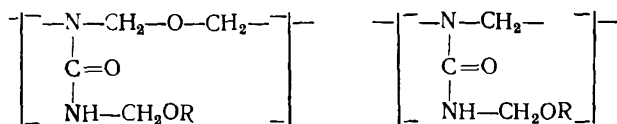
Эта реакция протекает как в кислой, так и в сильно щелочной средах, причем на практике ее проводят преимущественно в кислой среде. Механизм реакции можно представить следующим образом:



При синтезе модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров на первой стадии получают метилольные производные в нейтральной или слабощелочной среде. Полученные метилольные производные этерифицируют спиртами при $\text{pH} < 7$. Предпочтителен режим $\text{pH} 4,5\text{--}5,5$ и температура 90°C . Для подкисления реакционной массы используют муравьиную, щавелевую кислоты или фталевый ангидрид. Спирты берут в избытке, обеспечивающем необходимую степень этерификации олигомера. Сразу после подкисления происходит быстрая этерификация метилольных групп вплоть до приближения к состоянию равновесия [см. реакцию (3.70) и (3.71)]. В дальнейшем преобладает реакция поликонденсации, которую обычно проводят с одновременной отгонкой воды. Скорость обезвоживания оказывает большое влияние на соотношение скоростей этерификации и поликонденсации, а следовательно, и на свойства олигомера.

В реакции поликонденсации принимают участие метилольные группы. Этерифицированные группы менее реакционноспособны и в процессах поликонденсации обычно не принимают участия.

Карбамидоформальдегидные олигомеры представляют собой в основном линейные олигомерные продукты, состоящие из звеньев вида



В них содержится также небольшое количество разветвленных фрагментов — производных триметилольных производных карбамида.

Карбамидоформальдегидные олигомеры являются терморективными и способны к дальнейшей самоконденсации, приводящей к образованию трехмерной структуры (особенно при $\text{pH} < 7$).

Немодифицированные карбамидоформальдегидные олигомеры растворяются в воде, что обусловлено наличием в них гидрофильных метилольных групп и в значительной мере — невысокой молекулярной массой этих олигомеров. Свойства модифицированных олигомеров определяются главным образом природой спирта-модификатора. При использовании в качестве модификатора метанола, этанола и этилцеллозольва получают олигомеры, хорошо растворимые в воде и спиртах, но не растворимые в углеводородах. При увеличении длины алкильного радикала спирта-модификатора растворимость олигомеров в воде ухудшается, но улучшается растворимость в углеводородах. Так, олигомеры, модифицированные *n*-бутанолом, хорошо растворяются в углеводородах, но не смешиваются с водой. Спирты с большей длиной алкильного радикала для модификации карбамидоформальдегидных олигомеров обычно не используются, поскольку этерификация этими спиртами затруднена из-за их плохой растворимости в реакционной смеси.

Различие в растворимости отдельных видов карбамидоформальдегидных олигомеров дает возможность использовать их для получения как органо-, так и водорастворимых (водоразбавляемых) лакокрасочных материалов.

В лакокрасочной промышленности наибольшее применение находят органорастворимые олигомеры, модифицированные *n*-бутанолом.

3.2.3. Основные закономерности синтеза меламиноформальдегидных олигомеров

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

Гидроксиметилирование меламина происходит по амино-группам. Присутствие трех реакционных центров типа NH_2 в молекуле меламина дает возможность присоединять к нему до шести молекул формальдегида с образованием гексаметилол-меламина:

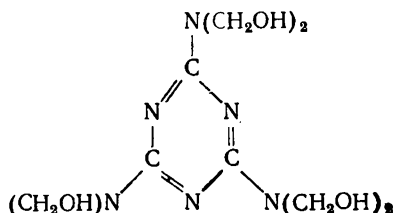


Схема последовательно-параллельных реакций гидроксиметилирования меламина, включающая образование продуктов с различной степенью замещения, приведена на рис. 3.17. Это равновесные реакции и протекают они с небольшим экзотермическим эффектом ($-\Delta H = 13$ кДж/моль формальдегида).

Ниже приведены константы равновесия реакций гидроксиметилирования меламина M ($t = 48^\circ\text{C}$; $\text{pH} 9$):

$K_{M,1}$ 26,5	$K_{2,3}$ 4,4	$K_{3,4}$ 2,9	$K_{4,5}$ 1,3
$K_{1,2}$ 12,0	$K_{2,3'}$ 1,8	$K_{3',4'}$ 0,47	$K_{4',5}$ 21,0
$K_{1,2'}$ 0,85	$K_{2',3'}$ 24,5	$K_{3',4}$ 7,2	$K_{5,6}$ 0,6

Уменьшение констант равновесия в ряду $K_{M,1}$; $K_{1,2}$; $K_{2,3}$; $K_{3,4}$; $K_{4,5}$; $K_{5,6}$ (соответственно 26,5; 12,0; 4,4; 2,9; 1,3 и 0,6) свидетельствует о затруднении гидроксиметилирования с увеличением степени замещения.

Константы скорости прямых реакций гидроксиметилирования 10^3 л/(моль·ч) при 48°C и $\text{pH}-9$ приведены ниже:

$k_{M,1}$ 14,6	$k_{2,3}$ 5,83	$k_{4,5}$ 3,83
$k_{1,2}$ 18,4	$k_{2,3'}$ 8,34	$k_{(3+3'),4}$ 4,0
$k_{1,2'}$ 9,7	$k_{2,(3+3')}$ 15,7	$k_{5,6}$ 1,65

Как видно из приведенных данных, константы скорости первого ($k_{M,1}$) и второго ($k_{1,2}$) присоединения выше, чем константы скорости последующих присоединений. Особенно мала константа скорости образования гексаметилолмеламина ($k_{5,6}$). В то же время различия в величинах констант равновесия и скоростей отдельных реакций не настолько значительны, чтобы исключить конкурентную способность какого-либо вида взаимодействия. Поэтому в результате гидроксиметилирования обычно образуется смесь продуктов с различным числом метиловых групп в молекуле. Состав смеси в значительной степени зависит от исходного соотношения формальдегида и меламина в реакционной системе (табл. 3.3). Изменение сос-

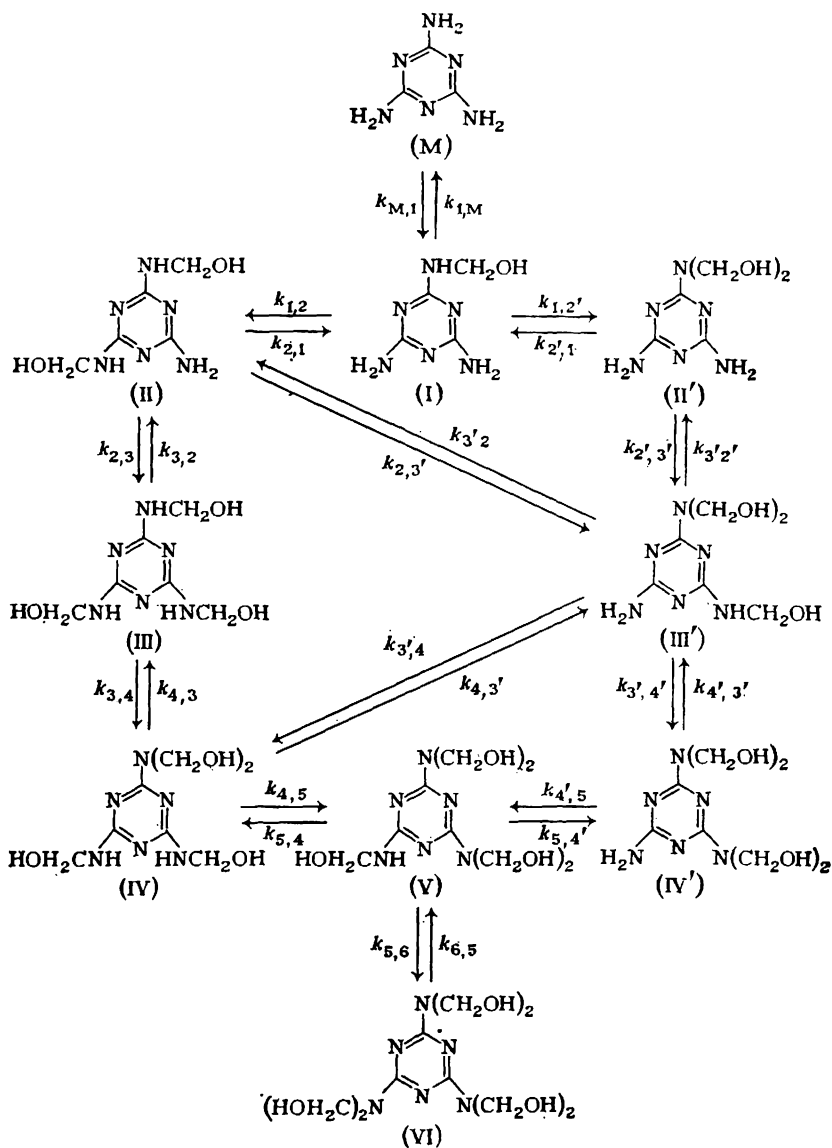
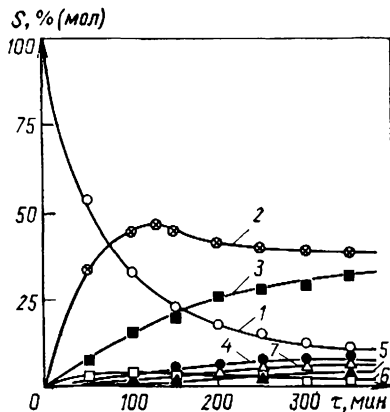


Рис. 3.17. Схема последовательно-параллельных реакций гидроксиметилирования меламин. Объяснение см. в тексте

Рис. 3.18. Изменение состава продуктов реакции меламина с формальдегидом (соотношение 5:1) во времени при рН 9 (S — степень превращения); обозначения — по схеме на рис. 3.17:

1 — меламин (M); 2 — монометилолмеламин (I); 3 — N,N' -диметилолмеламин (II); 4 — N,N',N'' -триметилолмеламин (III); 5 — N,N,N',N'' -тетраметилолмеламин (IV); 6 — N,N,N' -триметилолмеламин (III')



тава продуктов в ходе процесса гидроксиметилирования можно проследить по рис. 3.18 и 3.19.

Как видно из приведенных данных, при соотношении формальдегид меламина, равном 1, в реакционной массе остается значительное количество непрореагировавшего меламина ($\approx 60\%$). При соотношении, равном 3, основными продуктами являются моно- и диметилольные производные меламина. При увеличении указанного соотношения до 5—7 в составе продуктов наряду с моно- и диметилольными производными содержится значительное количество три- и тетраметилольных производных. Гексаметилолмеламин обнаруживается в составе продуктов лишь при соотношении формальдегид меламина >10 , но доля его остается невысокой; даже при увеличении этого соотношения до 30 образуется лишь около 12% гексаметилолмеламина.

Таблица 3.3. Состав продуктов гидроксиметилирования меламина при различных исходных соотношениях формальдегид : меламина (рН 9, $t=40^\circ\text{C}$, $\tau=24$ ч)

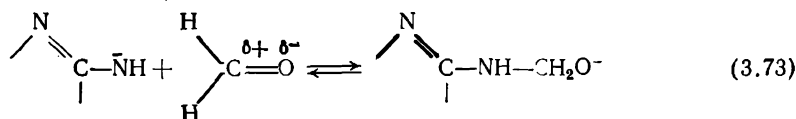
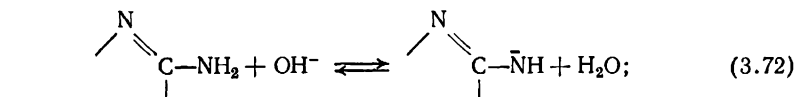
Продукт*	Доля продукта, % (мол.)						
	1	3	5	7	10	15	30
M	61,4	23,6	8,9	—	—	—	—
I	31,0	36,0	27,5	25,3	12,3	5,2	—
II'	—	1,7	3,1	—	—	—	—
II	7,7	28,2	33,0	31,6	25,7	15,6	4,2
III'	—	3,4	6,5	9,8	10,6	10,4	5,4
III	—	7,2	15,6	21,8	25,9	24,6	16,3
IV'	—	—	—	—	1,3	1,5	1,9
IV	—	—	5,5	9,6	18,4	26,1	30,0
V	—	—	—	1,8	5,8	13,1	30,2
VI	—	—	—	—	—	3,6	11,9

* Обозначения прдуктов — см. рис. 3.17.

Причиной значительного содержания в составе продуктов производных с невысокой степенью замещения являются низкие значения констант равновесия реакций гидроксиметилирования. Поэтому для того, чтобы получить продукты с достаточно большим числом метилольных групп в молекуле при отсутствии непрореагировавшего меламина, необходим значительный избыток формальдегида. Как видно из данных табл. 3.4, меламина полностью вступает в реакцию лишь при соотношении формальдегид меламина ≥ 7 .

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

Основной катализ сводится к повышению нуклеофильности меламина за счет отрыва протона от одной из NH_2 -групп:



Трудность отрыва протона от такого сильного основания, каким является меламина, обуславливает эффективность основного катализа лишь при высоких значениях рН ($\geq 9,5$).

Специфика меламина как сильного одноосновного основания особенно заметно проявляется при кислотном катализе. В присутствии кислоты меламина практически полностью пре-

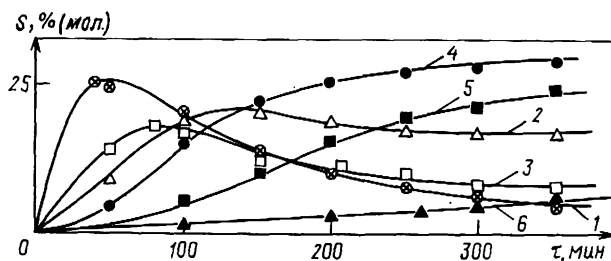
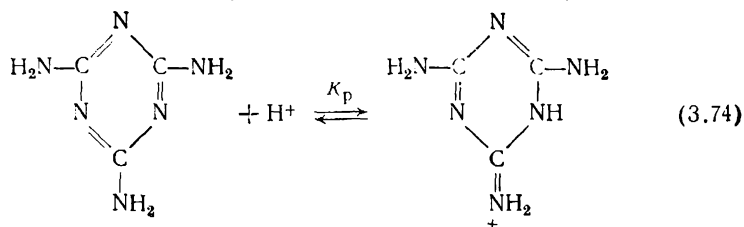


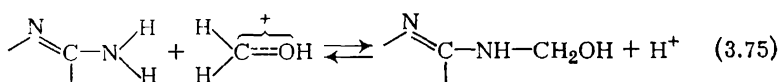
Рис. 3.19. Изменение состава продуктов реакции меламина с формальдегидом (соотношение 30 : 1) во времени при рН 9 (S — степень превращения); обозначения по схеме на рис. 3.17:

1 — N,N' -диметилломеламина (II); 2 — N,N',N'' -триметилломеламина (III); 3 — N,N,N',N'' -тетраметилломеламина (IV); 4 — N,N,N',N',N'' -пентаметилломеламина (V); 5 — N,N,N',N',N',N'' -гексаметилломеламина (VI)

вращается в одноосновную сопряженную кислоту:

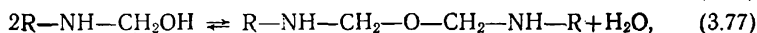
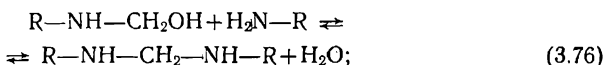


Константа равновесия этой реакции $\approx 10^5$. Поэтому добавление кислоты в количестве до 1 моля на 1 моль меламина ($\text{pH} \geq 2$) не только не приводит к увеличению скорости реакции, но даже, напротив, замедляет ее из-за низкой активности протонированной формы меламина (рис. 3.20). В силу изложенного кислотный катализ оказывается эффективным лишь при условии, что соотношение кислота меламина больше единицы ($\text{pH} < 2$). В этом случае возможно активирование формальдегида по механизму кислотного катализа:



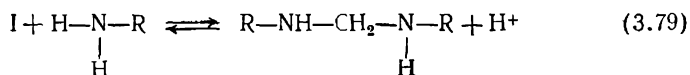
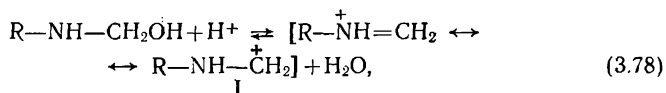
Поэтому скорость реакции гидроксиметилирования меламина при $\text{pH} < 2$ резко возрастает.

Поликонденсация метилольных производных меламина начинается сразу же после их образования. Эта реакция может сопровождаться образованием метиленовых ($-\text{CH}_2-$) и диметиленэфирных ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) мостиков:

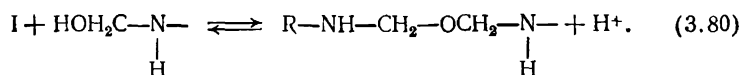


где R — остаток меламина.

Механизм этих реакций, в значительной мере подверженных кислотному катализу, может быть представлен следующим образом:



или



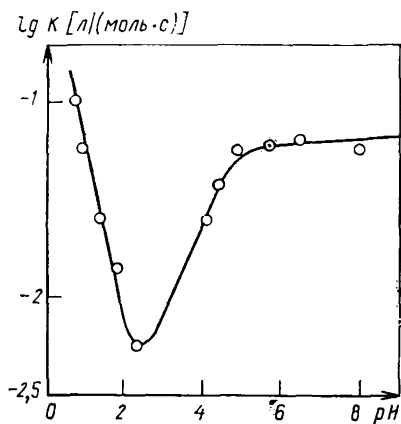
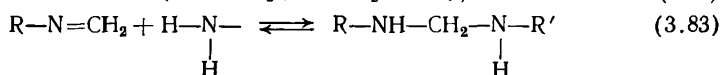
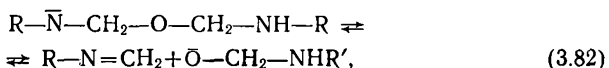
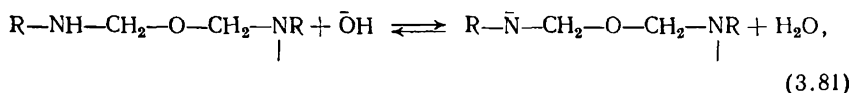


Рис. 3.20. Зависимость логарифма константы скорости реакции гидроксиметилирования K меламина от pH при катализе HCl . Концентрация формальдегида и меламина составляет $0,094$ моль/л; соотношение концентраций катализатора HCl и меламина при pH 2,2—1

Относительная доля реакций (3.76) и (3.77) определяется условиями проведения процесса (pH , исходное соотношение формальдегид меламина).

Следует отметить относительно малую устойчивость диметиленэфирных мостиков, которые сравнительно легко обратимо разрушаются [см. реакцию (3.77)], а также могут превращаться в метиленовые, например при $pH > 7$, по схеме:



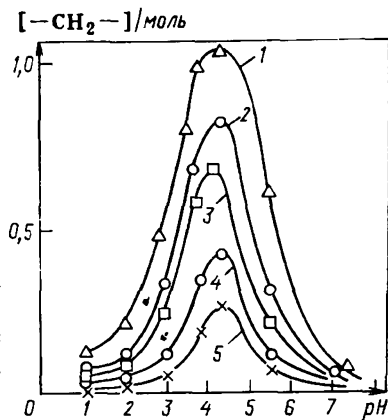
Наибольшая скорость образования метиленовых мостиков наблюдается при pH , близком к 4 (рис. 3.21).

Продукты конденсации меламина с формальдегидом представляют собой термореактивные продукты разветвленной структуры, содержащие функциональные CH_2OH - и NH -группы. Триазиновые циклы в этих олигомерах связаны между собой метиленовыми и, отчасти, диметиленэфирными мостиками.

Рассмотрим теперь основы технологии получения меламиноформальдегидных олигомеров с учетом разобранных выше закономерностей реакций, протекающих при их синтезе. Так же, как и в случае карбаминоформальдегидных олигомеров, процесс целесообразно проводить в две стадии. Гидроксиметилирование меламина проводят чаще всего с использованием водного раствора формальдегида при избытке последнего, достаточном для полного вступления меламина в реакцию и преимущественного образования ди- и триметиленовых производных с небольшой долей тетраметиленовых производных.

Рис. 3.21. Зависимость концентрации метиленовых мостиков $[-CH_2-]$ на 1 моль меламина C от рН при различной продолжительности конденсации диметилмеламина при 50 °С:

1 — 30 мин; 2 — 1 ч; 3 — 1,5 ч; 4 — 3 ч;
17 ч



Из изложенного выше очевидно, что соотношение исходных веществ формальдегид меламина должно быть не менее 7 (чаще всего используют соотношение, равное 8). Меламина плохо растворяется в воде и водном растворе формальдегида при низких температурах, что обуславливает необходимость повышения температуры на стадии гидроксиметилирования до 70—80 °С. При повышении температуры в свою очередь исключается необходимость использования катализатора, и эту стадию процесса проводят при рН около 8, не допуская его уменьшения ниже 7. Снижение величины рН происходит за счет тех же побочных реакций, протекающих с участием формальдегида, что и в случае карбамидоформальдегидных олигомеров. Такое снижение величины рН может привести к резкому уменьшению скорости процесса (см. рис. 3.20) за счет превращения меламина в неактивную форму сопряженной кислоты.

Поликонденсацию метилольных производных проводят при кислотном катализе и величинах рН, обеспечивающих достаточно высокую скорость процесса поликонденсации (рН 4,5—5,5). Равновесный характер реакций поликонденсации метилольных производных меламина обуславливает необходимость удаления воды в конце процесса для сдвига равновесия в правую сторону. Обычно воду удаляют отгонкой.

Процесс получения модифицированных спиртами меламиноформальдегидных олигомеров не имеет особых отличий от процесса получения аналогичных карбамидоформальдегидных олигомеров: вначале проводят гидроксиметилирование меламина (рН 8—8,5 и температура 80 °С), а затем — одновременно этерификацию метилольных производных и их поликонденсацию при рН 4,5—5,5 и 85—90 °С.

Как и в случае карбамидоформальдегидных олигомеров, для модификации меламиноформальдегидных используют различные спирты: метанол, этанол, этилцеллозольв и н-бутанол.

В структуру модифицированных меламиноформальдегидных олигомеров помимо функциональных $-CH_2OH$ - и NH -групп входят также этерифицированные метилольные группы CH_2OR .

Свойства олигомера могут варьироваться в широких пределах в зависимости от вида спирта-модификатора и его количества, введенного в состав олигомера.

3.2.4. Технология процессов получения карбамидо- и меламинаформальдегидных олигомеров

Как уже упоминалось, в промышленности выпускают три группы карбамидо- и меламинаформальдегидных олигомеров: органорастворимые, водорастворимые и водоразбавляемые.

Группу органорастворимых карбамидо- и меламинаформальдегидных олигомеров составляют практически исключительно модифицированные н-бутанолом (бутанолизированные) олигомеры. К водорастворимым относятся немодифицированные олигомеры. Олигомеры, модифицированные низшими спиртами (метанолом, этанолом) и этилцеллозольвом, составляют группу водоразбавляемых олигомеров.

Из этих трех групп олигомеров в лакокрасочной промышленности наибольшее применение находят органорастворимые и водоразбавляемые. Несмотря на то, что химические основы процессов получения и тех и других олигомеров одинаковы, в технологических процессах их производства имеются некоторые различия, поэтому их удобнее рассматривать в отдельности.

Производство органорастворимых бутанолизированных карбамидо- и меламинаформальдегидных олигомеров

Бутанолизированные карбамидо- и меламинаформальдегидные олигомеры обычно выпускаются в виде растворов в бутаноле, смесях бутанола с ксилолом или бутанола с сольвент-нафтой. Содержание основного вещества в них составляет от 40 до 80%. Выпускаются также смешанные карбамидомеламинаформальдегидные олигомеры.

Типовые рецептуры некоторых выпускаемых олигомеров приведены в табл. 3.4.

Принципиально возможна организация производства бутанолизированных карбамидо- и меламинаформальдегидных олигомеров по непрерывной и периодической схемам. Однако наибольшее распространение в промышленности находит периодический способ.

Аппаратурно-технологическая схема производства карбамидо- и меламинаформальдегидных олигомеров периодическим способом приведена на рис. 3.22.

В реакторе 8, снабженном паровой рубашкой, растворяют карбамид (меламин) в предварительно нейтрализованном аммиачной водой формалине

Таблица 3.4. Рецептуры (1—4) бутанолизированных карбамидо- и меламинаформальдегидных олигомеров*

Компонент		2	3	4
Карбамид (100% -ный)	1/17,33	1/18,99	—/—	—/—
Меламин (100% -ный)	—/—	—/—	1/14,42	1/17,95
Формальдегид (100% -ный)	2,77/24,00	2,61/24,76	6,96/23,92	5,07/21,66
Фталевый ангидрид	—/0,40	—/0,36	—/0,12	— 0,14
<i>n</i> -Толуолсульфонокислота	—/—	—/—	—/—	—/—
Аммиачная вода (25% -ная)	—/2,22	—/2,53	— 1,72	—/3,68
Бутанол	—/44,15	—/53,36	—/47,52	—/56,63
Изобутанол	—/11,90	—/—	—/12,30	—/—

* В числителе — моли, в знаменателе — % (масс.).

(рН 7—7,5). При использовании меламина температуру поддерживают в пределах 46—60 °С, поскольку при более низкой температуре меламина не растворяется. В процессе растворения карбамида (меламина) образуются соответствующие метилольные производные. Далее при 50—60 °С под вакуумом (85—180 кПа) в приемник 9 отгоняют примерно половину воды, введенной в реакционную массу с формалином. Вместе с водой удаляется и метанол (из формалина). Поэтому эту воду часто называют метанольной. Затем вакуум снимают и в реактор 8 при работающей мешалке загружают *n*-бутанол и фталевый ангидрид, доводя рН до 4,5—6. При 90 °С проводят бутанолизацию и частичную поликонденсацию. Далее реакционную смесь шестеренчатым насосом 13 перекачивают в реактор 10, где при постепенном повышении температуры от 50 до 100 °С при вакууме 85—100 кПа проводят глубокую поликонденсацию с отгонкой воды азеотропным способом в разделительный сосуд 11; в случае необходимости проводят подпитку реакционной массы бутанолом. После обезвоживания избыточный бутанол частично отгоняют в приемник 12 при 90—94 °С и вакууме 53—73 кПа.

Затем полученный продукт сливают в смеситель 15, где его разбавляют ксилолом или сольвентом до получения раствора с заданным содержанием основного вещества (чаще всего 48—52%). Очистку раствора олигомера проводят на фильтре 18.

Производство водоразбавляемых карбамидо- и меламинаформальдегидных олигомеров

Промышленность выпускает карбамидо- и меламинаформальдегидные олигомеры, модифицированные метанолом и этанолом, а также этилцеллозольвом. Некоторые олигомеры, относящиеся к этой группе, получают с использованием смеси карбамида и меламина (так называемые смешанные карбамидо-меламинаформальдегидные олигомеры). Данные о рецептурах некоторых олигомеров приведены в табл. 3.5.

При производстве водоразбавляемых олигомеров особенно тщательно следят за величиной рН во избежание получения олигомеров, не способных разбавляться водой из-за относи-

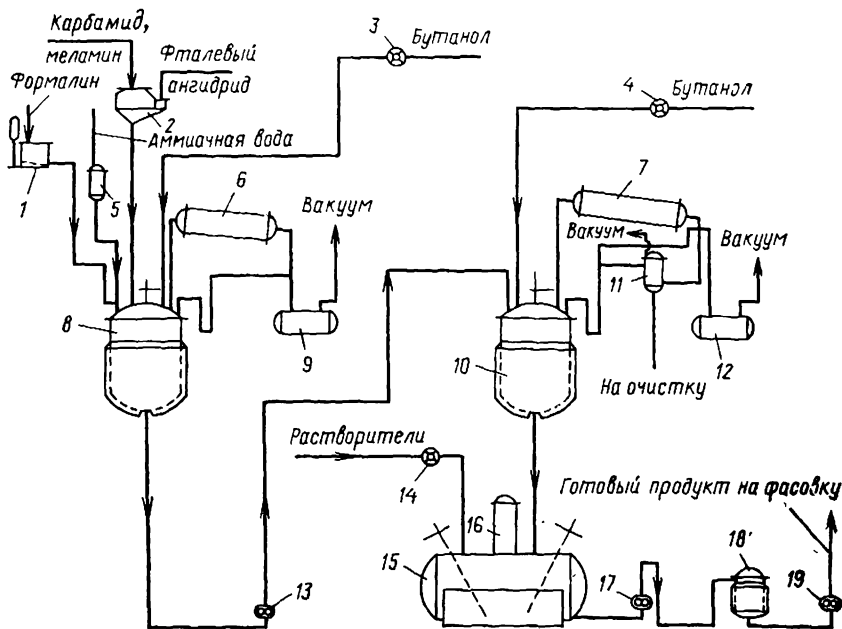


Рис. 3.22. Технологическая схема производства меламино- и карбаминоформальдегидных олигомеров, модифицированных бутанолом:

1 — весовой мерник; 2 — автоматические порционные весы; 3, 4, 14 — жидкостные счетчики; 5 — объемный мерник; 6, 7, 16 — конденсаторы; 8, 10 — реакторы; 9, 12 — вакуум-приемники; 11 — разделительный сосуд; 13, 17, 19 — шестеренчатые насосы; 15 — смеситель; 18 — тарелчатый фильтр

Таблица 3.5. Рецептура (1—3) водоразбавляемых и водорастворимых карбамино- и меламиноформальдегидных олигомеров*

Компонент	1	2	3
Карбамид (100%-ный)	1,00/10,7	—/—	5,95/37,07
Меламин (100%-ный)	—/—	1,00/21,3	1,00/13,18
Формальдегид (100%-ный)	2,75/14,7	5,00/25,4	12,20/38,03
Этилцеллозольв	—/43,5	—/—	—/—
Метанол	—/—	—/53,3	—/—
Фталевый ангидрид	—/0,2	—/—	—/—
Щавелевая кислота	—/—	—/**	—/—
Аммиачная вода (25%-ная)	—/1,4	—/—	—/3,2
Триэтиламин	—/**	—/**	—/**
Вода	—/29,5	—/—	—/5,1
Триэтанолламин	—/—	—/—	—/2,44
Моноурейд фталевой кислоты	—/—	—/—	—/0,98

* В числителе — моли, в знаменателе — % (масс.).

** Вводят в количестве, необходимом для достижения заданной величины pH.

Производство водорастворимых карбамидо- и меламиноформальдегидных олигомеров

Как уже упоминалось, к этой группе относятся немодифицированные олигомеры, имеющие низкую молекулярную массу. При их производстве, так же как и при производстве водоразбавляемых олигомеров, особенно тщательно следят за величиной рН, не допуская его снижения ниже заданного значения. Учитывая необходимость тонкой регулировки величины рН, конденсацию метилольных производных часто проводят в присутствии моноуреида фталевой кислоты. Как и водоразбавляемые, водорастворимые олигомеры могут выпускаться и смешанными с одновременным введением в рецептуру и карбамида, и меламина. Рецептuru одного из таких олигомеров приведена в табл. 3.6 (рецептура 3), а схема его производства — на рис. 3.24.

Производство этих олигомеров осуществляется одноаппаратным способом, поэтому все операции технологического про-

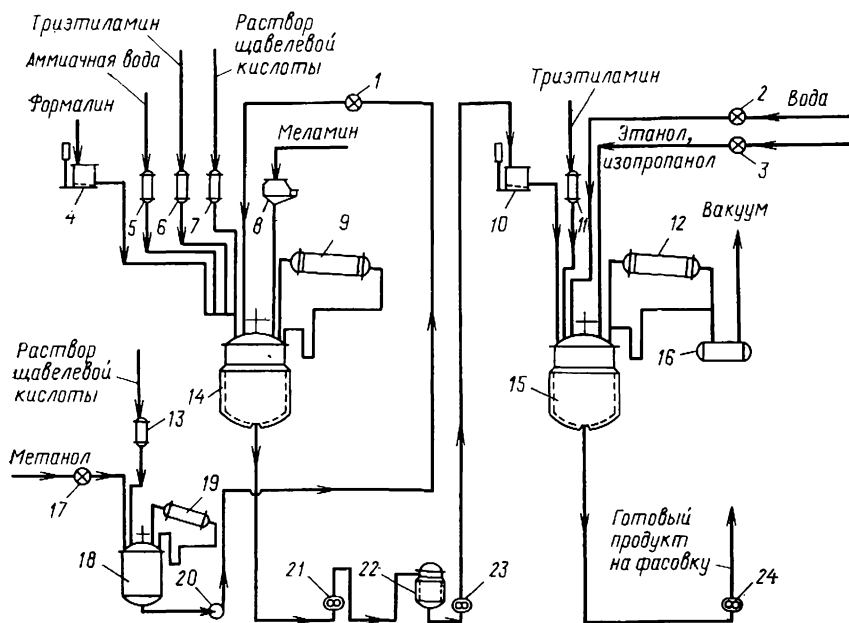
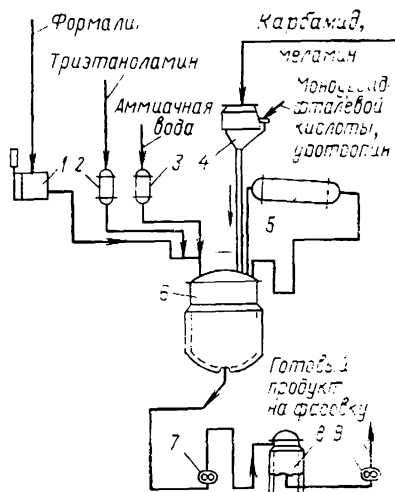


Рис. 3.23. Технологическая схема производства меламиноформальдегидного олигомера, модифицированного метанолом:

1—3, 17 — жидкостные счетчики; 4, 10 — весовые мерники; 5—7, 11, 13 — объемные мерники; 8 — автоматические порционные весы; 9, 12, 19 — конденсаторы; 14, 15 — реакторы; 16 — вакуум-приемник; 18 — аппарат для подкисления метанола; 20 — центробежный насос; 21, 23, 24 — шестеренчатые насосы; 22 — тарельчатый фильтр

Рис. 3.24. Технологическая схема производства водорастворимого немодифицированного меламиноформальдегидного олигомера:

1 — весовой мерник; 2, 3 — объемные мерники; 4 — автоматические порционные весы; 5 — конденсатор; 6 — реактор с пароводяной рубашкой; 7, 9 — шестеренчатые насосы; 8 — тарельчатый фильтр



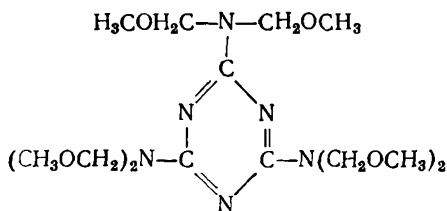
цесса проводятся в реакторе 6, снабженном пароводяной рубашкой. Вначале в реактор загружают формалин и нейтрализуют его уротропином, а затем — карбамид и меламин. Синтез метилольных производных ведут при 60°C, после чего добавляют моноурейд фталевой кислоты и проводят поликонденсацию при той же температуре. Реакционную массу, представляющую собой водный раствор олигомера, охлаждают до 40—45°C и стабилизируют аммиачной водой и триэтаноломином. Очистку готового продукта осуществляют фильтрованием на фильтре 8.

3.2.5. Лакокрасочные материалы на основе карбамидо- и меламиноформальдегидных олигомеров

Несмотря на то, что карбамидо- и меламиноформальдегидные олигомеры являются терморективными и способны под действием внешних факторов (температура, катализатор) образовывать трехмерные продукты, в лакокрасочной промышленности они не нашли применения в качестве самостоятельных пленкообразующих. Это объясняется тем, что покрытия на их основе характеризуются повышенной хрупкостью и низкой адгезией к подложке. Поэтому их используют обычно в сочетании с пленкообразующими других типов, в первую очередь с алкидами, а также с эпоксидами, немодифицированными олигоэфирами, ненасыщенными олигоэфирами, полиакрилатами, содержащими функциональные группы (например, ОН- или СООН-), способные относительно легко реагировать с метилольными или алкоксиметильными группами. Все эти олигомеры хорошо совмещаются с карбамидо- или меламиноформальдегидными олигомерами, причем содержание последних в смеси пленкообразующих не превышает 35%. Карбамидо- и меламиноформальдегидные олигомеры в композициях выполняют роль модификатора и отвердителя, и при этом придают по-

крытиям твердость, стабильность глянца и цвета под воздействием УФ-лучей, а также стойкость к действию воды, бензина, минеральных масел, моющих слабощелочных растворов.

В качестве отвердителей и модификаторов пленкообразующих различных типов используют не только олигомерные продукты поликонденсации карбамида и меламина с формальдегидом, но и мономерные этерифицированные производные — гексаметоксиметилмеламин:



Гексаметоксиметилмеламин получают этерификацией гексаметилолмеламина метанолом в кислой среде. Этот продукт представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления 49°C, не растворимое в воде, но растворимое в водно-спиртовых смесях.

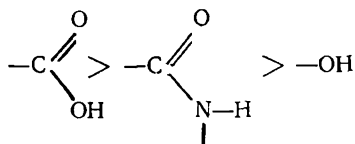
Композиционные материалы, содержащие карбамидо- и меламиноформальдегидные олигомеры, могут представлять собой механическую смесь, приготовленную на холоду смешением растворов олигомеров, или продукты их совместной предконденсации.

Рассмотрим процесс отверждения композиционных лакокрасочных материалов с использованием меламино- и карбамидоформальдегидных олигомеров на примере наиболее широко распространенных карбамидо- и меламиноалкидных материалов.

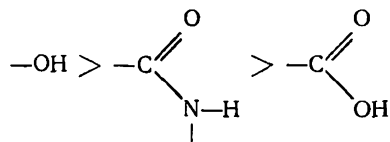
При использовании карбамидо- и меламиноформальдегидных олигомеров с высоким содержанием метилольных и алкоксиметильных групп отверждение происходит за счет конденсации метилольных и алкоксиметильных групп карбамидо- и меламиноформальдегидных олигомеров с функциональными группами алкида (ОН или СООН). Одновременно протекает и дальнейшая гомополиконденсация карбамидо- и меламиноформальдегидных олигомеров. Процесс отверждения может происходить без катализаторов, а также в присутствии катализаторов кислого характера, в качестве которых используют *п*-толуолсульфокислоту, соляную, фосфорную и бутилфосфорную кислоты.

Различные функциональные группы по отношению к алкоксиметильной группе по своей реакционной способности в от-

существование катализаторов располагаются в ряд:



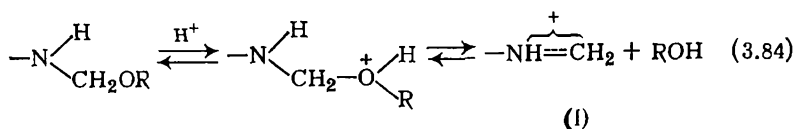
В присутствии кислых катализаторов ряд активности обращается:



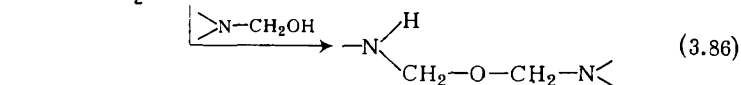
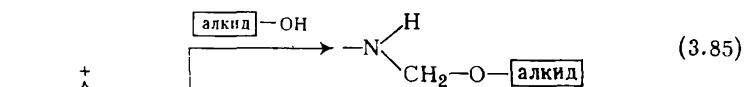
Без катализаторов процесс отверждения проводят при температурах выше 100°C (чаще всего при 120—140°C). В присутствии кислотного катализатора процесс протекает при более низких температурах (до 100°C). В качестве катализатора применяют фосфорную, бутилфосфорную и соляную кислоты.

Особенно эффективен кислотный катализ при использовании карбамидо- и меламинаформальдегидных олигомеров с достаточно большим содержанием алкоксиметилированной аминогруппы

$-\text{N} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{OR} \end{matrix}$ В условиях сильно кислого катализа происходит отщепление спирта ROH из этих групп, при этом отщепляющийся спирт (метанол, этанол, н-бутанол) улетучивается:



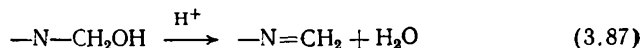
Обратная реакция образования алкоксиметилированной аминогруппы происходит путем взаимодействия катиона I с нелетучими гидроксилсодержащими компонентами системы — алкидным олигомером или метилольной группой другой молекулы олигомера:



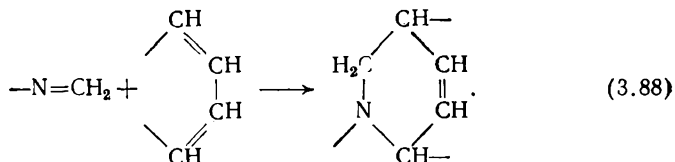
При прочих равных условиях этерифицированные высшими спиртами продукты менее активны в реакциях отверждения.

Имеются также данные, что при использовании в композициях алкидов на основе высыхающих масел в процессе отверждения (при кислотном катализе) возможно протекание следующих реакций, приводящих к значительному увеличению твердости покрытий:

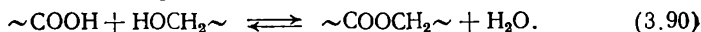
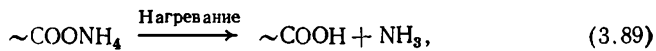
образование азометиновых группировок (например, метилленкарбамида):



взаимодействие азометиновых группировок с сопряженными двойными связями жирнокислотных остатков растительных масел:



Отверждение водоразбавляемых карбамидо- или меламинаформальдегидных материалов проводят только при нагревании (при 150 °С), так как для реакции конденсации карбоксильной и метилольной (алкоксиметильной) групп необходима предварительная деструкция аммонийной соли алкида:



Рассмотрим несколько подробнее основные виды лакокрасочных материалов, получаемых с использованием карбамидо- и меламинаформальдегидных олигомеров.

Материалы с использованием органорастворимых бутанолизированных олигомеров

Бутанолизированные карбамидо- и меламинаформальдегидные олигомеры применяют преимущественно в сочетании с органорастворимыми алкидами. В композициях могут использоваться как высыхающие, так и невысыхающие алкиды — тощие и средней жирности.

Для окраски металлов используют исключительно материалы горячего отверждения (120—150 °С). Покрытия на их основе превосходят глифталевые и пентафталевые по твердости, блеску, стойкости к бензину, маслам, моющим средствам и стабильности цвета при горячей сушке, но уступают алкидам по

адгезии к металлам. Поэтому эти материалы чаще используют в качестве покровных эмалей, которые наносят на алкидные, маслянофенольные и другие грунтовки. Высокие декоративные характеристики, а также хорошие физико-механические показатели покрытий обусловили широкое применение этих эмалей для отделки автомашин, велосипедов, мотоциклов, электробытовых приборов, в том числе холодильников и т. п.

Следует иметь в виду, что меламиноалкидные материалы в сравнении с карбамидоалкидными отверждаются быстрее и значительно превосходят их по блеску, розливу, стойкости к мылам и слабым щелочам, а также по атмосферостойкости, и поэтому могут использоваться не только в умеренном, но и в тропическом климате. В то же время они несколько дороже карбамидоалкидных.

Для отделки древесины используют материалы, отверждающиеся при умеренной (не выше 60 °С) или комнатной температуре. Понижение температуры отверждения достигается использованием кислотных катализаторов. Материалы, отверждающиеся при комнатной температуре, — двухупаковочные. Катализатор (сильная кислота), поставляемый в отдельной упаковке, смешивается с пленкообразующей основой непосредственно перед употреблением.

Материалы, отверждающиеся при умеренной температуре, могут быть и одноупаковочными. В их состав входит более слабый катализатор (фосфорная или бутилфосфорная кислота) и нитрат целлюлозы, причем последний способствует быстрому высыханию (физическому) на начальных стадиях формирования покрытия.

Рассмотренные материалы используются для окраски лыж, столярно-строительных конструкций, детской и кухонной мебели, паркета. Как правило, для их приготовления применяют более дешевые карбамидоформальдегидные олигомеры.

Материалы с использованием водорастворимых и водоразбавляемых олигомеров

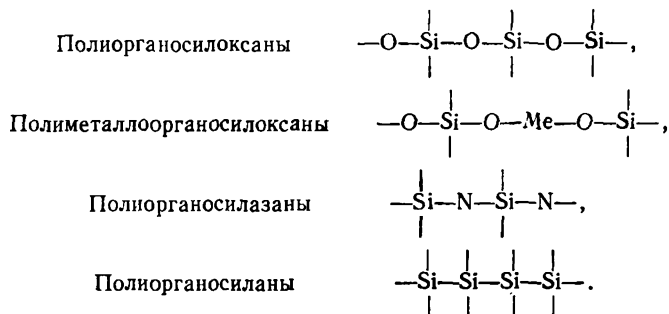
Водоразбавляемые карбамидо- и меламиноформальдегидные олигомеры, этерифицированные метанолом, этанолом и этилцеллозольвом, применяют в композициях с водоразбавляемыми алкидами и малеинизированными маслами для изготовления материалов горячего отверждения. Такие материалы используют для получения покрытий, обладающих хорошими защитными свойствами. Их декоративные свойства несколько хуже, чем свойства органорастворимых материалов, однако они характеризуются более высокой адгезией к металлам. Вследствие этого они находят применение в качестве грунтовок по металлам.

Немодифицированные меламиноформальдегидные олигомеры чаще всего используют в водоэмульсионных красках, например в поливинилацетатных.

ГЛАВА 4

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

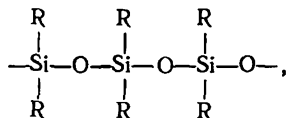
Кремнийорганические полимеры — высокомолекулярные соединения, содержащие атомы кремния и углерода в составе элементарного звена макромолекулы. В зависимости от строения различают:



Из всех перечисленных кремнийорганических полимеров в лакокрасочной промышленности наибольшее применение находят полиорганосилоксаны. Это обусловлено тем, что они обладают рядом ценных свойств, часто уникальных. В первую очередь это высокие термо-, морозо- и светостойкость. Наряду с этим покрытия на основе полиорганосилоксанов обладают высокими защитными свойствами, низким водопоглощением, стабильностью свойств в широком интервале температур.

4.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНАХ И ИХ СВОЙСТВАХ

Полиорганосилоксаны представляют собой кислородсодержащие кремнийорганические полимеры, кремний-кислородный скелет которых построен из чередующихся силоксановых Si—O-связей, обрамленных алкильными или арильными органическими радикалами:



где R — алкил или арил.

Уникальные свойства полиорганосилоксанов, в первую очередь, исключительно высокая термостойкость вплоть до 400—500 °С, определяются специфическим характером связи Si—O и ее влиянием на органические заместители, соединенные с атомом кремния.

Связь Si—O во всех соединениях четырехвалентного кремния обусловлена σ -связыванием s,p -гибридизованных электронов атома кремния с p -электронами кислорода и дополнительным $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействием неподеленных p -электронов кислорода с $3d$ -орбиталями кремния — $(p \rightarrow d)_\pi$ -сопряжение.

Образованные s - и p -электронами четыре тетраэдрические σ -связи атома кремния придают ему сходство с ближайшим соседом по периодической таблице — углеродом. Возможность $p_\pi-d_\pi$ -связывания вносит резкие различия в структуру и свойства соответствующих соединений кремния и углерода: кремний, элемент третьего периода, имеющий свободные $3d$ -орбитали, играет роль акцепторов электронов при образовании донорно-акцепторной $d_\pi-p_\pi$ -связи.

Длина связи Si—O равна $0,16 \pm 0,003$ нм. Эта величина значительно меньше, чем длина связи Si—O, подсчитанная теоретически, исходя из аддитивности атомных радиусов (0,18 нм). Укорочение связи Si—O можно объяснить в значительной степени как ее ионным характером, так и частичной двоевязанностью, возникающей в результате $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействия. Степень двоевязанности зависит от природы заместителей у атомов кремния и кислорода.

Термическая стабильность силоксанов обусловлена высокой энергией и ионным характером силоксановой связи. Силоксановая связь — одна из наиболее прочных связей, образуемых кремнием. Она намного прочнее связи C—C. Энергия связи Si—O оценивается величинами 422—494 кДж/моль в зависимости от характера заместителя при атоме кислорода: Si—O—(Si) — 493, Si—O—(C) — 424 кДж/моль. Прочность связи —C—C составляет всего лишь 262 кДж/моль.

Силоксановая связь характеризуется высокой гибкостью. Вращение вокруг связи Si—O в силоксанах является практически свободным (потенциальный барьер составля-

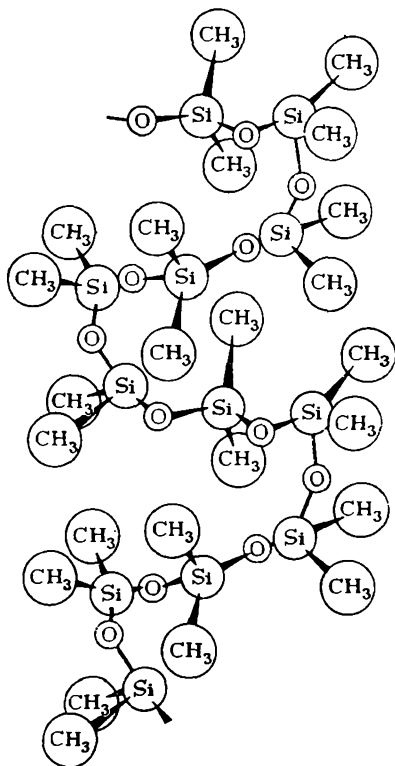


Рис. 4.1. Кристаллическая структура полидиметилсилоксана

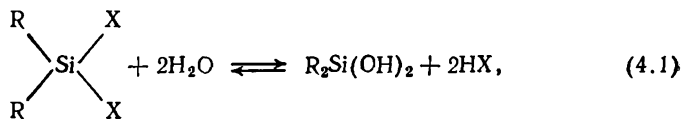
ет около 1 кДж/моль), однако наличие боковых заместителей всегда накладывает определенные ограничения: гибкость полисилоксановой молекулы уменьшается при замещении метильных групп у атома кремния пропильными или фенильными. Макромолекула полиорганосилоксанов имеет спиралевидную форму (рис. 4.1) и образует своеобразный клубок с выступающими наружу углеродными радикалами. Такая форма макромолекулы объясняет многие физические свойства полиорганосилоксанов — гидрофобность, сжимаемость, слабое межмолекулярное взаимодействие, которое, в свою очередь, обуславливает низкие значения температурного коэффициента вязкости и поверхностного натяжения.

Природа органических групп R, обрамляющих атомы кремния, заметно влияет на свойства полиорганосилоксанов. Увеличение длины алкильных радикалов приводит к повышению эластичности полимера, его растворимости в органических растворителях и гидрофобизирующей способности; однако при этом понижается стойкость к термоокислительной деструкции и нагреванию; фенильные радикалы способствуют повышению термостойкости полимера.

4.2. ИСХОДНОЕ СЫРЬЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

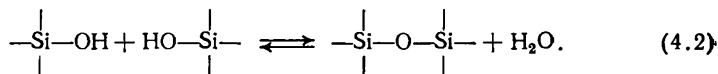
Полиорганосилоксаны получают методом гидролитической поликонденсации алкил(арил)хлорсиланов R_xCl_{4-x} и замещенных эфиров ортокремневой кислоты — алкил(арил)этоксисиланов $R_x(OC_2H_5)_{4-x}$, где $x=1-3$. Наиболее часто используются соединения, где R — CH_3 , C_2H_5 или C_6H_5 .

Метод гидролитической поликонденсации основан на том, что многие функциональные группы, связанные с кремнием (преимущественно галоид и алкоксигруппы), способны легко гидролизываться с образованием органосиланолов:



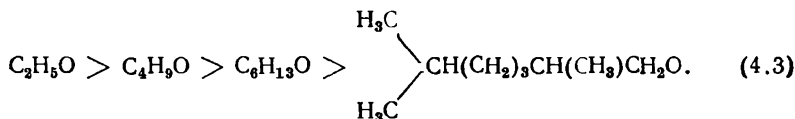
где X — галоид или алкокси-группа.

Последующая конденсация органосиланолов приводит к образованию полиорганосилоксанов:

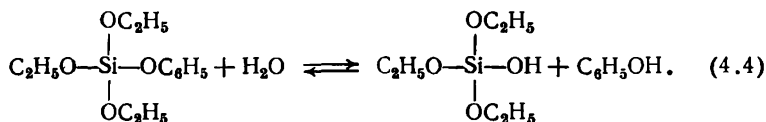


Из галоидсиланов используют хлорсиланы, которые легко гидролизуются в холодной воде. Процесс их гидролиза экзотер-

мичен и сопровождается значительным выделением тепла. Алкоксисиланы гидролизуются труднее, чем хлорсиланы, причем их склонность к гидролизу в значительной степени определяется характером алкоксидного заместителя: гидролиз алкоксисиланов замедляется при любом усложнении алкоксигруппы. Особенно способствуют понижению склонности к гидролизу разветвленные алкоксигруппы, что обусловлено в первую очередь пространственным эффектом заместителя. Константы скорости гидролиза различных алкоксисиланов в зависимости от характера алкоксидного заместителя резко снижаются в ряду:

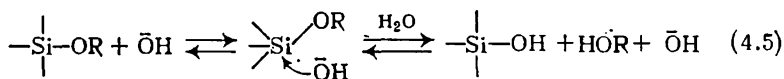


Увеличение электроотрицательности заместителей, связанных с атомами кремния или кислорода, способствует повышению склонности алкоксисиланов к гидролизу. Так, например, при гидролизе триэтоксифеноксисилана наиболее реакционно-способной является феноксигруппа:

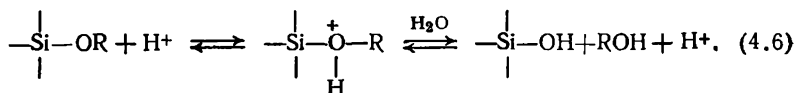


Реакция гидролиза алкоксисиланов подвержена кислотному и основному катализу, причем гидролиз некоторых алкоксисиланов с разветвленными алкоксидными заместителями протекает только в присутствии катализаторов.

Основно-каталитический гидролиз протекает по механизму $S_N2-\text{Si}$:



Схему кислотного катализа можно представить следующим образом:

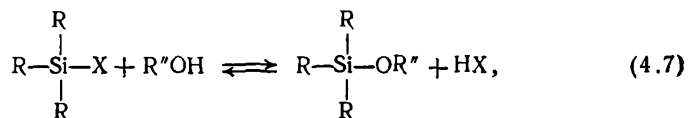


Наиболее быстро и полно гидролиз этоксисиланов протекает в присутствии таких катализаторов, как HCl , H_2SO_4 и другие минеральные кислоты, кислые катионообменные смолы, сильные основания. Относительная активность кислотного и

основного катализа определяется строением заместителей у атома кремния. Так, например, гидролиз триалкилалкоксисиланов в кислой среде протекает в 1,5—2 раза быстрее, чем в основной. Для триалкилфеноксисиланов эффективнее основной катализ.

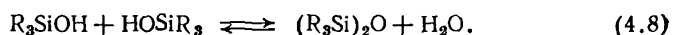
Гидролиз алкокси- и хлорсиланов можно проводить в присутствии органических растворителей. При использовании растворителей, хорошо смешивающихся с водой, гидролиз идет с большей скоростью за счет гомогенизации среды. Применение растворителей, не смешивающихся с водой, напротив, приводит к замедлению процесса. Вместе с тем такие растворители облегчают удаление побочного продукта (HCl).

Гидролиз в спиртах сопровождается частичной этерификацией алкилхлорсиланов или переэтерификацией исходных алкоксисиланов спиртом-растворителем с образованием алкоксипроизводных. Переэтерификация наблюдается в случае, когда образующееся алкоксипроизводное более стойко к гидролизу, чем исходное [см. ряд (4.3)]:

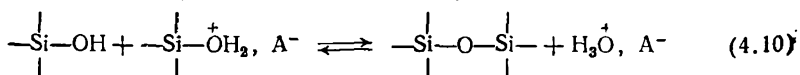
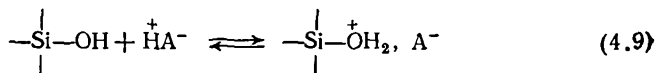


где X—Cl или OR'

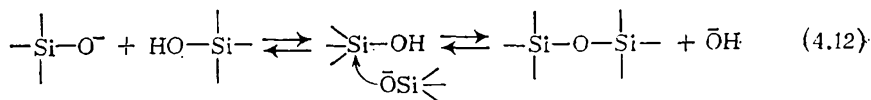
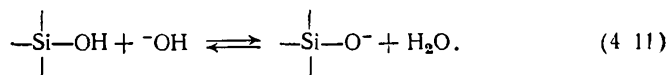
В зависимости от структуры исходного мономера в результате гидролиза могут образовываться силаны с различным числом гидроксильных групп (от одной до четырех). В отличие от третичных спиртов (триалкилкарбинолов) триалкилсиланола не способны к внутримолекулярной дегидратации и сравнительно легко подвергаются гомоконденсации с образованием соответствующих дисилоксанов:



Соединения с двумя гидроксильными группами у атома углерода малостойки, в то время как известны многочисленные соединения кремния аналогичной структуры. В достаточной степени стабильными являются и трисиланола $\text{RSi}(\text{OH})_3$. Тетрасиланол — ортокремниевая кислота $\text{Si}(\text{OH})_4$ — может некоторое время существовать в мономерной форме при pH 2,7—2,8 и быстро конденсируется в тетрамер.



Механизм конденсации в присутствии оснований может быть представлен схемой:



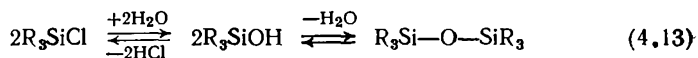
Лимитирующей стадией является взаимодействие аниона с силанолом — реакция (4.12).

Поскольку гидролиз хлор- и алкоксисиланов и конденсация силанолов представляют собой последовательно-параллельные реакции, стадия гидролиза не может быть отделена от основного процесса получения полимера (поликонденсации). Именно поэтому метод получения полисилоксанов называют *гидролитической поликонденсацией*.

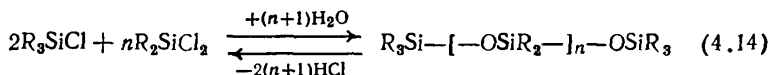
Гидролитическую поликонденсацию обычно проводят в среде органических растворителей, причем природа растворителя оказывает влияние не только на скорость реакции, но и на структуру образующихся продуктов. Ускорение процесса в полярных растворителях обусловлено их сольватирующей способностью: чем прочнее комплекс силанола с растворителем, тем труднее проходит нуклеофильное замещение у атома кремния, т. е. конденсация.

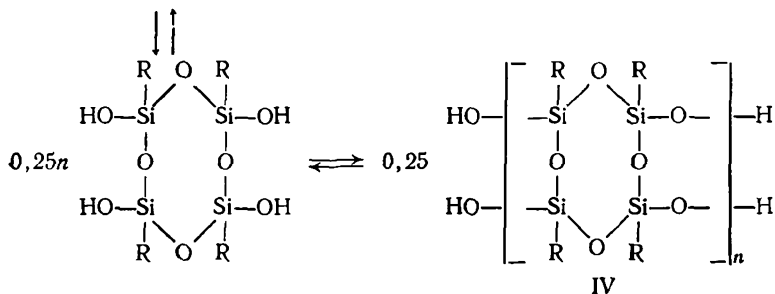
Структура продуктов гидролитической поликонденсации определяется условиями проведения процесса и зависит от таких факторов, как функциональность исходных мономеров, структура заместителей при атоме кремния, pH среды, тип растворителя.

Монофункциональные триалкил(арил)силанолы независимо от условий конденсации образуют димеры, не содержащие свободных функциональных групп:



Сами по себе димеры не представляют большого интереса, однако монофункциональные соединения иногда используют в качестве регуляторов роста цепи, что позволяет при соконденсации с ди- и трифункциональными алкил(арил)хлорсиланами получать полимеры с различной, заранее заданной длиной цепи:



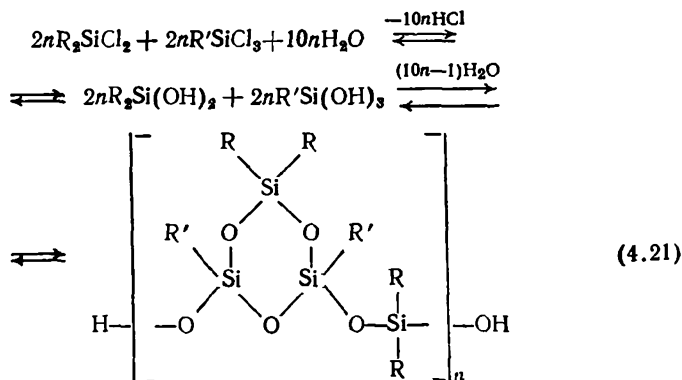


Из изложенного очевидно, что стойкость силанолов резко снижается с увеличением числа гидроксильных групп у атома кремния, что проявляется во всех без исключения реакциях, в том числе и при поликонденсации.

Конденсация силанолов протекает уже в отсутствие катализаторов и в значительной степени ускоряется при воздействии кислот и оснований. При кислотном катализе в результате реакции силанола с кислотой образуются ионные пары, которые затем медленно реагируют с другой молекулой силанола; при этом получается силоксан и регенерируется катализатор.

Гидролитическая соконденсация би- и трифункциональных мономеров приводит к образованию полиорганосилоксанов циклолинейной структуры.

Как уже упоминалось, в кислой среде в составе продуктов реакции преобладают циклические соединения типа I, образующиеся в результате внутримолекулярной дегидратации алкил- и арилтригидроксисиланов. Поликонденсация циклических соединений с продуктами гидролитической конденсации диорганодихлорсиланов, имеющих линейную структуру, приводит к образованию циклолинейных полимеров:



4.3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ И КРЕНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЛАКОВ НА ИХ ОСНОВЕ

В настоящее время в качестве пленкообразующих используют большой ассортимент полиорганосилоксанов разветвленного, циклолинейного и лестничного строения, различающихся по типу органических радикалов, находящихся у атома кремния. К числу наиболее распространенных относятся: полиметилсилоксаны; полифенилсилоксаны; полиметилфенилсилоксаны; полифенилдиэтилсилоксаны. Их обычно выпускают в виде растворов в органических растворителях (кремнийорганические лаки).

В технологических процессах производства пленкообразующих полиорганосилоксанов используют как хлор-, так и этокси-силаны.

Свойства полиорганосилоксанов зависят от таких факторов, как функциональность исходных мономеров, которая косвенно определяется числом органических радикалов, приходящимся на один атом кремния ($R:Si$) и степенью использования функциональных групп (Cl, OR, OH) в процессе синтеза. При уменьшении соотношения $R:Si$ от 2:1 до 1:1, т. е. при увеличении функциональности от 2 до 3, растворимость полимеров уменьшается. При $R:Si=1:1$, т. е. когда в качестве исходного сырья применяют лишь трифункциональные мономеры (например, метилтрихлоран, фенилтрихлорсилан или их смеси), при полном израсходовании функциональных групп образуются неплавкие и нерастворимые сшитые продукты. Однако при том же соотношении $R:Si$ специальными методами (например, варьируя состав растворителей) можно получить растворимые продукты разветвленной, циклолинейной или лестничной структуры. Большинство полимеров циклолинейного и разветвленного строения получают при соотношении $R:Si$ от 1:1 до 1,6:1.

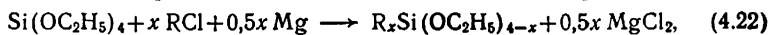
Основу процесса синтеза пленкообразующих полиорганосилоксанов составляет гидролитическая поликонденсация, осуществляемая, как правило, в две стадии:

1) гидролитическая конденсация хлор- и алкоксисиланов в избытке воды, при которой происходит образование силанолов и сравнительно низкомолекулярных продуктов поликонденсации;

2) дальнейшая поликонденсация при условии удаления низкомолекулярных побочных продуктов реакции, проводимая с целью увеличения молекулярной массы полиорганосилоксана.

Однако помимо гидролитической поликонденсации в общую технологическую схему производства полиорганосилоксанов могут быть включены и другие процессы. Так, при производ-

стве полиорганосилоксанов на основе этоксисиланов в схему обычно включен и синтез исходных мономеров из тетраэтилового эфира ортокремневой кислоты по методу Гриньяра:



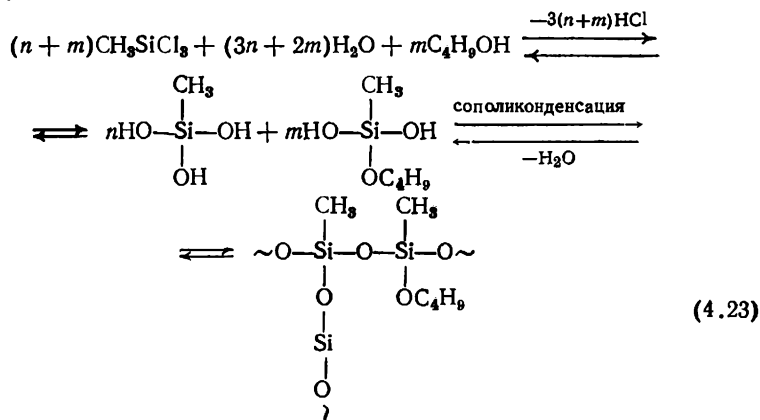
где $x=1+3$.

Иногда в отдельную стадию технологического процесса выделяется и реакция частичной этерификации органохлорсиланов *n*-бутанолом [см. реакцию (4.7)], так называемое получение «хлорэфиров» и некоторые другие.

Рассмотрим процессы получения полиорганосилоксанов на примере полиметилсилоксанов.

Исходным сырьем для получения полиметилсилоксанов является метилтрихлорсилан. В зависимости от типа используемого растворителя получают полимеры с разветвленными цепями (III) или лестничного строения (полиметилсилесквиоксан IV).

При проведении гидролитической поликонденсации в водно-бутанольной среде бутанол блокирует часть функциональных групп, этерифицируя метилтрихлорсилан, что приводит к образованию полимеров с разветвленными цепями. Реакцию образования таких полимеров можно представить следующей общей схемой:



Гидролитическая поликонденсация метилтрихлорсилана в смеси неполярного растворителя (толуол) и полярного, не взаимодействующего с мономером (ацетоном), приводит к образованию полиметилсилесквиоксана. Введение в состав растворителя ацетона диктуется необходимостью гомогенизации системы, поскольку при использовании только толуола образующийся полимер выпадает из раствора.

Технологические схемы производства полиметилсилоксанов различного строения приведены на рис. 4.2 и 4.3.

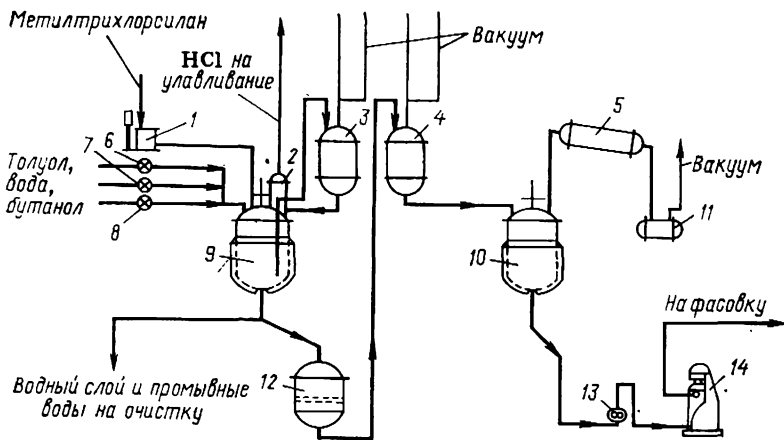


Рис. 4.2. Технологическая схема производства разветвленного полиметилсилоксана периодическим способом:

1 — весовой мерник; 2, 5 — конденсаторы; 3, 4 — емкости — сборники; 6—8 — жидкостные счетчики; 9, 10 — реакторы; 11 — вакуум-приемник; 12 — нутч-фильтр; 13 — шестеренчатый насос; 14 — центрифуга

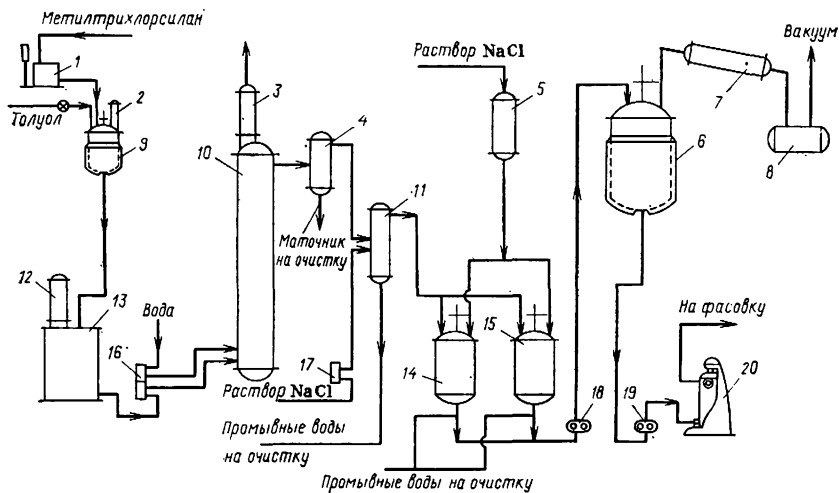


Рис. 4.3. Технологическая схема производства полиметилсесквиоксанового лака полунепрерывным способом:

1 — весовой мерник; 2, 3, 7, 12 — конденсаторы; 4, 11 — разделительные сосуды; 5 — объемный мерник; 6 — реактор; 8 — вакуум-приемник; 9 — смеситель; 10 — кожухотрубная колонна; 13 — емкость-накопитель; 14, 15 — промывные емкости; 16 — дозировочный агрегат; 17 — дозировочный насос; 18, 19 — шестеренчатые насосы; 20 — центрифуга

В процесс производства полиметилсилоксана разветвленно-го строения периодическим способом (рис. 4.2) входят следующие стадии:

- 1) частичная этерификация метилтрихлорсилана *n*-бутанолом;
- 2) гидролитическая конденсация;
- 3) дальнейшая поликонденсация.

Этерификацию метилтрихлорсилана *n*-бутанолом проводят в среде толуола [концентрация метилтрихлорсилана 70% (масс.)] в аппарате 9, в который последовательно загружают толуол, бутанол (последний в количестве 1 моль на 1 моль хлорсилана) и метилтрихлорсилан. Скорость подачи метилтрихлорсилана регулируют с таким расчетом, чтобы температура в аппарате не превышала 30 °С. По окончании загрузки хлорсилана реакционную массу выдерживают 6—8 ч при 60 °С до получения продукта с заданным содержанием хлора (HCl, выделяющийся во время реакции, постоянно отводится из реакционной массы). Полученный продукт этерификации («хлорэфир») охлаждают и с помощью вакуума перекачивают в емкость 3. Затем в том же аппарате 9 проводят гидролитическую конденсацию «хлорэфира» в среде толуола с добавкой *n*-бутанола [концентрация «хлорэфира» 15—25% (масс.)]. «Хлорэфир» вводят в предварительно приготовленную смесь толуола, *n*-бутанола и воды постепенно, поддерживая температуру 20—30 °С. По окончании этой стадии процесса отделяют органический слой от водного (образующийся при реакции HCl в основном остается в водном слое), после чего толуольно-бутанольный раствор нейтрализуют раствором Na₂CO₃ и отделяют от остатков влаги. Дальнейшую поликонденсацию ведут в аппарате 10, в который полуфабрикат перекачивают под вакуумом через нутч-фильтр 12 и сборник 4 при 45—50 °С и остаточном давлении 105—80 ГПа. Поликонденсация сопровождается частичной отгонкой растворителей, в ходе которой удаляется и низкомолекулярный побочный продукт — вода. При поликонденсации содержание основного вещества в растворе повышается до 45—50% (масс.). После очистки от механических примесей на центрифуге 14 этот раствор используется в качестве лака.

В технологическую схему процесса получения полиметилсесквиоксанового лака, осуществляемого полунепрерывным способом (см. рис. 4.3), входят следующие стадии:

- 1) приготовление исходной реакционной смеси;
- 2) гидролитическая конденсация;
- 3) промывка гидролизата;
- 4) дальнейшая поликонденсация.

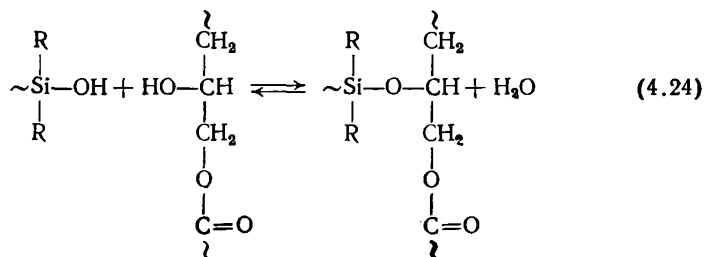
Исходную смесь (раствор метилтрихлорсилана в толуоле) готовят в аппарате 3, работающем в периодическом режиме, и сливают ее в емкость-накопитель 13. Гидролитическую конденсацию проводят в кожухотрубной колонне непрерывного действия 10, охлаждаемой рассолом. В эту колонну с помощью дозирочного аппарата 16 подаются исходная реакционная смесь и вода в заданном рецептурой соотношении. Продукт конденсации по выходе из колонны направляется в разделительный сосуд 8, в котором происходит отделение раствора олигоорганосилоксана от водного слоя. Затем этот раствор дважды промывают 10—20%-ным раствором NaCl, подогретым до 50—60 °С. Первая промывка осуществляется в разделительном сосуде 11, вторая — в аппаратах 14 и 15, работающих попеременно. Промытый раствор с содержанием основного вещества около 40% (масс.) направляется в аппарат 6, снабженный пароводяной рубашкой, в котором производится при 40—

60 °С дальнейшая поликонденсация, сопровождающаяся частичной отгонкой растворителя (вначале при нормальном давлении, затем — под вакуумом). Готовый лак очищают на центрифуге 20.

4.4. МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Наряду с такими положительными свойствами полиорганосилоксанов, как высокие тепло- и морозостойкость, хорошие гидрофобность и улучшенные диэлектрические характеристики, они обладают недостаточно высокими физико-механическими показателями. Улучшение этих показателей достигается путем модификации полимерами или олигомерами, с которыми полиорганосилоксаны хорошо совместимы. Наибольшее распространение в качестве модификаторов получили алкидные и эпоксидные олигомеры, полиакрилаты и эфиры целлюлозы.

Основой химической модификации является взаимодействие силанольных групп олигоорганосилоксанов с функциональными группами олигомеров-модификаторов, преимущественно гидроксильными. Схему взаимодействия, например с алкидным олигомером, можно представить следующим образом:



Модификатор обычно добавляют в процессе синтеза олигоорганосилоксана на стадии поликонденсации, во время которой одновременно проходят конденсация олигоорганосилоксана и его соконденсация с олигомером-модификатором.

Раствор олигомера-модификатора можно добавлять и непосредственно к готовому кремнийорганическому лаку. Химическое взаимодействие между компонентами в этом случае происходит лишь в процессе отверждения на подложке.

При модификации полиакрилатами и эфирами целлюлозы химического взаимодействия этих полимеров с полиорганосилоксаном не происходит. Формирование покрытий в условиях высокотемпературного отверждения приводит к образованию полимеров со структурой типа взаимопроникающих сеток за счет гомополиконденсации полиорганосилоксана.

Соотношение олигоорганосилоксана и олигомера-модификатора может варьироваться в широких пределах, при этом доля олигоорганосилоксана изменяется в пределах от 25 до 75 %.

4.5. КРЕМНИОРГАНИЧЕСКИЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПРОЦЕССЫ ИХ ОТВЕРЖДЕНИЯ

Для получения кремнийорганических лакокрасочных материалов применяют в основном полиметилфенилсилоксаны. Реже применяют полиметил- и полифенилсилоксаны.

Полиорганосилоксаны хорошо растворяются в толуоле, ксилоле и их смесях с простыми и сложными эфирами, кетонами, спиртами и хлорированными углеводородами. В бензинах, уайт-спирите и других алифатических углеводородах и спиртах растворимость этих соединений ограниченная. Выпускаемые кремнийорганические лаки представляют собой растворы полиорганосилоксанов в толуоле, ксилоле или других растворителях с содержанием нелетучих веществ 20—70% (масс.).

Отверждение немодифицированных олигоорганосилоксанов проходит при высокой температуре (200°C) за счет углубления процессов поликонденсации. При модификации полнакрилатами и эфирами целлюлозы физическое высыхание покрытий (до высокой твердости) происходит уже при комнатной температуре. Образование сетчатого полимера полиорганосилоксана осуществляется в процессе отверждения при повышенной температуре или при эксплуатации термостойкого покрытия.

Образование сетчатой структуры полиорганосилоксанов, модифицированных алкидными или эпоксидными олигомерами, происходит в основном за счет различных реакций с участием олигомера-модификатора. К числу этих реакций относятся:

1) соконденсация олигоорганосилоксана с олигомером-модификатором (роль этой реакции особенно велика при отверждении материалов, приготовленных простым смешением растворов);

2) реакции, протекающие с участием функциональных групп олигомеров-модификаторов, например эпоксидных, двойных связей жирнокислотных остатков и др.

Разнообразный характер этих реакций обуславливает различный температурный режим процессов отверждения модифицированных олигоорганосилоксанов — от 20 до 200°C. Данные о режимах отверждения некоторых модифицированных олигоорганосилоксанов приведены в табл. 4.1.

Важнейшим достоинством покрытий на основе полиорганосилоксанов является их высокая термостабильность: большинство из них способно длительное время работать при температуре 300—400°C. Термическая стойкость полиорганосилоксанов отдельных видов может существенно различаться в зависимости от природы заместителей при атомах кремния. Это объясняется тем, что при термоокислительной деструкции полимеры в основном теряют боковые заместители, устойчивость которых убывает в ряду: $C_6H_5 > CH_3 > C_2H_5 > C_3H_7 > C_4H_9 > C_5H_{11}$.

Таблица 4.1

Состав		Ускоритель отверждения	Режим отверждения	
Полиорганосилоксан	олигомер-модификатор		температура, °С	продолжительность, ч
Полиметилфенилсилоксан	Немодифицированный олигоэфир	—	200	1
	То же	Сиккатив	150	0,5
	Глифталевый олигомер	—	180	0,5
	Эпоксидный олигомер	Полиэтиленполиамин	18—25	24
Полифенилсилоксан	Полибутилметакрилат	—	18—25	2
	Этилцеллюлоза	—	18—25	2

Наиболее высокой термостойкостью обладают полимеры лестничной структуры.

Конечным продуктом термоокислительной деструкции является полимер состава $(\text{SiO}_2)_n$, сохраняющий высокие диэлектрические характеристики и некоторую прочность в отличие от продуктов разложения органических полимеров.

Покрытия на основе полиорганосилоксанов имеют высокие диэлектрические характеристики, которые при 200°С на два порядка выше, чем те же показатели для органических полимеров. Они негорючи, стойки к действию низких температур (вплоть до температуры 60°С).

Кремнийорганические покрытия наряду с термостойкостью и высокими электроизоляционными показателями имеют хорошую атмосферостойкость, даже в условиях влажного тропического климата. Они хорошо сохраняют внешний вид и блеск после длительного воздействия высоких температур (до 250°С), стойки к окислительной деструкции и действию солнечной радиации.

Такие покрытия сравнительно инертны по отношению к большинству химических реагентов, за исключением сильных оснований и концентрированных кислот (серная, соляная, фосфорная, азотная, ледяная уксусная). Разбавленные кислоты, щелочи, растворы солей металлов оказывают на них лишь незначительное воздействие.

На основе полиорганосилоксанов получают лакокрасочные материалы для термо-, водо-, свето- и атмосферостойких покрытий. Их используют для покрытия проводов, пропитки обмотки электродвигателей, для получения защитных покрытий, работающих длительное время при температурах 300—400°С. Введение в состав материалов алюминиевой пудры позволяет повысить термостойкость покрытия: при длительной работе — до 450—500°С и кратковременно — до 700—750°С. Достаточно высокая химическая стойкость позволяет применять их для

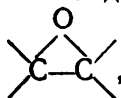
окраски различных предметов домашнего обихода и промышленного оборудования. Полидиметилсилоксаны, слабо изменяющие цвет при ультрафиолетовом облучении в вакууме, используют для получения белых терморегулирующих покрытий для космических летательных аппаратов.

Покрытия на основе модифицированных олигоорганосилоксанов по сравнению с немодифицированными обладают значительно более высокой механической прочностью, адгезией и улучшенной стойкостью к перепаду температур. Кроме того, они являются более дешевыми материалами. Вместе с тем при модификации несколько снижаются термическая стабильность и диэлектрические показатели покрытий. При прочих равных условиях лучшими свойствами обладают модифицированные олигоорганосилоксаны, полученные соконденсацией, а не смешением. Лакокрасочные материалы на основе модифицированных полиорганосилоксанов находят самое широкое применение в различных отраслях промышленности для получения термостойких покрытий с высокими физико-механическими показателями, а также для защитно-декоративных покрытий, отличающихся высокой атмосферо-, морозо- и водостойкостью.

ГЛАВА 5

ЭПОКСИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

Под эпоксидными пленкообразующими обычно понимают полимеры, олигомеры или мономеры, содержащие в молекуле не менее двух эпоксидных (оксиановых, α -оксидных) групп



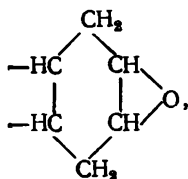
за счет которых происходит образование пространственного (сетчатого) полимера. В зависимости от расположения заместителей у атома углерода α -оксидного цикла различают производные оксида этилена $RCH-CHR'$, глицидиловые



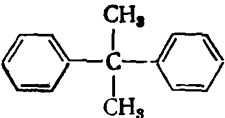
производные протондонорных соединений $RXCH_2CH-CH_2$ и



циклоалифатические эпоксины



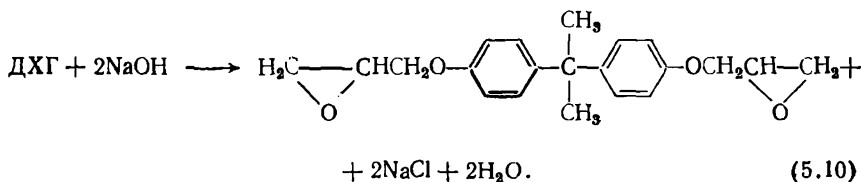
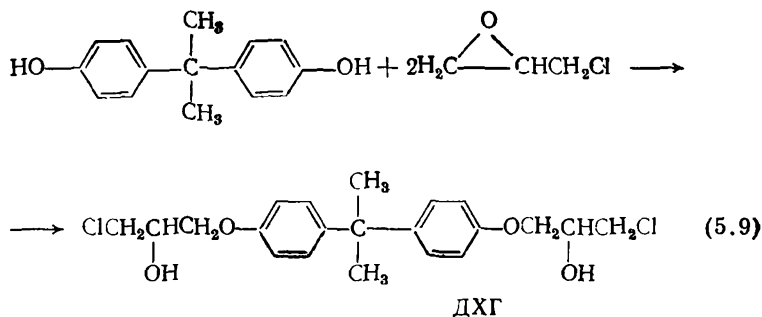
где R — любой углеводородный радикал, возможно, содержащий гетероатомы, R'—H или R; X=O или N.

где R —  n — в зависимости от условий проведения процесса меняется в пределах от 0 до 200.

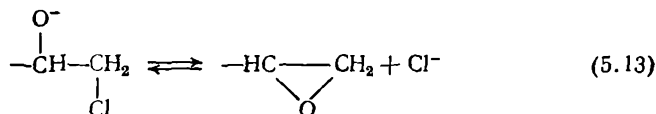
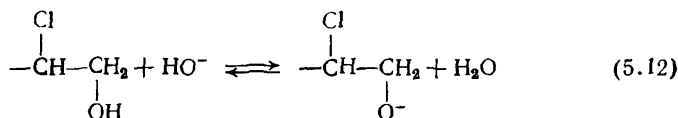
Как видно из этой формулы, по строению основной цепи диановые эпоксидные олигомеры относятся к простым полиэфирам с боковыми гидроксильными группами (число которых в молекуле соответствует коэффициенту n) и двумя концевыми эпоксидными группами. С увеличением молекулярной массы содержание эпоксидных групп в олигомере уменьшается, а гидроксильных групп — возрастает (до определенного предела).

Продукты взаимодействия эпихлоргидрина с 4,4'-дигидроксидифенилпропаном, имеющие молекулярную массу, соответствующую верхнему пределу n , практически не содержат эпоксидных групп [их содержание не превышает десятых долей % (масс.)] и только по формальному признаку (методу получения) их относят к эпоксидным полимерам. Они получили название *фенокси-смолы*.

Для получения первого члена гомологического ряда с $n=0$ (диглицидиловый эфир диана) необходим более чем десятикратный избыток эпихлоргидрина. Реакция протекает в две стадии: вначале происходит образование дихлоргидринового эфира диана (ДХГ), а затем — его дегидрохлорирование [реакции (5.9) и (5.10)]:



у другого углеродного атома той же молекулы с образованием циклического эфира:



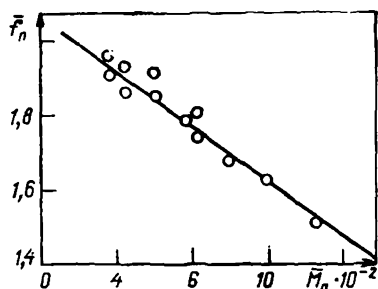
В результате реакции дегидрохлорирования концентрация щелочи уменьшается и образуется NaCl. Реакция дегидрохлорирования эндотермична ($\Delta H=118$ кДж/моль), однако благодаря растворению продуктов реакции общий тепловой эффект оказывается слабоэкзотермичным: $\Delta H=-17$ кДж/моль

Следует отметить, что приведенная здесь схема синтеза эпоксидных олигомеров является идеализированной и не включает в себя реакций, приводящих к ограничению роста цепи и дефектности по функциональности. Молекулярная масса олигомеров всегда меньше теоретически рассчитанной с учетом мольного соотношения эпихлоргидрин : диан, что видно из приведенных ниже данных:

Мольное отношение эпихлоргидрин : диан	Эпоксидный эквивалент*	Мольное отношение эпихлоргидрин : диан	Эпоксидный эквивалент*
2,0	170/249	1,25	596/862
1,5	312/516	1,2	738/1180
1,33	454/730		

* В числителе — расчетное значение, в знаменателе — найденное экспериментально.

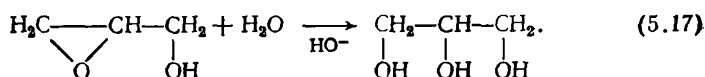
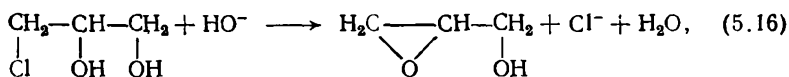
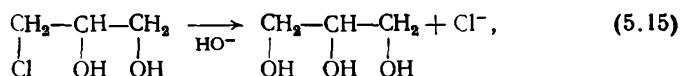
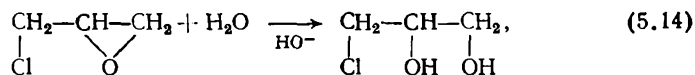
Диановые эпоксидные олигомеры отличаются также значительной молекулярной неоднородностью: наряду с бифункциональными макромолекулами в их состав входят моно- и бесфункциональные по эпоксигруппам макромолекулы с концевыми хлоргидриновыми или диольными фрагментами. Дефектность по функциональности резко повышается с ростом молекулярной массы, и, как видно из рис. 5.1, среднечисловая функциональность снижается до 1,5 при $M_n \approx 1500-1000$.



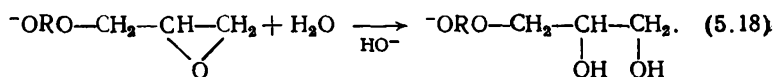
Приведенные данные обусловлены реакциями обрыва, не-

Рис. 5.1. Зависимость среднечисловой функциональности (\bar{f}_n) эпоксидиановых олигомеров от M_n

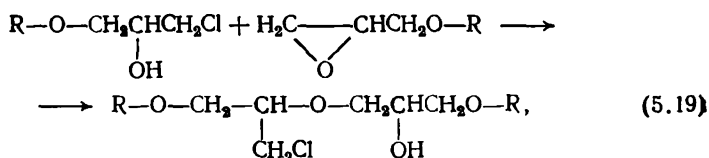
завершенностью процессов конденсации и дегидрохлорирования и рядом побочных реакций. К их числу относятся в первую очередь гидролиз эпихлоргидрина и концевых эпоксидных групп растущих макромолекул. Ряд химических превращений, протекающих при гидролизе эпихлоргидрина, можно представить следующей системой последовательно-параллельных реакций, приводящих в конечном счете к образованию глицерина:



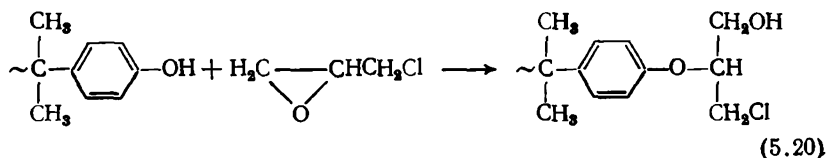
Гидролиз концевых эпоксидных групп приводит к образованию гликолевых фрагментов на концах растущей макромолекулы:



Появление в структуре молекулы олигомера неомыляемого хлора может быть следствием как протекания реакции по вторичной гидроксильной группе:



так и аномального раскрытия α -оксидного цикла:



При глубоких степенях превращения реакция (5.19) приводит к образованию разветвленных макромолекул.

Диановые эпоксидные олигомеры принято делить на три группы: низко- ($M_n=350-500$), средне- ($M_n=500-1500$) и высокомолекулярные ($M_n=1500-5000$). Особую группу продуктов конденсации эпихлоргидрина с 4,4'-дигидроксидифенилпропаном составляют фенокси-смолы. Состав и характеристика диановых эпоксидных олигомеров и полимеров приведена в табл. 5.1.

Условия проведения технологического процесса получения эпоксидных диановых олигомеров определяются их молекулярной массой.

Синтез низкомолекулярных эпоксидных олигомеров проводят в большом избытке эпихлоргидрина, необходимом для подавления реакции роста полимерной молекулы. Это обстоятельство определяет специфические особенности процесса. Будучи введенным в реакцию в значительном количестве (по сравнению с другими компонентами), эпихлоргидрин одновременно выполняет функции и реагента, и растворителя. Синтез олигомера до сравнительно высоких степеней завершения процесса протекает в однофазной системе.

Синтез олигомеров средней молекулярной массы, высокомолекулярных и фенокси-смолов проводится гетерофазно в водно-органической среде с добавкой или без добавки органического растворителя. Молекулярная масса полученного олигомера зависит в первую очередь от соотношения исходных реагентов (эпихлоргидрина, дигидроксидифенилпропана и щелочи) и состава органической фазы. В состав органической фазы предложено вводить бутанолы, циклогексанон, толуол и ацетон. Из данных, приведенных на рис. 5.2, видно, что при использовании бутанолов, особенно *трет*-бутанола (кривая 3), молекулярная масса образующегося олигомера при прочих равных условиях максимальна. Наибольшей оказывается и скорость ее нарастания, что связано с участием спирта-растворителя в реакции эпоксидной группы с фенолят-анионом дигидроксидифенилпропана [см. реакцию (5.2)].

При использовании в качестве растворителя спирта максимальная молекулярная масса достигается при эквимольном соотношении дигидроксидифенилпропан : эпихлоргидрин (1 : 1) (рис. 5.3), поэтому можно считать, что в этом случае процесс протекает в кинетической, а не в диффузионной области.

Учитывая экономические и технологические факторы, при проведении конденсации эпихлоргидрина и дигидроксидифенилпропана, в качестве спирта-растворителя обычно используют *n*-бутанол или изопропанол.

Следует отметить, что рассмотренный выше метод гетерофазной поликонденсации эпихлоргидрина и дигидроксидифенилпропана не является единственно возможным путем полу-

Таблица 5.1. Состав и характеристика диановых эпоксидных олигомеров и полимеров

Молекулярная масса	Содержание эпоксидных групп, % (масс.)	Содержание гидроксильных групп, % (масс.)	Содержание полимергомологов различной степени полимеризации (<i>n</i>), % (масс.)				Температура размягчения, °С	Вязкость при 40 °С, 10 ⁵ Па·с
			0	1	2	3		
350—400	24,8—21,5	0,1—0,8	92—85	8—15	2—3	0	—	800—2000
400—600	21,5—14,5	0,8—2,5	85—50	15—20	8—10	5—10	—	20 000—60 000
600—800	14,5—10,0	2,5—4,6	50—20	12—16	8—11	45—50	—	2000(100°С)
800—1000	10,0—8,0	4,6—5,1	20—13	12—14	9—12	55—60	50—55	—
1000—1400	8,0—6,0	5,1—6,0	13—8	7—9	8—10	70—75	55—70	—
1400—1800	6,0—4,0	6,0—6,5	6—4	6—8	8—10	80—85	70—85	—
1800—3500	4,0—2,0	6,5—6,8	4,2	3—5	5—8	83—90	85—100	—
30 000—60 000	0,9	6,8	—	—	—	≈100%	—	—

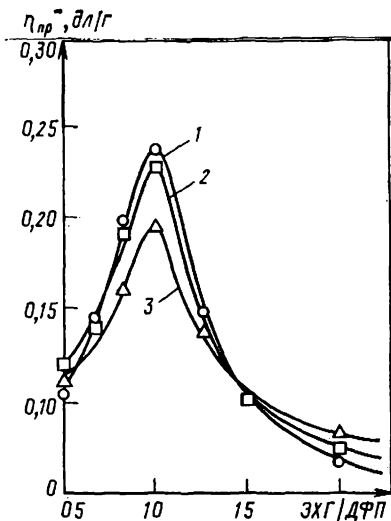
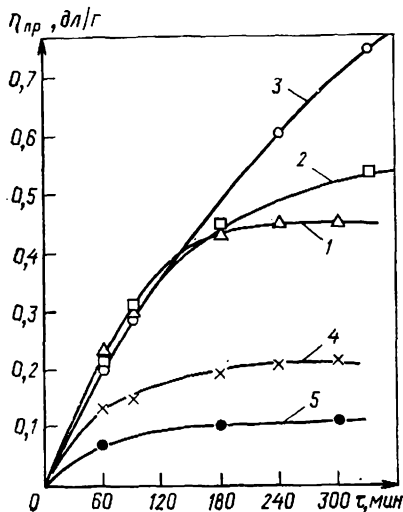


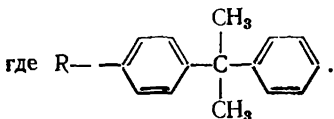
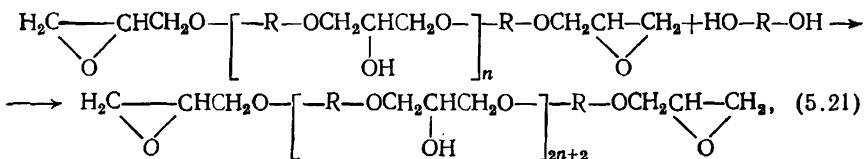
Рис. 5.2. Зависимость молекулярной массы от продолжительности процесса при 70 °С и мольных соотношений компонентов диан : $\text{NaOH} = 1$ 2 при различных составах органической фазы:

1 — *n*-бутанол; 2 — *втор*-бутанол; 3 — *трет*-бутанол; 4 — толуол; 5 — циклогексанон

Рис. 5.3. Зависимость молекулярной массы от мольного соотношения реагентов при 70 °С и соотношении диан $\text{NaOH} = 1$ 2 (продолжительность реакции 60 мин) в различных растворителях:

1 — *n*-бутанол; 2 — *втор*-бутанол; 3 — *трет*-бутанол

чения средне- и высокомолекулярных олигомеров. Они могут образовываться также и при взаимодействии низкомолекулярных олигомеров с дигидроксидифенилпропаном по схеме:



Этот процесс обычно проводят в расплаве при температурах 160—210 °С, часто в присутствии катализаторов — третичных аминов. Этот способ получения диановых эпоксидных олигомеров принято называть *методом сплавления*.

Олигомеры, полученные методом сплавления, отличаются более широким молекулярно-массовым распределением, чем олигомеры, синтезированные из эпихлоргидрина и дигидроксидифенилпропана. Так, для двух олигомеров, полученных методами конденсации и сплавления, со средней молекулярной массой 1000 отношение M_w/M_n соответственно равно 1,1 и 2,43.

Метод гетерофазной конденсации эпихлоргидрина с дигидроксидифенилпропаном имеет целый ряд преимуществ по сравнению с методом сплавления. Прежде всего, он универсален и позволяет получать полимеры с очень широким диапазоном молекулярных масс (от 600 до 60 000). Процесс ведут в мягких условиях (при 70—80 °С) и получают олигомеры, более однородные по составу (узкое молекулярно-массовое распределение). Этот метод позволяет осуществить синтез олигомеров в одну стадию и открывает возможность проведения процесса непрерывным способом.

Синтез низкомолекулярных эпоксидных олигомеров (с молекулярной массой 350—500), которые получают при большом избытке эпихлоргидрина, одновременно играющего роль растворителя, проводят следующим образом. В реактор загружают эпихлоргидрин и дигидроксидифенилпропан и при работающей мешалке порциями загружают NaOH в виде 40%-ного водного раствора. Температура реакционной массы постепенно повышается до 65—75 °С. По окончании процесса (через 8—16 ч) непрореагировавший эпихлоргидрин отгоняют под вакуумом, олигомер растворяют в толуоле и толуольный раствор промывают водой для удаления NaCl. Затем толуол отгоняют под вакуумом при 140—150 °С.

Полученный низкомолекулярный эпоксидный олигомер представляет собой (см. табл. 5.1) низковязкую жидкость с высоким содержанием эпоксидных групп и используется в лакокрасочной промышленности в основном для получения эпоксидных материалов с высоким содержанием основного вещества или без растворителей.

Синтез средне- и высокомолекулярных олигомеров методом гетерофазной конденсации эпихлоргидрина и дигидроксидифенилпропана в настоящее время осуществляется периодическим и непрерывным способами, причем первый является более распространенным. Периодическая технологическая схема производства среднемолекулярного эпоксидного дианового олигомера гетерофазной конденсацией приведена на рис. 5.4.

В реактор 9, снабженный пароводяной рубашкой, загружают дигидроксидифенилпропан и эпихлоргидрин. Реакционную массу нагревают до 50 °С и постепенно, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше указанной, загружают гидроксид натрия в виде 15%-ного водного раствора. Реактор при этом охлаждают водой из-за возможного перегрева реакционной

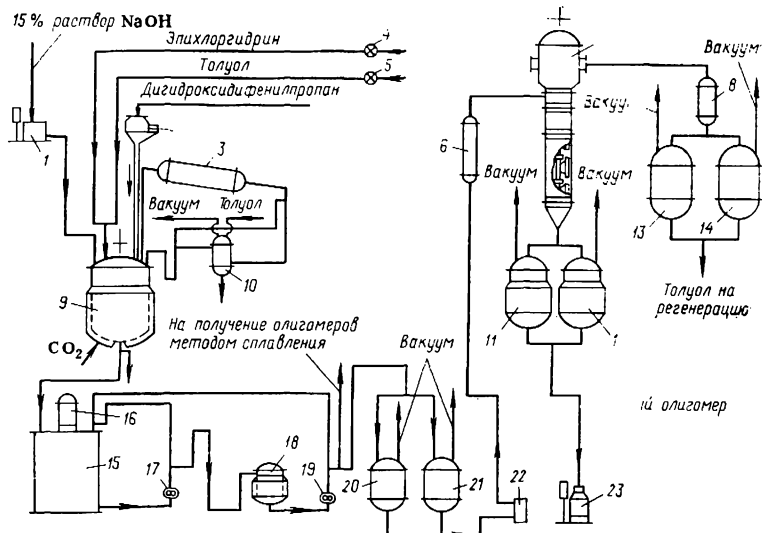


Рис. 5.4. Технологическая схема производства диановых эпоксидных олигомеров методом конденсации эпихлоргидрина и дигидроксицифенилпропана периодическим способом:

1 — весовой мерник; 2 — автоматические порционные весы; 3, 8, 16 — конденсаторы; 4, 5 — жидкостные счетчики; 6 — подогреватель; 7 — тонколеночный роторный испаритель; 9 — реактор с пароводяной рубашкой; 10 — разделительный сосуд; 11, 12 — сборники; 13, 14 — вакуум-приемники; 15 — промежуточная емкость; 17, 19 — шестеренчатые насосы; 18 — тарельчатый фильтр; 20, 21 — сборники фильтрованного раствора олигомера; 22 — насос-дозатор; 23 — тара

массы (реакция экзотермична). По окончании загрузки NaOH температуру постепенно повышают до 70—80 °С и ведут процесс в течение заданного времени. Затем в реактор 9 добавляют толуол, перемешивают при температуре 30—55 °С (до полного растворения олигомера) и дают отстояться реакционной массе, в результате чего она расслаивается: верхний слой — раствор олигомера в толуоле, и нижний — водно-солевой слой. Нижний слой отделяют, а оставшийся раствор олигомера нейтрализуют диоксидом углерода. Далее проводят осушку раствора олигомера отгонкой от него оставшейся воды в разделительный сосуд 10 в виде азеотропной смеси с толуолом. Осушенный олигомер сливают из реактора в емкость 15 и оттуда насосом 17 передают на фильтрацию (схема предусматривает возможность многократной фильтрации до отсутствия ионов хлора). Для выделения олигомера из толуольного раствора толуол отгоняют в тонколеночном роторном испарителе 7, работающем в непрерывном режиме под вакуумом при 120 °С. В испаритель раствор олигомера подают из сборников 20 и 21 посредством дозирующего насоса 22 через подогреватель 6. Отогнанный толуол собирают в приемники 13 и 14, а олигомер — в сборники 11 и 12, из которых он направляется на фасовку.

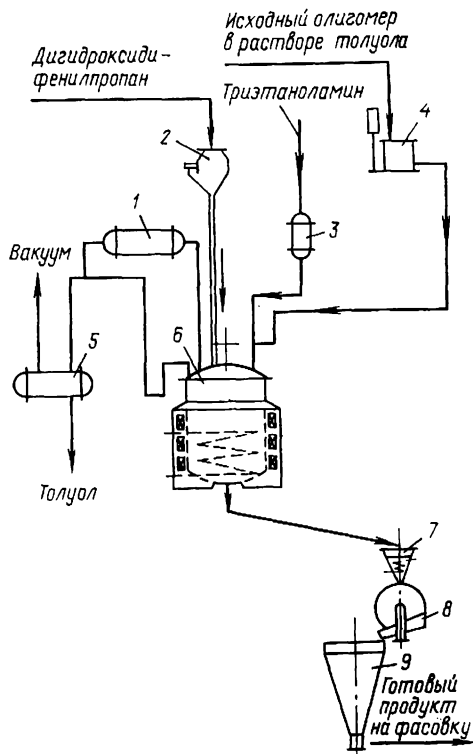
На рис. 5.5 представлена технологическая схема производства среднемолекулярного эпоксидного олигомера методом сплавления.

По этой схеме синтез олигомера проводят в реакторе с электроиндукционным обогревом 6. В качестве исходных компонентов при синтезе олигомера

Рис. 5.5. Технологическая схема производства диановых эпоксидных олигомеров методом сплавления:

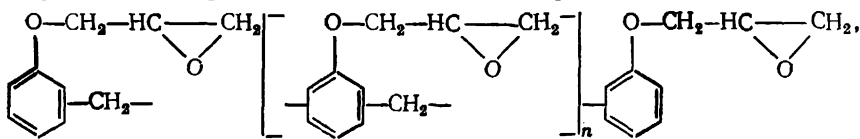
1 — конденсатор; 2 — автоматические порционные весы; 3 — объемный мерник; 4 — весовой мерник; 5 — вакуум-приемник; 6 — реактор с электроиндукционным обогревом; 7 — обогреваемый приемник расплава олигомера; 8 — барабан-кристаллизатор; 9 — приемный бункер

используют дигидроксиdifенилпропан и раствор олигомера с молекулярной массой 600 в толуоле. Использование олигомера в виде раствора облегчает его загрузку в аппарат. Обычно используют осушенный и отфильтрованный 40%-ный раствор олигомера, который является промежуточным продуктом технологического процесса получения этого олигомера (см. схему на рис. 5.4). Первой операцией технологического процесса является отгонка толуола от раствора исходного эпоксидного олигомера. Для этого в реактор 6 загружают необходимое количество раствора олигомера из весового мерника 4 и при температуре до 120 °С отгоняют толуол в приемник 5. Для более полного удаления толуола процесс можно вести под вакуумом. После отгонки толуола в реактор вводят дигидроксиdifенилпропан, катализатор (триэтанолламин) и ведут процесс, осуществляя контроль по температуре размягчения продукта реакции. По окончании процесса олигомер сливают через обогреваемый приемник 7 на барабан-кристаллизатор 8, с которого он сыпается в приемный бункер 9 и направляется на фасовку.



5.2.1.2. Эпоксидированные новолачные олигомеры (полиэпоксиды)

Для получения эпоксидных олигомеров типа глицидиловых эфиров фенолов в качестве исходного фенольного компонента используют также фенолоформальдегидные олигомеры новолачного типа. Структуру эпоксидированных новолачных олигомеров можно представить следующим образом:



где $n = 0 - 10$.

В отличие от диановых эпоксицирированные новолачные олигомеры имеют более высокую функциональность (обычно в пределах 2,2—12), поэтому их принято называть *полиэпоксидами*.

Химические реакции, лежащие в основе процесса синтеза таких олигомеров, аналогичны реакциям, рассмотренным для диановых олигомеров. Процесс протекает в две стадии: вначале идет присоединение эпихлоргидрина к фенольному гидроксилу, а затем — дегидрохлорирование образовавшихся хлоргидриновых эфиров.

Технология процесса получения эпоксицирированных новолачных соединений имеет, однако, некоторые особенности. При получении этих олигомеров используют следующие соотношения исходных компонентов:

	Содержание, моль	Содержание, % (масс.)
Новолачный олигомер	1*	14,5
Эпихлоргидрин	6	75
NaOH (твердый)	1,7	10,5

* В эквивалентах OH-групп.

Как видно из приведенных данных, эпихлоргидрин берут в значительном избытке (в шестикратном по отношению к фенольной гидроксильной группе), поэтому он одновременно является и растворителем. Процесс можно вести как в присутствии водного раствора щелочи 20—40%-ной концентрации, так и в присутствии твердого NaOH. В последнем случае удается предотвратить протекание целого ряда побочных реакций, связанных с присутствием в реакционной системе воды.

Измельченный новолачный олигомер растворяют в эпихлоргидрине (соотношение OH : эпихлоргидрин равно 1 : 5) при 55—60 °С, после чего в реактор при работающей мешалке загружают твердый NaOH из расчета 1,1 моль на одну фенольную гидроксильную группу. Температуру поднимают до 75 °С и ведут процесс поликонденсации в течение 2 ч, после чего нейтрализуют реакционную массу диоксидом углерода до нейтральной реакции по фенолфталеину. К реакционной массе добавляют оставшееся количество эпихлоргидрина и отделяют выпавший осадок NaCl фильтрованием. Для более полного завершения реакции дегидрохлорирования проводят повторную обработку реакционной массы твердым NaOH (дополнительно вводя 0,6 моль последнего) при 60—65 °С в течение 1 ч. Раствор олигомера в эпихлоргидрине нейтрализуют CO₂ и отмывают водой до отрицательной реакции на ионы хлора, после чего отгоняют избыточный эпихлоргидрин при остаточном давлении 80 кПа, постепенно повышая температуру от 90 до 120 °С.

Свойства эпоксиноволачных олигомеров определяются в основном структурой исходного новолачного соединения (табл. 5.2).

Как видно из приведенных данных, содержание эпоксицирированных групп в эпоксиноволачных олигомерах (а следовательно,

Таблица 5.2

Число фенольных ядер в исходном новолачном соединении	Характеристика эпоксиноволачного олигомера		
	внешний вид	содержание эпоксидных групп, %	содержание общего хлора, %
2—3	Вязкая жидкость Смолообразный продукт	20—24	1,1—1,65
10—12		20—25	1,9—2,13

и эпоксидный эквивалент) не изменяется в зависимости от молекулярной массы. Число эпоксидных групп в молекуле определяется числом фенольных звеньев исходного новолачного соединения.

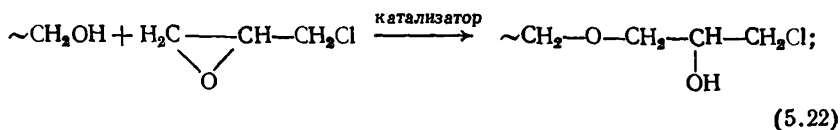
Большое число эпоксидных групп в эпоксиноволачных олигомерах и их более плотная упаковка обуславливают высокую плотность сшивки структурированных материалов, что, в свою очередь, приводит к получению покрытий с высокими защитными свойствами.

5.2.1.3. Алифатические эпоксидные олигомеры

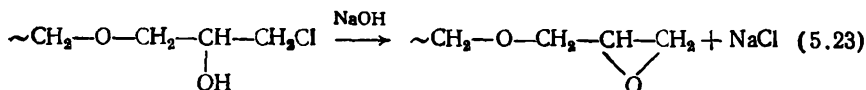
Алифатическими эпоксидными олигомерами называют глицидиловые эфиры ди- и полиатомных спиртов.

Исходным сырьем для их получения служат эпихлоргидрин и ди- и полиатомные спирты, такие как этиленгликоль, ди- и триэтиленгликоли, глицерин, триметилолэтан и триметилпропан. В основе процессов получения этих олигомеров лежат следующие основные реакции:

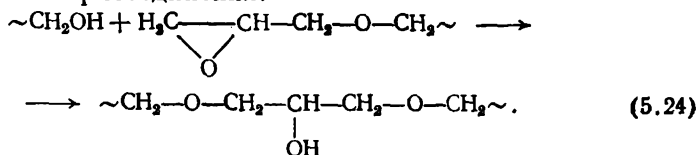
реакция эпихлоргидрина со спиртовой гидроксильной группой с образованием хлоргидриновых эфиров:



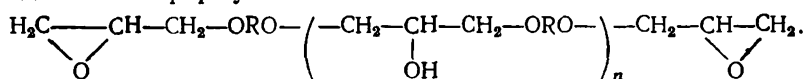
дегидрохлорирование хлоргидриновых эфиров гидроксидом натрия:



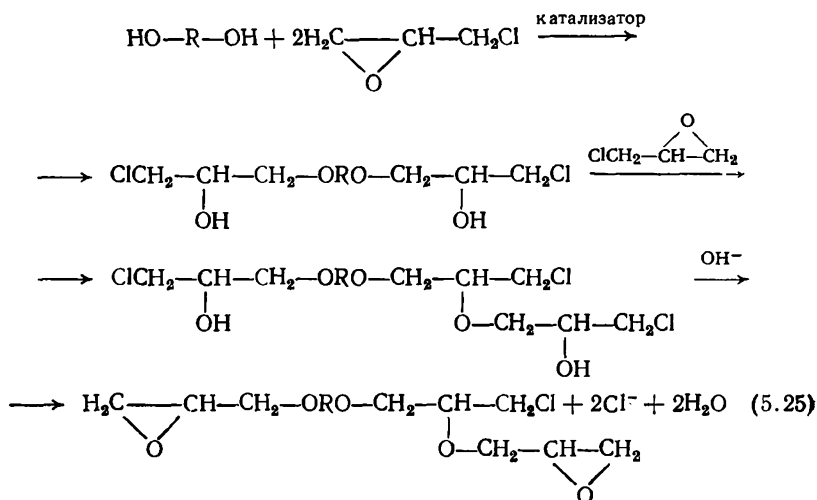
реакция полиприсоединения:



С учетом протекания этих реакций структура алифатических эпоксидных олигомеров из двухатомных спиртов аналогична структуре диановых олигомеров и в общем виде может быть представлена формулой:



Следует отметить, что синтез алифатических эпоксидных олигомеров осложняется тем, что гидроксильные группы хлоргидриновых эфиров, являясь также алифатическими, реагируют с эпоксидами с той же скоростью, что и исходный полиол. Это приводит к образованию разветвленных олигомеров с высоким содержанием неомыляемого хлора, как, например:



Глицидиловые производные спиртов можно получать одно- или двухстадийными методами.

Наиболее целесообразен двухстадийный метод, поскольку он обеспечивает получение эпоксидных олигомеров с узким молекулярно-массовым распределением и низкой вязкостью. По этому методу на первой стадии проводят реакцию эпихлоргидрина и полиола в присутствии протонных или апротонных кислот (например, H_2SO_4 , SnCl_4 , комплексы BF_3) с образованием хлоргидриновых эфиров. Последние подвергают дегидрохлорированию под действием основных агентов, преимущественно NaOH . Дегидрохлорирование целесообразно проводить в присутствии несмешивающихся с водой растворителей, которые экстрагируют полиглицидиловые эфиры по мере их образования, что сводит к минимуму протекание побочных реакций.

Таблица 5.3

Компонент		II	III
Диэтиленгликоль	1/16,5	—/—	—/—
Триэтиленгликоль	—/—	1/29,8	—/—
Триметилпропан	—/—	—/—	1/12,5
Эпихлоргидрин	5/71,7	3/55	9/77,0
Гидроксид натрия	1,9/11,8	1,9/15,2	2,85/10,5

Однако на практике эпоксидные олигомеры чаще получают более технологичным одностадийным методом. В качестве катализатора обеих стадий используют гидроксид натрия. В этом случае обе стадии процесса протекают одновременно. Процесс ведут в избытке эпихлоргидрина ($\approx 1,5$) для подавления вторичных процессов полиприсоединения при 80—100°C. Гидроксид натрия в реакционную смесь вводят в виде 50%-ного раствора или твердого продукта. При применении твердого продукта резко снижается количество воды в реакционной системе, что в значительной степени позволяет предотвратить реакции гидролиза эпоксидных групп эпихлоргидрина и образующегося олигомера.

В табл. 5.3 приведены типовые рецептуры (I—III) получения алифатических эпоксидных олигомеров.

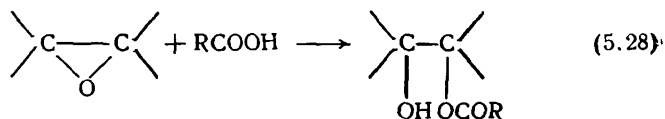
Алифатические эпоксидные олигомеры представляют собой низковязкие низкомолекулярные продукты с высоким содержанием эпоксидных групп (табл. 5.4).

Олигомеры, полученные одностадийным способом, отличаются более низким содержанием эпоксидных групп (за счет протекания вторичных реакций и гидролиза эпоксидных групп) и повышенными молекулярной массой и вязкостью.

Таблица 5.4. Характеристика алифатических эпоксидных олигомеров

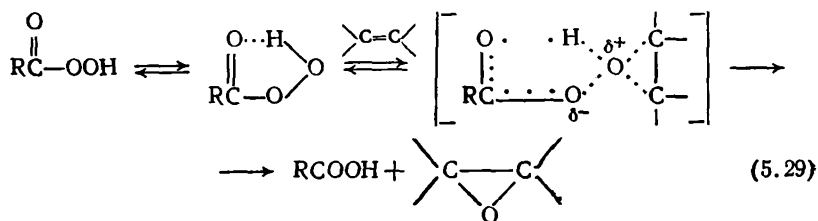
Исходный спирт	
наименование	формула
Этиленгликоль	$\text{HOCH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$
Диэтиленгликоль	$\text{HOCH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$
Триэтиленгликоль	$\text{HOCH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$
Триметилпропан	$\text{CH}_3\text{—C(CH}_2\text{OH)}_3$
Триметилпропан	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C(CH}_2\text{OH)}_3$

ствием α -оксида с образовавшейся карбоновой кислотой:



Подавлению этого побочного процесса способствует умеренная температура (20—40°C) и использование малополярных апротонных растворителей. При этих условиях выход эпоксидных соединений достигает 95%.

Реакция Прилежаева строго стереоспецифична: окисление олефинов надкислотами практически всегда приводит к *цис*-присоединению по двойной связи. Полагают, что реакция протекает по следующему механизму. Надкислота в малополярных средах находится в циклическом состоянии с внутримолекулярной водородной связью, обеспечивающей появление частичного положительного заряда на одном из кислородных атомов и возможность электрофильного присоединения к олефину:



В гидроксилсодержащих растворителях и в кислой среде водородная связь разрушается, и скорость эпоксицирования снижается. При окислении олефинов, содержащих гетероатомы (например, N, S), окислитель обычно направляется преимущественно на их окисление. Однако если гетероатом входит в

молекулу уже в окисленном состоянии $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)$ или его элект-

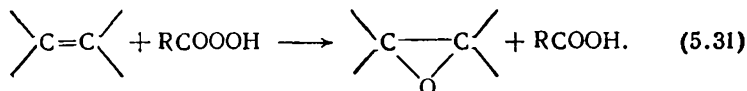
ронные пары заняты (солеобразование, ацилирование), то в этом случае возможно окисление двойной связи олефина. Находящиеся в пространственной близости или непосредственно стоящие у двойной связи полярные группы, не способные окисляться надкислотами, не препятствуют реакции эпоксицирования этих связей, однако оказывают значительное влияние на скорость реакции. Так, электроноакцепторные заместители замедляют, а электронодонорные — ускоряют реакцию эпоксицирования.

В настоящее время самым типичным представителем органических надкислот, используемым в промышленности, является надкусная кислота. Иногда находят применение надму-

равнинная кислота. Процесс можно проводить в одну или две стадии. При двухстадийном процессе на первой стадии получают надкислоту при взаимодействии органической кислоты и пероксида водорода:



На второй стадии проводят собственно эпокси́дирование олефина полученной и выделенной надкислотой:

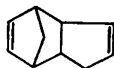


При одностадийном методе эпокси́дирование проводят надкислотой, образующейся непосредственно в процессе реакции (*in situ*). В этом случае обычно используют кислые катализаторы — серную кислоту или катионообменные смолы, катализирующие стадию образования надкислоты.

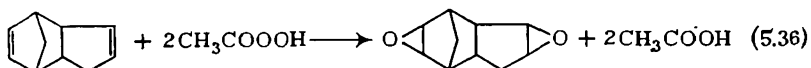
5.2.2.1. Циклоалифатические эпоксидные соединения

К этой группе пленкообразующих относятся мономерные циклоалифатические соединения, содержащие не менее двух эпоксидных групп. Сырьем для синтеза таких олигомеров служат различные ненасыщенные циклоалифатические соединения, содержащие две или более олефиновые связи. Эпоксидные группы вводят методами электрофильного окисления, для чего используют преимущественно органические надкислоты.

В качестве исходных циклоолефинов для получения циклоалифатических эпоксидов используют дициклопентадиен — дешевый, широкодоступный продукт, являющийся отходом ряда нефтехимических производств (т. пл. 33 °С)

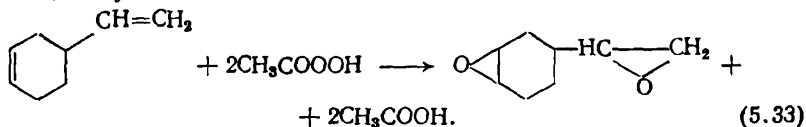


При эпокси́дировании дициклопентадиена надуксусной кислотой получают соответствующий диэпоксид

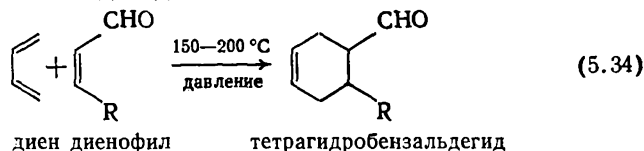


Эпокси́дирование проводят 25%-ным раствором надуксусной кислоты в этилацетате. Диэпоксид дициклопентадиена — кристаллический продукт с т. пл. 183 °С и содержанием эпоксидных групп 48—52%.

Эпоксидированием винилциклогексена соответствующий диэпоксид получают по схеме



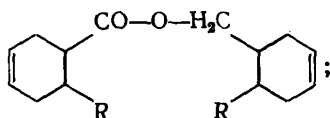
Широко распространенным способом получения исходных циклоолефинов для дальнейшего эпоксидирования является синтез аддуктов по реакции Дильса — Альдера. В качестве диена чаще всего используют бутадиев, а диенофилами служат ненасыщенные соединения, способные к дальнейшим превращениям с образованием ди- и полиолефинов, например акролеин или кротоновый альдегид:



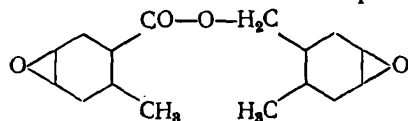
где R — H или алкил.

На основе тетрагидробензальдегида получают циклоалифатические диэпоксиды, содержащие сложноэфирные или ацетальные группы.

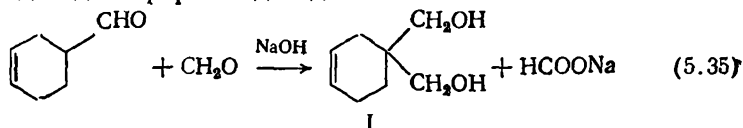
Так, из тетрагидробензальдегида в присутствии триизопропилата алюминия по реакции Тищенко получают диолефин вида



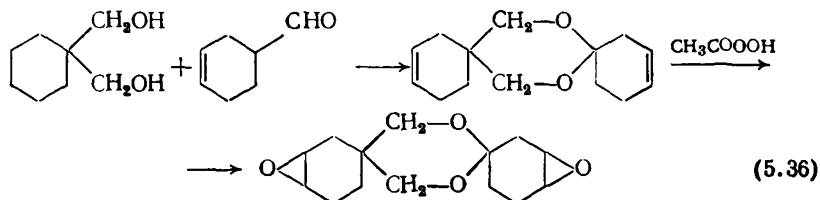
при эпоксидировании которого надуксусной кислотой образуется (в случае R=CH₃) 3',4'-эпокси-6'-метилциклогексилметилэфир 3,4-эпокси-6-метилциклогексенкарбоновой кислоты:



Промежуточным продуктом для получения циклоалифатических эпоксидов ацетальной структуры служит 1,1-бис-(оксиметил)циклогексен-3 (I), полученный взаимодействием тетрагидробензальдегида с формальдегидом:



При последующем взаимодействии продукта I со вторым молем тетрагидробензальдегида образуется циклический ацеталь, в результате эпексидирования которого получен 3',4'-эпоксигидробензаль-3,4-эпокси-1,1-бис(оксиметил)циклогексан:

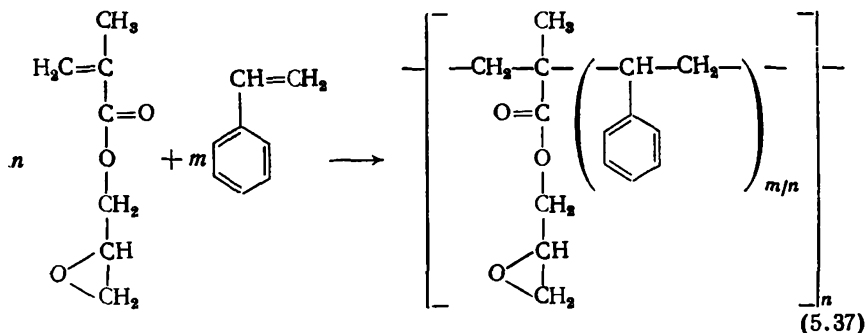


Циклоалифатические диэпоксиды со сложноэфирными и ацетальными группами характеризуются низкой вязкостью, что позволяет использовать их в материалах, не содержащих растворителей.

Циклоалифатические эпоксидные соединения характеризуются высокой стабильностью свойств и состава, поскольку они представляют собой не смесь полимергомологов, а индивидуальные вещества. Циклоалифатические соединения с эпоксидными группами представляют собой компактные молекулы с низкой молекулярной массой, при отверждении которых образуются трехмерные структуры с большой плотностью поперечных связей, непосредственно соединяющих циклы. Это приводит к получению материалов с повышенной жесткостью и теплостойкостью.

5.2.3. Получение эпоксидных пленкообразующих полимеризацией и сополимеризацией непредельных мономеров, содержащих эпоксидную группу

По этому методу путем радикальной полимеризации (сополимеризации) непредельных мономеров, содержащих эпоксидную группу, получают высокомолекулярные полимеры с эпоксидными группами в боковых цепях. Для введения эпоксидных



групп обычно используют такие мономеры, как глицидиловые эфиры акриловой и метакриловой кислот (глицидилакрилат, глицидилметакрилат). Молекулярную массу и структуру (чередование звеньев) полимеров регулируют обычными способами, используемыми при проведении радикальной сополимеризации (см. гл. 7).

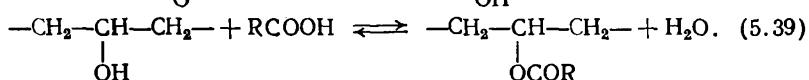
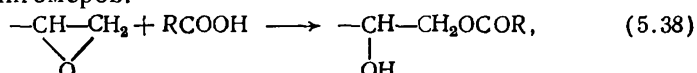
5.2.4. Этерифицированные диановые эпоксидные олигомеры

Особую группу эпоксидных пленкообразующих представляют продукты модификации эпоксидиановых олигомеров монокарбоновыми кислотами. Такие олигомеры практически не содержат в своей структуре эпоксидных групп, поэтому их отнесение к эпоксидным пленкообразующим весьма условно. К этому типу пленкообразующих относят обычно эпоксиэфиры и эпоксиакрилаты.

Эпоксиэфиры

Эпоксиэфирами называют продукты модификации эпоксидных олигомеров жирными кислотами. Наиболее часто эпоксиэфиры получают на основе эпоксидных диановых олигомеров с молекулярной массой 800—1600. Для этерификации используют преимущественно кислоты высыхающих и полувсыхающих масел (льняного, дегидратированного касторового, соевого), а также кислоты канифоли и таллового масла. Такая модификация позволяет получать внутренние пластифицированные термореактивные олигомеры, в которых роль пластификатора играют жирнокислотные остатки.

В основе процесса получения эпоксиэфиров лежат реакции карбоновых кислот с эпоксидными и гидроксильными группами диановых олигомеров:



Механизм этих реакций был рассмотрен ранее.

Эпоксидные группы этерифицируются кислотами в более мягких условиях по сравнению с гидроксильными, причем для этой реакции чрезвычайно эффективен основной катализ (третичные амины, соли щелочных металлов). В силу этого полная этерификация диановых эпоксидных олигомеров является двухстадийным процессом. Первая стадия — этерификация эпоксидных групп — протекает уже при 130—160 °С (даже в отсутствие основных катализаторов). Вторую стадию — этерификацию гидроксильных групп — следует проводить при температуре не ниже 220 °С, причем из-за равновесности этой реакции в ходе процесса необходимо удалять образующуюся воду.

В зависимости от количества жирной кислоты-модификатора, принимающей участие в образовании эпоксиэфиров, различают так называемые «полные» и «неполные» эпоксиэфиры. Под полными понимают такие продукты, в которых этерификации подверглись почти все функциональные группы эпоксидного олигомера (эпоксидные и гидроксильные). Практически, однако, получить степень этерификации выше 0,9 невозможно. Неполными эпоксиэфирами называют продукты, содержащие значительное число свободных гидроксильных и, возможно, эпокси групп.

По аналогии с алкидными олигомерами эпоксиэфиры принято разделять в зависимости от степени этерификации на жирные (70—90%), средние (50%) и тощие (30—45%).

Эпоксиэфиры получают в расплаве или азеотропным методом, причем последний предпочтителен. Процесс можно вести двухстадийно. На первой стадии проводят этерификацию эпоксидных групп в более мягких условиях (особенно в присутствии солей щелочных металлов или третичных аминов), а на второй стадии — этерификацию вторичных гидроксильных групп вдоль цепи молекулы эпоксидного олигомера с азеотропной отгонкой образующейся воды. Иногда обе стадии проводят одновременно при 220—230 °С, причем в этом случае основной катализатор не применяют.

Схема технологического процесса получения эпоксиэфира на основе эпоксидного дианового олигомера с молекулярной массой 1600 и жирных кислот льняного или дегидратированного касторового масла приведена на рис. 5.6. Схемой предусмотрено растворение готового продукта в ксилоле и выпуск товарного продукта в виде 50%-ного раствора.

Для получения эпоксиэфира исходные реагенты брали в следующих отношениях:

Эпоксидный олигомер с молекулярной массой 1600	1/56,5*
Жирные кислоты льняного или дегидратированного касторового масла	3,85/37,7
Ксилол	—/5,7

* В числителе — в молях, в знаменателе — в % (масс.).

В реактор 6, снабженный электроиндукционным обогревом и внутренним змеевиком для предварительного подогрева водяным паром и охлаждения водой, загружают эпоксидный олигомер через порционные весы 2, жирные кислоты растительных масел из весового мерника 7 и ксилол. Реакционную массу нагревают до 120 °С, после чего начинают перемешивание и продолжают нагрев до 230 °С. Этерификацию проводят при этой температуре, удаляя выделяющуюся при реакции воду в виде азеотропной смеси с ксилолом. Процесс контролируют по кислотному числу. После окончания этерификации продукт поступает в смеситель 8, где его охлаждают до 140 °С и растворяют в ксилоле до получения 45—50%-ного раствора. Полученный лак фильтруют на тарельчатом фильтре 11 и отправляют к потребителю.

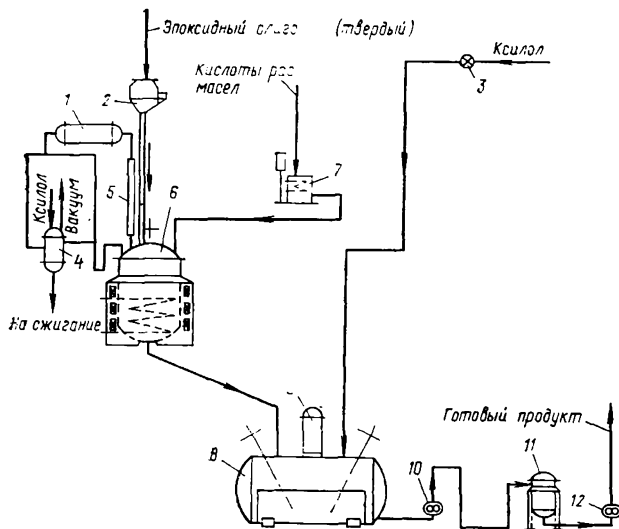


Рис. 5.6. Технологическая схема производства эпоксиэфиров:

1, 9 — конденсаторы; 2 — автоматические порционные весы; 3 — жидкостной счетчик; 4 — разделительный сосуд; 5 — теплообменник; 6 — реактор с электрондукционным обогревом; 7 — весовой мерник; 8 — смеситель; 10, 12 — шестеренчатые насосы; 11 — тарельчатый фильтр

Свойства эпоксиэфиров определяются степенью их этерификации, типом использованных для этого жирных кислот, а также молекулярной массой эпоксидного олигомера. С увеличением содержания жирных кислот повышается растворимость эпоксиэфиров в ароматических, а иногда и алифатических углеводородах, а также улучшается их смачивающая способность по отношению к пигментам. Вязкость растворов эпоксиэфиров возрастает с увеличением молекулярной массы эпоксидного олигомера и с уменьшением степени этерификации.

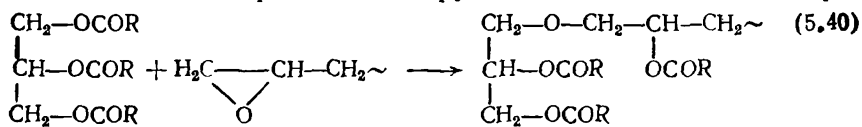
Отверждение жирных и средних эпоксиэфиров, так же как и алкидов, модифицированных высыхающими и полувсыхающими маслами, протекает по механизму окислительной полимеризации под действием кислорода воздуха в присутствии сиккативов (см. гл. 8). Продолжительность процесса отверждения при этом составляет 24 ч при 18—22 °С и 2 ч — при 70 °С. Полученные покрытия отличаются высокими физико-механическими показателями. Атмосферостойкость таких покрытий сопоставима с атмосферостойкостью алкидных покрытий. Покрытия отличаются повышенной щелочестойкостью по сравнению с алкидными, так как в основной цепи полимера не содержится не стойких к гидролизу сложноэфирных связей.

Тошние эпоксиэфиры совмещаются с феноло-, карбамидо- и меламиноформальдегидными олигомерами, образуя материалы

горячего отверждения. При повышенной температуре ($\geq 150^\circ\text{C}$) или в присутствии катализаторов происходит взаимодействие свободных гидроксильных групп эпоксиэфира с метилольными (или алкоксиметилольными) группами второго компонента. Полученные покрытия отличаются повышенной твердостью, водо- и хемостойкостью. Они используются для защиты труб и различных видов тары.

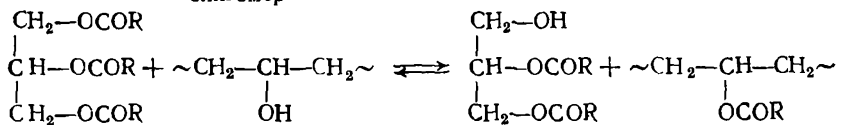
К эпоксиэфирам также относят оксидноалкидные олигомеры, которые получают различными способами. Наиболее распространенным способом является этерификация оксидного олигомера (преимущественно по оксидной группе) алкидом с концевыми карбоксильными группами. Для этой цели обычно используют низкомолекулярные оксидные олигомеры и алкид с кислотным числом 45—60 мг КОН/г.

Оксидный олигомер может быть использован также при синтезе алкидов в качестве одного из гидроксилсодержащих компонентов. Так, по одному из методов на первой стадии проводят алкоголиз масла оксидным олигомером при 250°C в присутствии катализатора СаО. Процесс идет как по оксидным, так и по гидроксильным группам оксидного олигомера:



масло

эпоксидный
олигомер



масло

фрагмент
эпоксидного
олигомера

(5.41)

На второй стадии продукты алкоголиза обрабатывают фталевым ангидридом и проводят процесс поликонденсации. В результате таких превращений получают алкид, спиртовый компонент которого состоит из смеси глицерина и оксидного олигомера.

При использовании свободных жирных кислот растительных масел процесс ведут следующим образом. На первой стадии оксидный олигомер этерифицируют жирными кислотами [см. реакции (5.38) и (5.39)]. На второй стадии в реакционную смесь вводят фталевый ангидрид и полиол (глицерин, пентаэритрит) и проводят совместную поликонденсацию.

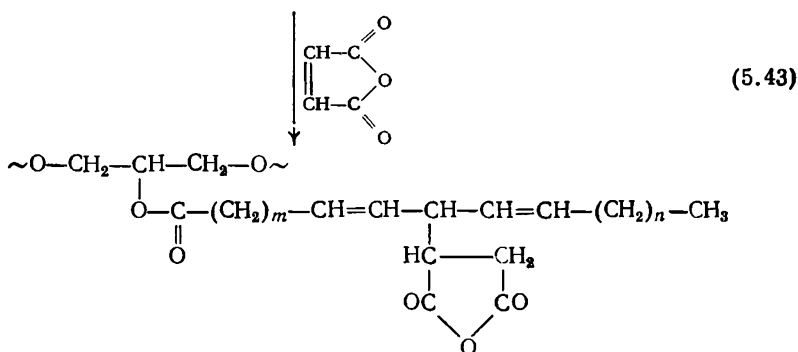
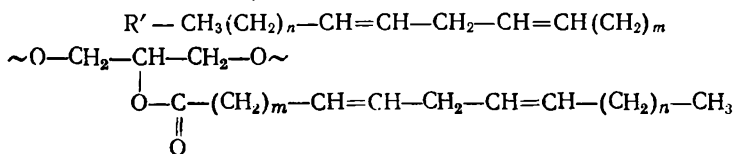
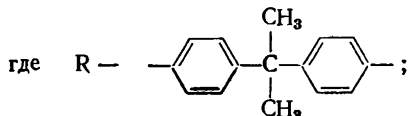
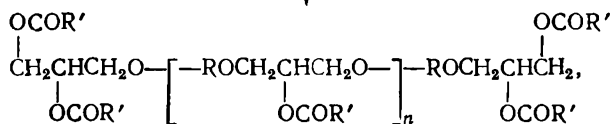
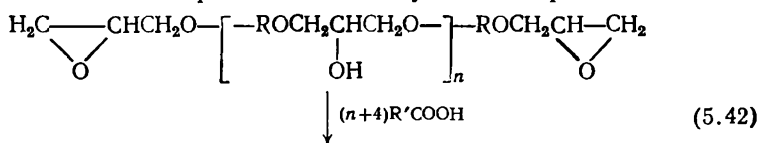
Свойства таких оксиалкидных олигомеров аналогичны свойствам обычных эпоксиэфиров, рассмотренных ранее.

Водоразбавляемые эпоксиэфиры

Одна из важных областей применения эпоксиэфиров — использование их для получения водоразбавляемых материалов. Для придания эпоксиэфирам способности растворяться в воде в них вводят свободные карбоксильные группы по реакции с малеиновым (малеинизация) или фталевым ангидридами.

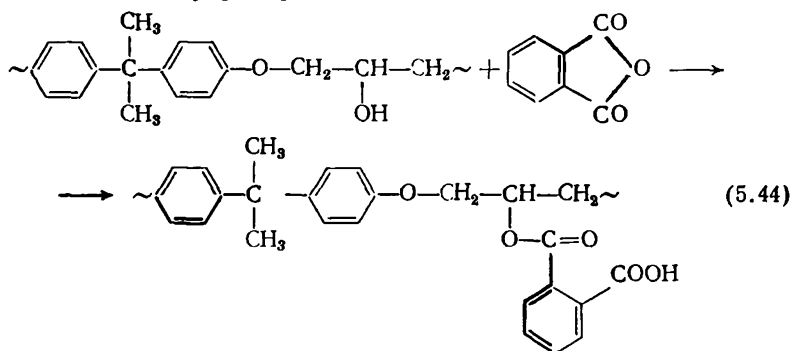
Для малеинизации используют полные эпоксиэфир с минимальным содержанием гидроксильных групп во избежание гелеобразования. Реакция присоединения малеинового ангидрида протекает по двойным связям жирнокислотных остатков (по α -метиленовым группам или по реакции Дильса — Альдера).

Схему процесса получения водоразбавляемого эпоксиэфира такого типа можно представить следующим образом:



Стадию маленинизации [реакция (5.43)] проводят в течение 4 ч при 175 °С или в течение 1 ч при 200 °С. Малениновый ангидрид вводят в количестве 10% от массы жирных кислот. Полученный продукт растворяют в монобутиловом эфире этиленгликоля, нейтрализуют 25%-ным раствором аммиака и разбавляют водой.

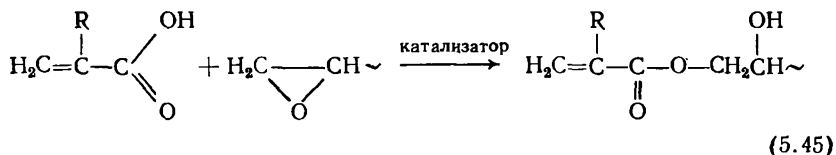
Для получения водоразбавляемых эпоксиэфиров по реакции с фталевым ангидридом используют неполные (тощие) эпоксиэфиры. Взаимодействие гидроксильных групп неполного эпоксиэфира с фталевым ангидридом протекает при 165 °С с образованием кислых эфиров фталевой кислоты:



Полученный продукт растворяют в монобутиловом эфире этиленгликоля, нейтрализуют триэтиламином и разбавляют водой.

Эпоксиакрилаты

Эпоксиакрилатами принято называть (мет)акрилированные производные эпоксидных олигомеров, чаще всего диановых. Их получают этерификацией эпоксидного олигомера ненасыщенными монокарбоновыми кислотами (акриловой или метакриловой) по схеме



Реакцию проводят при 90—100 °С в присутствии катализаторов (третичные амины, соли карбоновых кислот) и ингибиторов для предотвращения радикальной полимеризации (гидрохинон).

Эпоксиакрилаты являются перспективными пленкообразующими для лакокрасочных материалов УФ- и радиационного от-

верждения. Для получения лакокрасочных материалов, не содержащих органических растворителей, эпоксиакрилаты используют в сочетании с ненасыщенными мономерами-разбавителями, принимающими участие в процессе трехмерной радикальной сополимеризации с олигомером при отверждении. В качестве таких реакционноспособных разбавителей используют стирол, эфиры акриловой и метакриловой кислот и др. УФ-отверждение проводят в присутствии обычных фотоинициаторов и сенсibilизаторов — ароматических кетонов (бензофенон, ацетофенон), смеси кетонов с аминами и т. п.

Покрытия на основе эпоксиакрилатов отличаются высокой химической стойкостью, твердостью, блеском. Физико-механические показатели покрытий в значительной степени определяются природой активного разбавителя. Лакокрасочные материалы на основе эпоксиакрилатов радиационного и УФ-отверждения находят применение для окраски рулонного металла, консервной тары, в полиграфической промышленности для офсетной печати. В последнее время отверждаемые радиацией лакокрасочные материалы все шире используются для изготовления и защиты плат печатного монтажа с радиодеталями, получения маркировочных и других красок.

5.3. ПРОЦЕССЫ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ

Эпоксидные пленкообразующие представляют собой реакционноспособные олигомеры, которые переходят в неплавкое и нерастворимое состояние только под действием отвердителей.

Несмотря на структурное разнообразие эпоксидных пленкообразующих, наличие в их молекулах эпоксидных групп обуславливает сходный характер процессов превращения их в полимеры трехмерного строения — отверждения. В ряде случаев в процессе отверждения принимают участие и другие функциональные группы, например гидроксильные.

Высокая активность эпоксидных групп по отношению к нуклеофильным и электрофильным реагентам позволила разработать различные отверждающие системы для эпоксидных олигомеров, эффективные в широком диапазоне температур — от 0 до 200 °С. По механизму действия все отвердители эпоксидных олигомеров принято классифицировать на две группы:

- 1) сшивающие отвердители — соединения с функциональными группами, способными к взаимодействию с эпоксидными и (или) гидроксильными группами эпоксидного олигомера;
- 2) каталитически действующие отвердители, под действием которых образование трехмерной структуры происходит за счет реакции полимеризации с раскрытием эпоксидного цикла.

Следует отметить, что такие высокомолекулярные продукты конденсации дигидроксибензилпропана с эпихлоргидрином, как фенокси-смолы, из-за высокой молекулярной массы ($\approx 60\,000$) могут использоваться и в качестве термопластичных материалов.

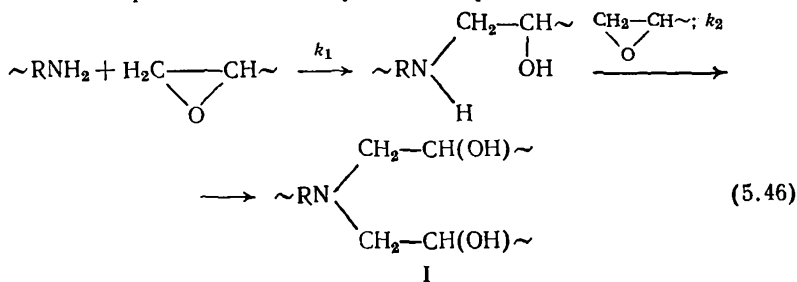
5.3.1. Сшивающие отвердители

Сшивающие отвердители переводят эпоксидные олигомеры в полимеры пространственного строения за счет химического взаимодействия как с эпоксидными, так и с гидроксильными группами. К сшивающим отвердителям относят ди- и полифункциональные соединения с амино-, карбоксильными, ангидридными, изоцианатными, метилольными и другими группами, реагирующие с эпоксидными олигомерами с образованием химических связей различной природы — аминных, сложноэфирных, уретановых и т. д.

5.3.1.1. Отвердители аминного типа

К отвердителям аминного типа относятся различные соединения, содержащие свободные аминогруппы, ответственные за образование сетчатого полимера. В качестве таких отвердителей используют алифатические и ароматические ди- и полиамины, продукты их модификации, а также олигоамидоамины с концевыми аминогруппами. Аминными отвердителями можно отверждать практически все виды эпоксидных олигомеров, за исключением эпоксиэфиров и циклоалифатических эпоксидов. Эпоксиэфиры не способны к отверждению аминами из-за отсутствия эпоксидных групп в своей структуре. Эпоксидные группы циклоалифатических эпоксидов обладают очень низкой реакционной способностью по отношению к аминам.

Схему процесса отверждения эпоксидных олигомеров аминами можно представить следующим образом:



Отношение скоростей первой и второй стадий определяется природой аминного компонента. Для алифатических аминов

лотностью, что вполне согласуется с механизмом катализа реакций α -оксидов с аминами электрофильными реагентами.

Рассмотрим основные типы аминных отвердителей, используемых в промышленности.

Алифатические полиамины

В качестве алифатических полиаминов для отверждения эпоксидных олигомеров широко используются следующие соединения:

1,6-Гексаметилендиамин $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ (т. пл. 42°C).

Диэтилентриамин $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (жидкость с т. кип. 208°C).

Триэтилентетрамин $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (жидкость с т. кип. 143°C при $1,3$ кПа).

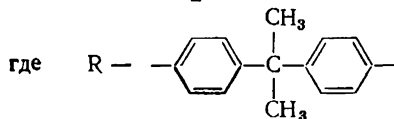
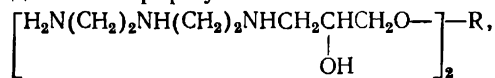
Полиэтиленполиамин $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (низковязкая смесь полимеромологов с $n=1-4$).

Эти отвердители обладают высокой активностью даже при температуре $\approx 20^\circ\text{C}$ (хотя степень отверждения при комнатной температуре не превышает $65-70\%$). Жизнеспособность эпоксидных композиций с алифатическими полиаминами невысока и составляет $1-3$ ч при $15-25^\circ\text{C}$. Полученные покрытия имеют невысокую эластичность, поскольку близко расположенные функциональные аминогруппы в отвердителе приводят к высокой частоте сшивки.

К существенным недостаткам алифатических полиаминов относятся также их высокая токсичность и помутнение покрытий, отвержденных без нагревания, что обусловлено образованием карбонатов аминов, не растворимых в эпоксидных композициях, за счет реакции аминогрупп отвердителя с диоксидом углерода из воздуха.

Модифицированные алифатические полиамины. Для улучшения свойств промышленных алифатических полиаминов, применяемых в качестве отвердителей эпоксидных олигомеров, был получен ряд их производных различной структуры и активности.

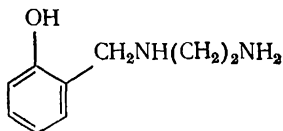
К таким модифицированным полиаминным отвердителям в первую очередь относятся аддукты полиаминов с мономерными и олигомерными эпоксидами, например с низкомолекулярным олигомером. Строение такого аддукта на примере диэтилентриамина и диглицидилового эфира 4,4'-дигидрокси-дифенилпропана можно представить формулой



Реакцию проводят при избытке аминного компонента. Аддукты могут быть выделены из реакционной массы отгонкой избыточного амина или использоваться в виде раствора в избытке амина (так называемые аддукты *in situ*)

Отверждение эпоксидных олигомеров их аддуктами с алифатическими полиаминами имеет ряд существенных преимуществ: уменьшается токсичность отвердителя, улучшаются физико-механические характеристики покрытий, устраняется характерное для отверждения алифатическими полиаминами помутнение покрытий. Вязкость аддуктов значительно выше, чем вязкость исходных полиаминов. Поскольку реакционная способность аддуктов ниже, чем алифатических полиаминов, для отверждения при пониженной температуре в композиции вводят ускорители отверждения — типа салициловой кислоты или фенолов. Такие композиции могут отверждаться при низких температурах и в условиях высокой влажности, например в строительстве для окраски в зимнее время на открытом воздухе. Кроме того, они используются для окраски по влажным поверхностям и под водой.

Другим способом модификации алифатических полиаминов с целью получения отвердителей высокой активности и улучшенными свойствами является совместная конденсация полиаминов с фенолом и формальдегидом. Так, например, продукт конденсации этилендиамина, фенола и формальдегида



представляет собой жидкий отвердитель с высокой активностью при 0—20 °С, образующий химически стойкие покрытия с высокими физико-механическими характеристиками.

Олигоамидоамины

В качестве отвердителей эпоксидных олигомеров широкое применение нашли низкомолекулярные олигоамиды с концевыми аминогруппами — олигоамидоамины. Их получают поликонденсацией алифатических полиаминов с производными алифатических кислот, например с димеризованными метиловыми эфирами жирных кислот растительных масел. Технология получения таких олигомеров рассмотрена в гл. 2.

Механизм отверждения эпоксидных олигомеров олигоамидоаминами аналогичен механизму отверждения алифатическими полиаминами, однако скорость реакции существенно ниже. При составлении эпоксидно-олигоамидоаминных композиций воз-

можно варьирование соотношения эпоксидный олигомер — отвердитель в широких пределах, что позволяет регулировать физико-механические и защитные свойства покрытий. Так, при избытке эпоксидного олигомера улучшаются защитные свойства покрытий, а при избытке отвердителя уменьшается продолжительность процесса отверждения и улучшаются физико-механические характеристики покрытий.

Следует отметить такие преимущества олигоамидаминов по сравнению с полиаминами, как меньшая летучесть и токсичность, а также высокие физико-механические показатели покрытий.

Ароматические амины

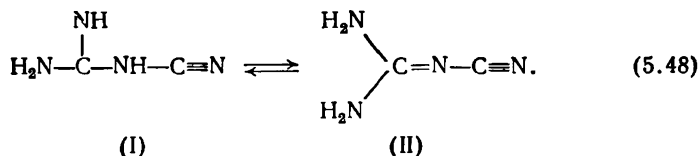
Для отверждения эпоксидных олигомеров используют также ароматические амины, которые в силу своей меньшей основности обладают более низкой реакционной способностью, чем алифатические полиамины. Наибольшее распространение получили такие ароматические амины, как *m*-фенилендиамин (т. пл. 62 °С); 4,4'-диаминодифенилметан (т. пл. 89 °С); 4,4'-диаминодифенилсульфон (т. пл. 175 °С).

Отверждение проводят при температуре 150 °С и выше. Ускорения процесса отверждения можно достичь, используя каталитические добавки (см. табл. 5.5). Покрытия, полученные с использованием ароматических аминов, отличаются теплостойкостью и исключительно высокой химической стойкостью. В последнее время ароматические амины нашли применение для получения эпоксидных порошковых покрытий.

Дициандиамид

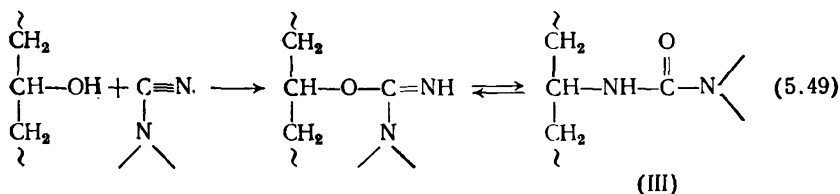
Дициандиамид $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{NH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{C}\equiv\text{N}$ (т. пл. 210 °С) используется для отверждения эпоксидных олигомеров, в основном в порошковых составах.

Дициандиамид существует в виде двух таутомерных форм:



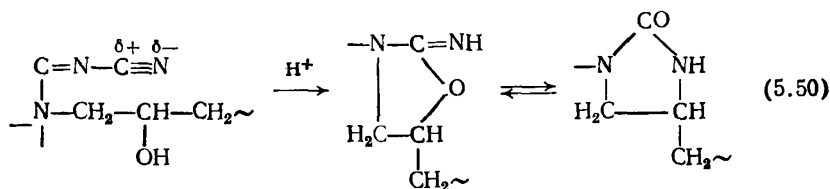
Образование сетчатой структуры происходит при температурах порядка 150 °С прежде всего за счет взаимодействия аминных групп дициандиамида в форме II с эпоксидными по обычной схеме эпоксиаминного взаимодействия [реакции (5.45),

(5.46) J. В присутствии каталитических количеств третичных аминов гидроксильные группы эпоксидного олигомера взаимодействуют с нитрильными, причем процесс может протекать как внутри-, так и межмолекулярно. При межмолекулярном взаимодействии процесс протекает по схеме



Образовавшийся продукт существует в двух формах, причем наиболее устойчивой является форма замещенного карбамида III, звенья которого входят в структуру молекулы отвержденного полимера.

Если реакция протекает в пределах одной молекулы (внутримолекулярно), то образуются циклические структуры вида



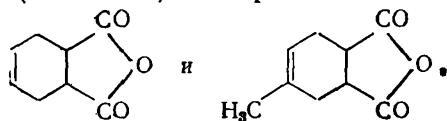
5.3.1.2. Кислотные отвердители

В качестве кислотных отвердителей обычно используются ангидриды карбоновых кислот (в ряде случаев содержащие карбоксильные группы), двухосновные карбоновые кислоты и олигоэфиры с концевыми карбоксильными группами. Наибольшее применение нашли циклические ангидриды карбоновых кислот, особенно для отверждения циклоалифатических эпоксидных соединений, а также для получения порошковых материалов.

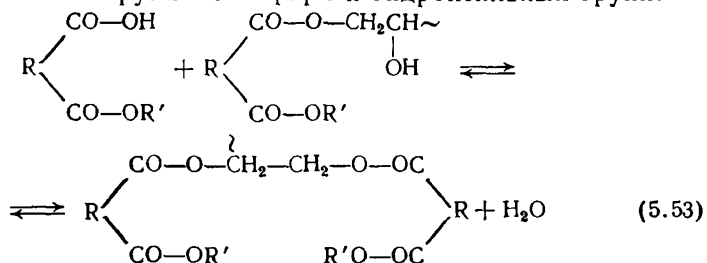
Для отверждения эпоксидных олигомеров могут использоваться ароматические, алициклические и линейные алифатические ангидриды.

Из ароматических ангидридов используются фталевый, тримеллитовый и пиромеллитовый ангидриды (см. гл. 2).

К алициклическим относятся малеиновый ангидрид (т. пл. 53 °С), тетрагидрофталевый (т. пл. 102 °С) и метилтетрагидрофталевый (т. пл. 4 °С) ангидриды:

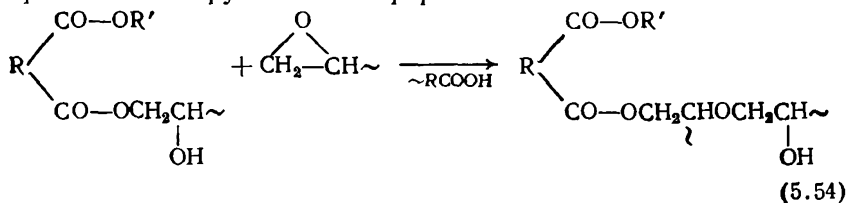


ем карбоксильных групп моноэфира и гидроксильных групп:



Таким образом, при температурах до 180 °С эпоксидная группа в реакциях с ангидридами является монофункциональной, при более высоких температурах — бифункциональной. Поэтому в соответствии с режимом отверждения следует производить расчет количества отвердителя в композиции.

Полагают, что при высоких температурах протекает также реакция эпоксидной и гидроксильной групп, катализируемая карбоксильной группой моноэфира:



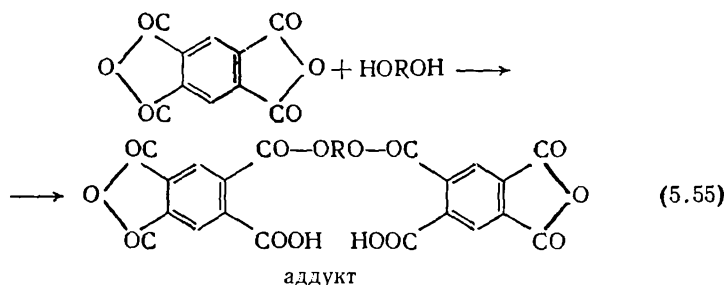
В присутствии каталитических количеств третичных аминов брутто-схема процесса отверждения упрощается и может быть представлена системой уравнений (5.51) и (5.52). Скорость обеих реакций при катализе третичными аминами значительно возрастает, особенно реакций эпоксидной и карбоксильной групп.

Таким образом, ангидриды карбоновых кислот являются высокотемпературными (при 120—180 °С) отвердителями эпоксидных олигомеров. Применение твердых ангидридов (малеиновый, фталевый, тримеллитовый и др.) в лаковых эпоксидных композициях затруднено из-за их плохой растворимости как в органических растворителях, так и в эпоксидных олигомерах, высокой летучести при температуре отверждения, а также невысоких физико-механических показателей покрытий. Разработка жидких отвердителей, таких как метилтетрагидрофталевоый, метилэндиковый, додеценилантарный ангидриды, значительно расширяет области применения эпоксиангидридных композиций. Додеценилантарный ангидрид обладает к тому же высоким пластифицирующим действием благодаря длинноцепочечному алкильному радикалу.

Ангидриды карбоновых кислот в лакокрасочной промышленности наиболее широко применяются для отверждения цикло-

алифатических эпоксидов. Образующиеся покрытия обладают высокими термо- и кислотостойкостью, а также высокими диэлектрическими показателями, хотя и нуждаются в пластификации.

Наиболее высокую термостойкость отвержденным материалам придают тримеллитовый и пиромеллитовый ангидриды. Из-за их высокой температуры плавления (соответственно 168 и 286 °С) и практически полной нерастворимости в традиционных растворителях эти ангидриды целесообразно использовать в виде их аддуктов с гликолями. Схему процесса получения таких аддуктов на примере пиромеллитового ангидрида можно представить реакцией:



В качестве гликолей для получения аддуктов используют этилен-, диэтилен-, триэтиленгликоли, а также полиоксиэтилен- и полиоксипропиленгликоли с молекулярной массой до 300. Аддукты представляют собой смолообразные продукты, легко растворимые в кетонах и ацетатах (ацетон, циклогексанон, целлозольвацетат).

Твердые ангидриды нашли применение в качестве отвердителей в порошковых эпоксидных красках.

5.3.1.3. Изоцианатные отвердители

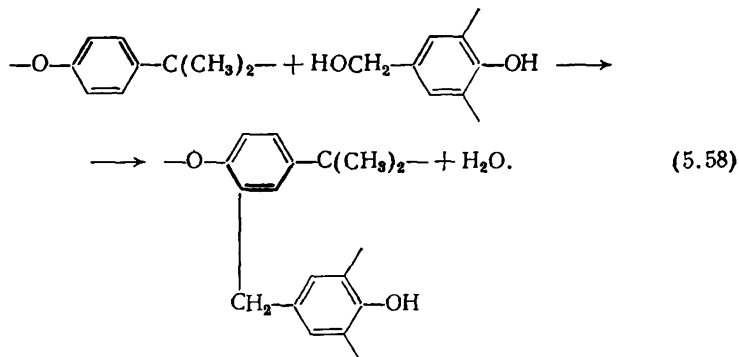
Изоцианаты используют для отверждения эпоксидных олигомеров, содержащих гидроксильные группы. К таким олигомерам относятся в первую очередь диановые эпоксидные олигомеры с молекулярной массой более 1000, эпоксиэфиры и фенокси-смолы. В качестве изоцианатных отвердителей можно использовать различные преполимеры изоцианатов, блокированные изоцианаты и реже — мономерные диизоцианаты, например 2,4-толуилендиизоцианат или гексаметилендиизоцианат. Наибольшее распространение получил преполимер на основе диэтиленгликоля и 2,4-толуилендиизоцианата.

Из-за высокой реакционной способности изоцианатных групп отверждение можно проводить на холоду (≈ 20 °С). Образование сетчатого полимера происходит за счет взаимодействия изо-

собные реагировать с функциональными группами эпоксидных олигомеров.

Новолачные фенолоформальдегидные олигомеры реагируют с эпоксидными группами по фенольным группам. В отсутствие катализатора реакция протекает лишь при высоких температурах (150—180 °С). Добавление катализаторов основного характера (третичные амины) позволяет снизить температуру до 80—100 °С.

Процессы отверждения эпоксифенольных композиций с использованием резольных олигомеров протекают значительно сложнее. Кроме взаимодействия метилольных и бутоксильных групп резола с вторичными гидроксильными группами эпоксидных олигомеров в ряде случаев возможна реакция *орто*-алкилирования по Фриделю—Крафтсу в ароматическое ядро эпоксидного олигомера, при этом роль алкилирующего агента играют метилольные группы:



Процесс сопровождается также гомоконденсацией резольного олигомера по метилольным группам. Все эти реакции подвержены кислотному катализу.

При взаимодействии эпоксидных олигомеров с меламино- и карбаминоформальдегидными олигомерами в основном протекают реакции гомоконденсации метилольных групп и их конденсация с вторичными гидроксильными группами эпоксидных олигомеров. Кроме того, в этом случае возможно также протекание реакции с участием —NH-групп олигомеров-отвердителей.

Наибольшее практическое применение в лакокрасочной промышленности из указанных выше олигомеров-отвердителей нашли фенолоформальдегидные олигомеры резольного типа. Эпоксидно-фенольные композиции, приготовленные с использованием резолов, широко применяются в качестве хемостойких лаков, предназначенных для внутренней защиты тары пищевых консервов и аэрозольных упаковок в бытовой химии. В качест-

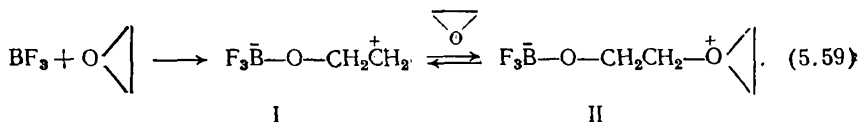
ве эпоксидного компонента в этих лаках используют эпоксидные олигомеры с молекулярной массой 2500—3500; из фенолоформальдегидных — ксиленол- или фенол-*o*-крезолформальдегидные бутанолизированные резолю. Покрытия горячего (>200 °С) отверждения на основе рассматриваемых эпоксифенольных композиций обладают исключительно высокой химической стойкостью и вместе с тем достаточно эластичны, причем высокую химическую стойкость им придают в первую очередь фенолоформальдегидные олигомеры, а эластичность — эпоксидные.

5.3.2. Отвердители каталитического действия

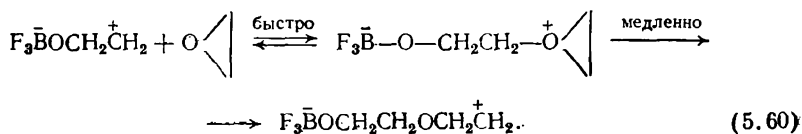
В основу процесса отверждения эпоксидных олигомеров в присутствии каталитически действующих отвердителей положены реакции ионной полимеризации эпоксидных групп. Высокая напряженность трехчленного цикла обуславливает активность α -оксидов в процессах ионной полимеризации. Полимеризация легко протекает в присутствии кислот и оснований Льюиса как по катионному, так и по анионному механизмам.

Катионная полимеризация инициируется такими кислотами Льюиса, как BF_3 , SnCl_4 и др. Широко применяются также комплексы трифторида бора, например эфират — $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

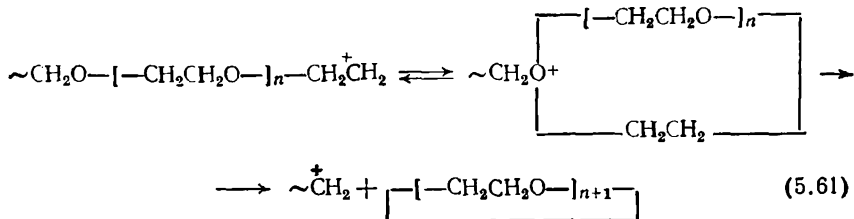
Механизм катионной полимеризации α -оксидов на примере оксида этилена, инициируемой трифторидом бора, можно представить следующим образом. На первой стадии происходит комплексообразование трифторида бора с кислородом оксидного цикла с образованием неустойчивого комплекса, который быстро превращается в цвиттер-ион карбониевого (I) или оксониевого (II) типа:



Полагают, что наиболее вероятно образование карбониевого иона, который и является активным центром, ответственным за полимеризацию. Реакция роста цепи подчиняется закономерностям реакций $\text{S}_{\text{N}}1$ с лимитирующей стадией раскрытия цикла:

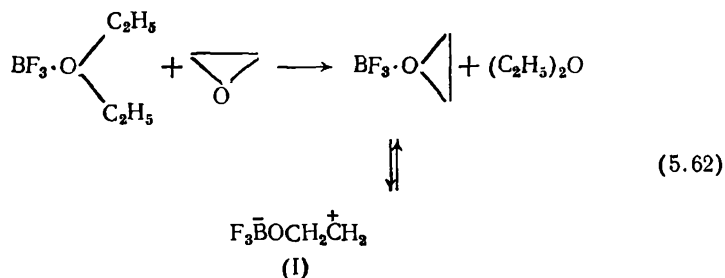


Особенностью катионной полимеризации α -оксидов является ее равновесный характер, обусловленный образованием циклических продуктов в результате передачи цепи на эфирный кислород основной цепи:

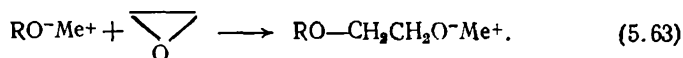


Высокая доля реакций передачи и обрыва цепи приводит к тому, что в процессе катионной полимеризации α -оксидов образуются только олигомерные продукты. Основное преимущество катионной полимеризации — высокие скорости процесса даже при низких температурах и для стерически затрудненных и малореакционноспособных эпоксидов, что позволяет создавать каталитически действующие отверждающие системы высокой активности.

При использовании комплексов трифторида бора механизм процесса не меняется. Поскольку трифторид бора образует донорно-акцепторные комплексы с любыми основаниями, в реакционной системе устанавливается равновесие следующего вида (на примере эфирата трифторида бора):

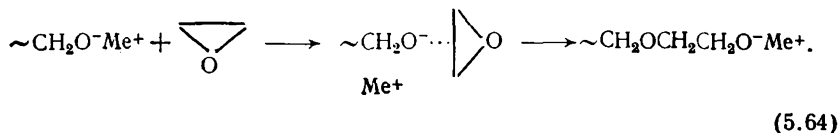


Анионная полимеризация α -оксидов является более регулируемым процессом. Она инициируется гидроксидами и алкоксидами щелочных металлов, третичными аминами (основания Льюиса). Инициаторы образуют активные центры, которые представляют собой алкокси-ионы.



Рост цепи осуществляется путем последовательных актов нуклеофильного присоединения мономера к активному центру,

представляющему собой чаще всего ионную пару:

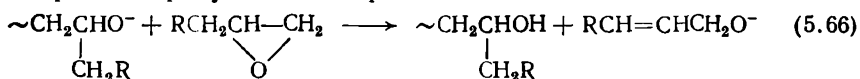


Процесс анионной полимеризации в значительной степени осложняется реакцией передачи цепи на любой реагент, содержащий достаточно подвижный атом водорода. Такими реагентами могут быть гидроксилсодержащие соединения (вода, спирты, гликоли), иногда специально вводимые в реакционную систему для регулирования молекулярной массы полимера:



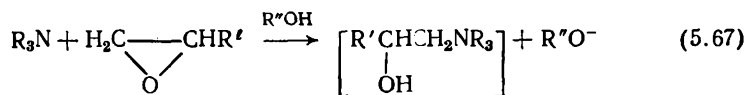
Образовавшийся алкокси-анион начинает новую цепь.

В случае замещенных α -оксидов возможна передача цепи на мономер с образованием алкокси-анионов ненасыщенных спиртов — продуктов изомеризации эпоксидов:



Эта реакция приводит к ограничению молекулярной массы полимера и к появлению в структуре его молекулы ненасыщенности аллильного типа.

Полимеризация в присутствии третичных аминов протекает по аналогичному механизму. Активный центр, ответственный за полимеризацию, — алкокси-анион — образуется в этом случае по реакции α -оксида с третичным амином в присутствии спирта ROH:



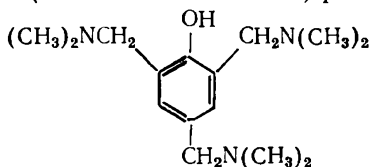
Спирты могут быть специально введены в систему или образовываться по реакции (5.66). Образовавшийся четвертичный аммоний является истинным инициатором процесса полимеризации.

Среди отвердителей каталитического действия наибольшее применение для отверждения эпоксидных лакокрасочных материалов нашли третичные амины. Гораздо реже используются эфиры трифторида бора и комплексы последнего с аминами.

Для отверждения эпоксидных олигомеров можно использовать только алифатические третичные амины из-за их высокой основности (нуклеофильности). Нуклеофильность ароматических третичных аминов недостаточна для раскрытия эпоксидного цикла по реакции (5.67). Алифатические третичные амины

в основном относятся к отвердителям холодного отверждения. В некоторых случаях отверждение проводят при температурах до 60 °С. Реакционная способность третичных аминов определяется не только их основностью, но и структурой (строением алкильных заместителей у атома азота) Наибольшей активностью обладают третичные амины с двумя метильными заместителями у атома азота $\text{RN}(\text{CH}_3)_2$ из-за невысоких стерических препятствий метильных групп. Процесс отверждения катализируют такие гидроксилсодержащие соединения, как спирты и фенолы. Каталитическая система, состоящая из активного третичного алифатического амина и соединений с фенольными гидроксильными группами, отверждает эпоксидные композиции при 5—20 °С и высокой относительной влажности воздуха.

Выбор промышленных отвердителей типа третичных аминов ограничен их высокой токсичностью и летучестью. В отечественной практике нашли широкое применение такие отвердители, как триэтаноламин $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (т. кип. 277 °С при 20 кПа) и 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол



Этот отвердитель благодаря сочетанию в молекуле трех диметилзамещенных третичных аминогрупп с фенольной гидроксильной группой обладает чрезвычайно высокой активностью.

Эпоксидные композиции с использованием третичных аминов — двухупаковочные. В качестве эпоксидной составляющей обычно используют низковязкие эпоксидные олигомеры с небольшой молекулярной массой и высоким содержанием эпоксидных групп, что обеспечивает достаточно высокую частоту сетки отвержденного материала. Из-за сложности химических процессов, протекающих при отверждении, количество отвердителя, необходимое для получения материала с заданными свойствами, обычно подбирают эмпирически.

Как уже было показано, при полимеризации α -оксидов образуются полимеры со структурой простого полиэфира. Поэтому пространственная сетка, полученная при отверждении эпоксидных олигомеров катализаторами ионного типа, содержит только простые эфирные связи. Благодаря высокой гидролитической и химической стойкости этих связей лакокрасочные эпоксидные материалы, отверждаемые третичными аминами, обычно используют для получения химически стойких покрытий. Низкая вязкость таких отвердителей позволяет получать материалы с высоким содержанием основного вещества или без растворителей.

Катализаторы катионного типа нашли применение в качестве отвердителей эпоксидных олигомеров исключительно в виде комплексов трифторида бора с основаниями (диэтиловым эфиром, спиртами, аминами). Комплексы BF_3 со слабыми основаниями используют для получения двухупаковочных эпоксидных материалов, не содержащих растворителей. Для понижения вязкости системы применяют активные растворители, в структуру которых входит эпоксидная группа. Комплексы BF_3 с аминами нашли применение для отверждения порошковых эпоксидных материалов.

5.4. ЭПОКСИДНЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Разнообразие эпоксидных олигомеров и применяемых отвердителей позволило создать большое количество лакокрасочных материалов различного назначения. Все эти материалы можно классифицировать по таким признакам, как тип эпоксидного связующего и отвердителя, температурные условия отверждения, преимущественное назначение материала и, наконец, по виду дисперсионной среды. Свойства эпоксидных лакокрасочных материалов, условия их отверждения и характеристики образующихся покрытий, обусловленные химической структурой олигомера и отвердителя, уже были рассмотрены выше. В зависимости от температурных условий отверждения различают материалы холодного и горячего отверждения. К первым из них относятся эпоксидные композиции, отверждаемые алифатическими полиаминами, кислотами и основаниями Льюиса, изоцианатами, а также эпоксиэфиры. Ко вторым — композиции, отверждаемые ангидридами, феноло-, карбамидо- и меламинаформальдегидными олигомерами и др.

Поскольку лакокрасочные материалы на основе эпоксидных олигомеров обладают комплексом таких ценных свойств, как высокая адгезия к металлическим и неметаллическим поверхностям, стойкость к действию воды, щелочей, кислот, ионизирующих излучений, малая пористость, незначительная влагопоглощаемость и высокие диэлектрические показатели, их применяют для получения ответственных покрытий самого различного назначения, в том числе для получения химически стойких, водостойких, электроизоляционных и теплостойких покрытий.

Наиболее традиционными являются растворы эпоксидных олигомеров в органических растворителях. В качестве последних используют простые эфиры гликолей (обычно этилцеллозоль), ароматические углеводороды, кетоны, спирты. Выбор органических растворителей специфичен для каждой конкретной системы эпоксидный олигомер — отвердитель. Так, эпоксидно-аминные системы растворяют преимущественно в смеси растворителей, состоящей из спиртов (*n*-бутанол, диацетоновый

спирт), кетонов (ацетон, метилизобутилкетон, метилэтилкетон, циклогексанон), ароматических углеводов (толуол, ксилол) и целлозольвов. Растворители для эпоксидно-изоцианатных композиций не должны содержать спиртов. Эти композиции растворяют чаще всего в кетонах. Эпоксифиры растворяют в ксилоле и уайт-спирите.

В течение последних лет появились новые виды материалов на основе эпоксидных олигомеров. К их числу относятся порошки, системы без растворителей, а также водоразбавляемые и воднодисперсионные материалы.

Порошковые материалы

Порошковые эпоксидные материалы — это одноупаковочные системы, отверждаемые при повышенных температурах (150—220 °С). Они образуют покрытия с высокой адгезией, термостойкостью до 200 °С, химической стойкостью, а также хорошими декоративными свойствами.

В состав эпоксидной порошковой композиции входят эпоксидный олигомер, отвердитель, пигменты, наполнители, поверхностно-активные вещества, тиксотропные добавки и др. Такие смеси должны обладать высокой жизнеспособностью и не агломерироваться при хранении. В то же время они должны достаточно быстро отверждаться при температурах 150—200 °С. Эти специфические характеристики системы обуславливают определенные требования к подбору компонентов. В качестве эпоксидного пленкообразующего предпочтительно используют эпоксидные диановые олигомеры с молекулярной массой 1400—2500 и температурой размягчения 84—115 °С.

Для получения систем с высокой жизнеспособностью отвердитель должен быть инертным по отношению к эпоксидному олигомеру при комнатной температуре и иметь высокую реакционную способность при температуре пленкообразования. Он может быть твердым или жидким, однако в последнем случае следует использовать эпоксидные олигомеры с более высокой температурой размягчения. Перечисленным требованиям в той или иной мере отвечают такие отвердители, как дициандиамид, комплексы VF_3 с аминами, ароматические амины, ангидриды карбоновых кислот и их аддукты. Наибольшее применение в настоящее время нашел дициандиамид, который характеризуется низкой реакционной способностью вплоть до температур 100—130 °С, поэтому порошковые системы в его присутствии стабильны при хранении. При 200 °С отверждение происходит за 30 мин, однако такая высокая температура приводит к потемнению покрытий. Для снижения температуры отверждения используют ускорители, в том числе третичные амины. Как отвердитель эпоксидных порошковых систем дициандиамид имеет и ряд не-

достатков: его трудно растворить или равномерно диспергировать в эпоксидных олигомерах.

Комплексы трифторида бора с аминами, например с бензил-амином $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, обладают более высокой реакционной способностью, чем дициандиамид. Температура распада комплекса 110°C , процесс отверждения протекает при 150°C . Порошковые системы, содержащие этот отвердитель, достаточно стабильны при хранении.

Из ароматических аминов чаще других используют 4,4'-диаминодифенилметан. Покрытия, отвержденные диаминодифенилметаном, отличаются прекрасной химической и механической стойкостью. Однако стабильность порошковых систем очень низкая, что объясняется высокой активностью аминных отвердителей.

Для отверждения порошковых эпоксидных систем используют также ароматические ангидриды и их аддукты с гликолями. Отверждения таких покрытий проводят при $200\text{--}230^\circ\text{C}$.

Эпоксидные порошковые краски готовят как методом сплавления, так и сухого смешения. Выбор метода определяется молекулярной массой олигомера и типом отвердителя. Сплавление применяют при использовании эпоксидных олигомеров с высокой молекулярной массой и отвердителей с низкой реакционной способностью. При этом все компоненты плавятся и перемешиваются при температуре более низкой, чем температура, при которой проводят отверждение. Метод сухого смешения используется для высокорекционноспособных отвердителей (ангидриды карбоновых кислот, ароматические амины). При этом эпоксидный олигомер плавится и перемешивается со всеми компонентами, кроме отвердителя. Расплав охлаждается, измельчается и затем перемешивается на холоду с отвердителем.

Порошковые эпоксидные материалы используются для защиты химического оборудования, различной радио- и электротехнической аппаратуры, трубопроводов и т. д.

Эпоксидные лакокрасочные материалы без растворителей

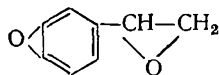
Эпоксидные лакокрасочные материалы без растворителей используют в основном для получения защитных покрытий, отверждаемых без нагревания. Эти системы обладают повышенной скоростью отверждения по сравнению с системами растворного типа, позволяют работать в закрытых помещениях и получать непористые однослойные покрытия толщиной до 200 мкм , что обуславливает эффективную защиту металла от коррозии.

Критерием выбора компонентов эпоксидных систем без растворителей являются низкая вязкость и высокая реакционная способность как эпоксидного пленкообразующего, так и отвердителя. Для этой цели обычно используют низкомолекулярные

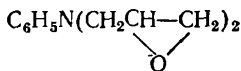
диановые эпоксидные олигомеры с низкой вязкостью. Иногда для понижения вязкости диановые эпоксиды комбинируют с алифатическими эпоксидными олигомерами, полученными из двухатомных спиртов. Однако введение алифатических олигомеров приводит к уменьшению водостойкости покрытий.

Для отверждения эпоксидных систем без растворителей используют обычно низковязкие аминные отвердители, работающие в области невысоких температур. К таким отвердителям относятся алифатические полиамины и олигоамидоамины. Твердые отвердители можно использовать в том случае, когда они образуют жидкие эвтектические смеси с другими компонентами, например ускорителями отверждения. Так, например, раствор ароматического амина 4,4'-диаминодифенилметана в феноле или гликолях используют в системах без растворителей при низких температурах отверждения, вплоть до 0 °С.

Одним из основных направлений в получении эпоксидных лакокрасочных материалов без растворителей является введение в эпоксидную композицию реакционноспособных растворителей — моноглицидиловых эфиров. Наиболее распространенными являются бутил-, фенил- и крезилглицидиловые эфиры. Использование этих монофункциональных эпоксидных мономеров способствует уменьшению вязкости системы. Однако такие соединения нельзя вводить в большом количестве, поскольку они являются агентами, обрывающими цепь, понижают функциональность системы и частоту сшивки. Этим недостатком лишены низковязкие бифункциональные эпоксидные олигомеры и мономеры. К низковязким эпоксидным олигомерам относятся продукты эпоксидирования алифатических спиртов, которые уже были рассмотрены ранее. Представителями низковязких мономерных диэпоксидов могут служить, например, диоксид винилциклогексена



и диглицидиланилин



Эпоксидные системы без растворителей используются в самых различных отраслях промышленности, особенно там, где к защитным свойствам предъявляются повышенные требования: в судостроении для покрытий подводной части судов, подводных лодок и гидросооружений; в нефтедобывающей и химической промышленности для защиты оборудования, металлических

конструкций, стальных и бетонных резервуаров труб и магистральных трубопроводов; в пищевой промышленности; в автомобилестроении и авиации.

Водоразбавляемые и водно-дисперсионные материалы

Водоразбавляемые эпоксидные материалы в настоящее время готовят исключительно на основе водоразбавляемых эпоксиэфиров, отверждение которых происходит за счет окислительной полимеризации по двойным связям жирнокислотных остатков в присутствии сиккативов. Отверждение проводят обычно при повышенных температурах (130 °С). Такие материалы используют в качестве грунтов различного назначения.

Водно-дисперсионные материалы получают путем эмульгирования раствора эпоксидного олигомера в воде. Для получения дисперсионных материалов используют органорастворимые эпоксиэфиры или диановые олигомеры с молекулярной массой до 1000. При приготовлении дисперсий, диановых олигомеров раствор олигомера и полиаминного отвердителя (чаще — олигоамидамина) в виде уксуснокислой соли диспергируют в воде. Получение дисперсий такого типа возможно в отсутствие эмульгаторов, и поэтому они называются *самоэмульгирующими*. Отверждение покрытий на основе таких дисперсий может происходить как при комнатной, так и при повышенной температуре. Их жизнеспособность составляет до 12 ч.

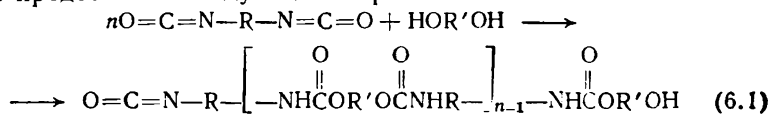
Дисперсии эпоксиэфиров готовят эмульгированием их кислотных растворов в воде в присутствии эмульгаторов (соли жирных кислот растительных масел или карбоксиметилцеллюлозы.). Их отверждают обычно при повышенных температурах в присутствии сиккативов. Материалы на основе таких дисперсий образуют покрытия с хорошей адгезией и высокой твердостью. Они используются для грунтования металлов и внутренней отделки жилых помещений. Следует отметить, что покрытия на основе самоэмульгирующихся дисперсий характеризуются лучшей водостойкостью из-за отсутствия в них эмульгаторов. По своим свойствам они не уступают покрытиям, формируемым из растворных эпоксидно-полиамидных систем.

ГЛАВА 6

ПОЛИУРЕТАНЫ

Полиуретанами называют гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи повторяющиеся уретановые группы —NH—CO—O—, которые образуются при взаимодействии изоцианатов со спиртами. В простейшем виде структуру линейного полиуретана, получаемого из бифункциональных мономеров,

можно представить следующим образом:



При использовании мономеров с более высокой функциональностью образуются разветвленные (сетчатые) полиуретаны. Формирование полиуретановых покрытий с образованием сетчатого полимера происходит на подложке при взаимодействии мономерных или олигомерных полифункциональных изоцианатов и спиртов. Некоторые другие способы формирования полиуретановых покрытий будут рассмотрены в разд. 6.3.4.

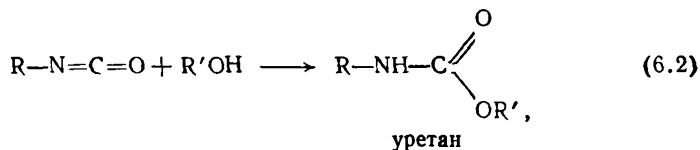
6.1. СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИЗОЦИАНАТНОЙ ГРУППЫ

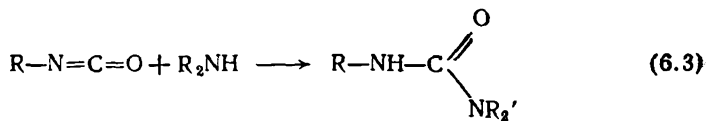
В основе процесса формирования полиуретановых покрытий и синтеза полиизоцианатов лежат реакции нуклеофильного присоединения к изоцианатной группе. Характер реакций, в которые вступают изоцианаты, определяется строением группы $\text{N}=\text{C}=\text{O}$. Изоцианаты относятся к классу соединений с гетерокумулированными двойными связями, легко вступающими в реакции с различными реагентами, а также друг с другом.

Группа NCO имеет линейное строение. Длина связи $\text{N}=\text{C}$ равна 0,119 нм (1,19 Å), связи $\text{C}=\text{O}$ — 0,118 нм (1,18 Å). Угол между заместителем R и NCO -группой в изоцианате RNCO может меняться от 120 до 140° в зависимости от природы R .

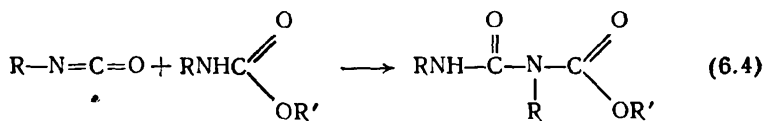
Электронная плотность в группе NCO распределена так, что азот и кислород несут отрицательный заряд, а углерод — положительный. Поэтому изоцианатная группа подвержена как нуклеофильным, так и электрофильным атакам. Наиболее типичными реакциями для изоцианатов являются реакции нуклеофильного присоединения с участием соединений, содержащих при нуклеофильном центре подвижные атомы водорода (спирты, фенолы, карбоновые кислоты, амины, карбамид, вода и т. д.). Следует отметить также высокую активность изоцианатов в реакции анионной полимеризации.

При взаимодействии с нуклеофильными реагентами теоретически возможно раскрытие как $\text{N}=\text{C}$ -, так и $\text{C}=\text{O}$ -связей. Однако энергия связи $\text{C}=\text{O}$ в изоцианатах значительно больше энергии связи $\text{C}=\text{N}$ (635 и 384 кДж/моль соответственно). Поэтому присоединение нуклеофильных реагентов к NCO -группе происходит по связи $\text{N}=\text{C}$:





замещенный карбамид

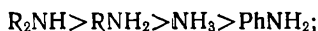


аллофанат

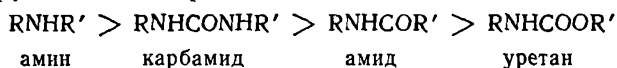
В отсутствие катализаторов скорость реакции изоцианатов с нуклеофильными агентами определяется нуклеофильностью последних и возрастает в ряду:



в ряду аминов:



в ряду других азотсодержащих соединений:



амин

карбамид

амид

уретан

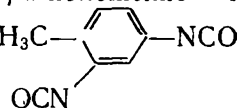
Энергия активации взаимодействия нуклеофилов с изоцианатами, как правило, невысока (не превышает 21—42 кДж/моль). При увеличении полярности среды скорость реакции возрастает, а при усилении электронодонорного характера растворителя снижается.

Строение изоцианатов существенно сказывается на его реакционной способности. Ниже приведены данные об относительных скоростях взаимодействия RC_6H_4NCO со спиртами:

R	Относительная скорость	R	Относительная скорость
H (фенилизотиоцианат)	1	<i>p</i> -CH ₃	0,5
<i>p</i> -NCO	5	<i>o</i> -CH ₃	0,04
<i>p</i> -NO ₂	41		

Скорость реакции определяется как электронными, так и стерическими факторами. Введение электроноакцепторных заместителей в бензольное ядро арилизоцианатов приводит к увеличению доли положительного заряда на атоме углерода изоцианатной группы, облегчению атаки этого атома нуклеофилом и увеличению тем самым скорости реакции. Так, введение второй NCO-группы в *para*-положение способствует увеличению реакционной способности первой NCO-группы в 5 раз, а введение нитрогруппы — в 41 раз. Алифатические изоцианаты менее активны, чем ароматические.

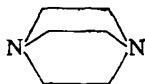
Помимо электронных эффектов заместителей важную роль играют стерические факторы. Реакции ароматических изоцианатов тормозятся заместителями, находящимися в *орто*-положении, алифатических — разветвленными заместителями, расположенными вблизи реакционного центра. Так, введение группы CH_3 в *орто*-положение в фенилизоцианат вызывает уменьшение скорости в 25 раз, а в *пара*-положение — только в 2 раза.

В 2,4-толуилендиизоцианате H_3C —— NCO , широко при-



меняемом для получения полиуретанов, NCO -группа в положении 4 в 3—7 раз (в зависимости от условий реакции) активнее NCO -группы в положении 2 из-за *о*- CH_2 заместителя.

Реакции изоцианатов с соединениями, содержащими подвижный водород (вода, спирты и др.), могут протекать в присутствии различных катализаторов. Наиболее распространенными катализаторами являются третичные амины, из которых самый активный — триэтилендиамин:



Эффективными катализаторами являются также металлоорганические соединения — алкилкарбоксилаты и алкилгалогениды Sn ; ацетилацетонаты и нафтены Cu , Fe , Co ; стеараты и каприлаты Cr , Ni , Fe , Co ; ацетаты K , Na , Co , Zn , Cu , Ca , Mg и др. Данные об относительной активности катализаторов аминного типа и оловоорганических соединений приведены в табл. 6.1.

Рассмотрим подробнее те реакции изоцианатов, которые имеют наибольшее значение в процессах получения пленкообразующих и их отверждения.

Реакции изоцианатов со спиртами. Реакция изоцианатов со спиртами лежит в основе как процессов получения полиизоцианатов, так и процессов пленкообразования полиуретановых материалов. Она легко протекает уже при 20—30 °С (особенно в присутствии катализаторов), что очень важно для получения лакокрасочных материалов естественного отверждения.

Таблица 6.1

Катализатор	<i>n</i> -Бутанол	Вода	Замещенный карбамид (карбанилд)
Без катализатора	1	1,2	2
Триэтиламин	90	50	4
Триэтилендиамин	1200	400	90
Трибутилацетат олова	80 000	14 000	8000
Дибутилацетат олова	600 000	100 000	12 000

Первичные спирты активнее вторичных в реакции уретанообразования; еще медленнее реагируют третичные спирты. Так, константы скорости реакции фенилизотиоцианата со спиртами при 20 °С в ряду спиртов CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ соответственно равны: $0,28 \cdot 10^{-4}$; $0,48 \cdot 10^{-4}$; $0,23 \cdot 10^{-4}$; $0,008 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с).

Для катализа реакции изоцианатов со спиртами можно использовать различные соединения, однако наибольшее распространение получили третичные амины и оловоорганические соединения.

Механизм катализа третичными аминами предполагает возможность активирования молекулы изоцианата (схема 1) или молекулы спирта (схема 2):

Схема 1

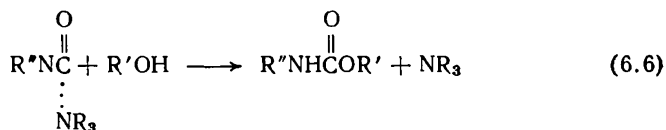
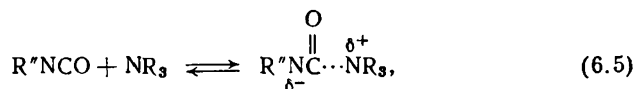
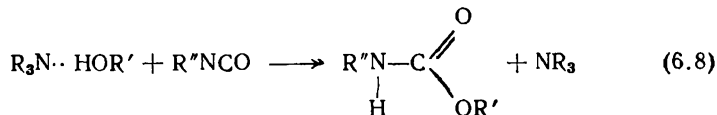
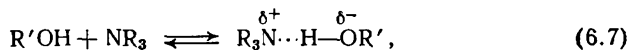
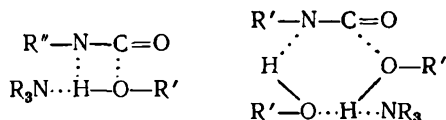


Схема 2

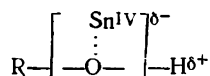


Последняя реакция может протекать с образованием четырехчленного (в случае мономерного) или шестичленного (в случае димерного спирта) активированного комплекса:

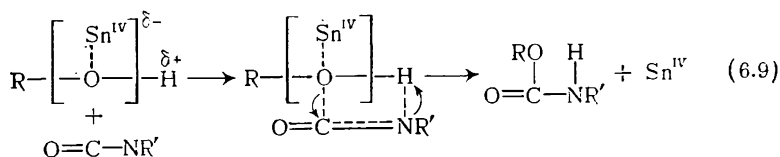


Оловоорганические соединения — чрезвычайно активные катализаторы уретанообразования. К ним относятся алкилкарбоксилаты и алкилгалогениды Sn(IV), например ди-*n*-бутилди-

ацетат олова, ди-*n*-бутилхлорид олова и др. Эти соединения в 10^2 — 10^4 раз более активны, чем средние по активности аминные катализаторы (см. табл. 6.1). Каталитическое действие соединений четырехвалентного олова заключается в возможности образования донорно-акцепторного комплекса $\text{Sn}^{\text{IV}}-\text{ROH}$ за счет вакантных $5d$ -орбиталей олова и неподеленной пары электронов кислорода спирта

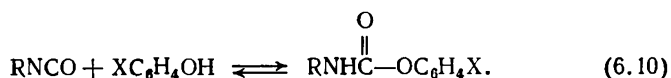


Видимо, главным результатом взаимодействия спирта с оловоорганическим катализатором является изменение свойств ОН-группы, а именно удлинение связи О—Н и увеличение подвижности атома водорода. Реакция может протекать в одну стадию с одновременной передачей неподеленной пары электронов от атома азота изоцианата к протону спирта и от кислорода спирта к углероду изоцианата:



Удлинение связи О—Н и приближение ее размеров к длине связи $\text{C}=\text{N}$ в изоцианатной группе (1,18 Å) существенно облегчает протекание реакции.

Реакция изоцианатов с фенолами. Фенолы гораздо медленнее реагируют с изоцианатами, чем алифатические спирты, что объясняется их большей кислотностью (pK_a фенола — 9,99, pK_a алифатических спиртов — 16—18):

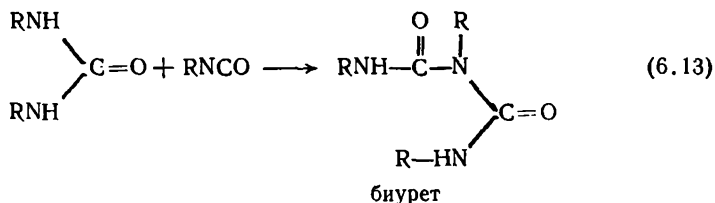
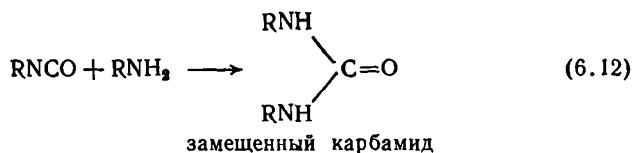


Характерной особенностью этой реакции является ее обратимость — при повышении температуры образовавшийся фенилуретан может диссоциировать на исходные вещества. Именно поэтому эта реакция положена в основу получения так называемых *блокированных изоцианатов*, т. е. продуктов, характеризующихся ограниченной термической устойчивостью.

Реакция изоцианатов с водой. Реакция изоцианатов с водой положена в основу процесса получения полиизоцианатов биу-

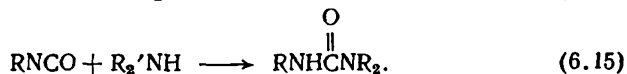
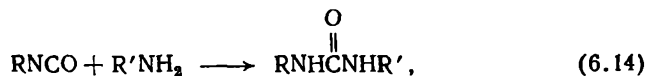
ретовой структуры, а также процесса отверждения некоторых полиуретановых композиций.

Гидролиз изоцианатов представляет собой многостадийный процесс, на первой стадии которого происходит нуклеофильное присоединение молекулы воды к группе NCO с образованием карбаминовой кислоты, быстро распадающейся на CO₂ и первичный амин. Последний в следующей стадии присоединяется к другой молекуле изоцианата с образованием замещенного карбамида, который в свою очередь может взаимодействовать с NCO-группами:



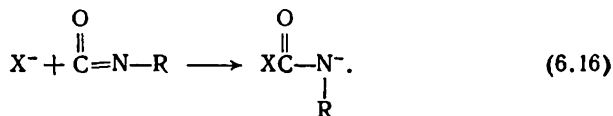
Скорость гидролиза лимитируется скоростью первой стадии образования карбаминовой кислоты и ускоряется обычными катализаторами реакций нуклеофильного присоединения к изоцианатной группе.

Реакция изоцианатов с аминами. Изоцианаты легко взаимодействуют с аминами с образованием замещенного карбамида:

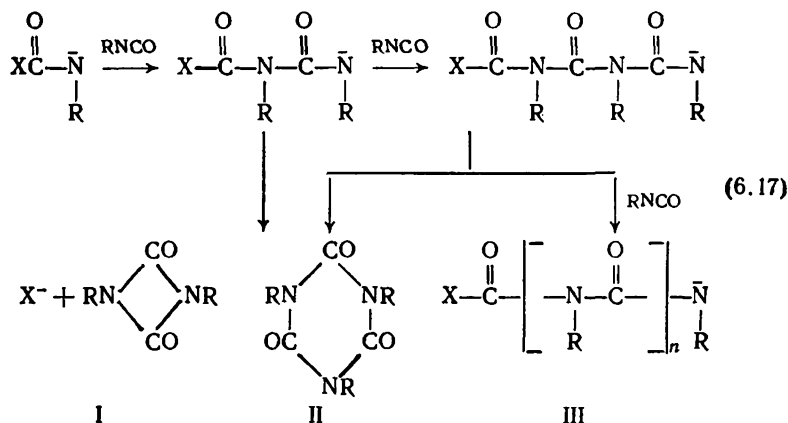


С алифатическими аминами реакция быстро протекает при 0—25 °С без катализатора. Ароматические амины реагируют аналогичным образом, хотя и с меньшей скоростью.

Полимеризация изоцианатов. Полимеризация изоцианатов легко протекает по анионному механизму под действием третичных аминов, алколюатов и карбоксилатов щелочных металлов и т. д. Реакция инициируется взаимодействием соответствующего катализатора и мономера с образованием активного центра — аза-аниона:



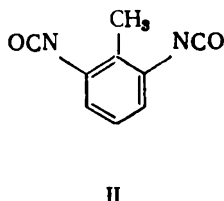
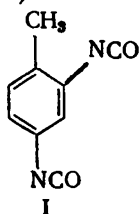
Рост цепи представляет собой последовательное присоединение молекул мономера к активному центру, причем в зависимости от условий проведения реакции и типа инициатора образуются различные продукты. Если цепь обрывается с потерей группы X на стадии присоединения двух молекул мономера, то образуются циклические димеры (I); если присоединяется третья молекула изоцианата, то образуется циклический тример (II); если же обрыв цепи происходит относительно редко, образуется линейный полимер структуры N-замещенного полиамида (III):



Практическое применение в лакокрасочной промышленности в настоящее время находят тримеры диизоцианатов изоциануратной структуры (II). Это обусловлено как возможностью получения на их основе полифункциональных изоцианатов, так и высокой термостойкостью изоциануратного цикла. Так, уретановое звено полимера рвется уже при 150—200 °С, в то время как термическая деструкция изоцианурата начинается лишь при 300 °С.

6.2. СЫРЬЕ И ПОЛУПРОДУКТЫ ДЛЯ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сырьем для получения полиуретановых пленкообразующих в основном служат 2,4-толуилендиизоцианат (I) и его смесь с 2,6-изомером (II):

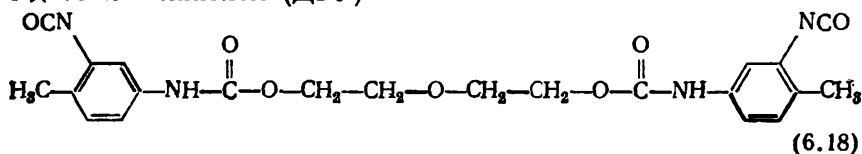


а также 1,6-гексаметилендиизоцианат $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$.

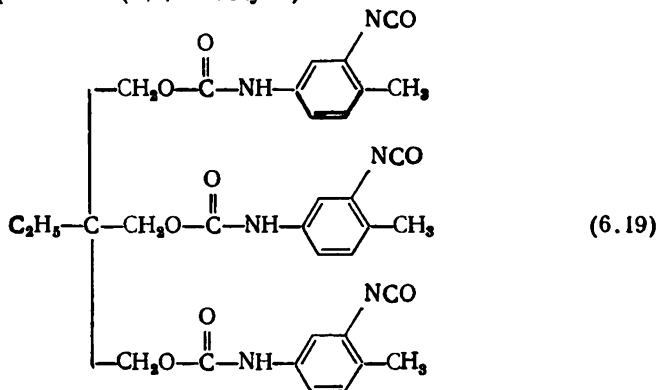
Температура плавления продукта I — 20°C ; т. кип. продуктов I и II составляют соответственно 120 и 140°C (при давлении $13,3$ кПа), а 1,6-гексаметилендиизоцианата — 140°C (при давлении 27 кПа).

Эти мономеры имеют ограниченное применение непосредственно для получения полиуретановых покрытий из-за высокой токсичности и летучести. В промышленности получают их производные — полиизоцианаты, которые обладают пониженной токсичностью за счет большей молекулярной массы. К полиизоцианатам относятся:

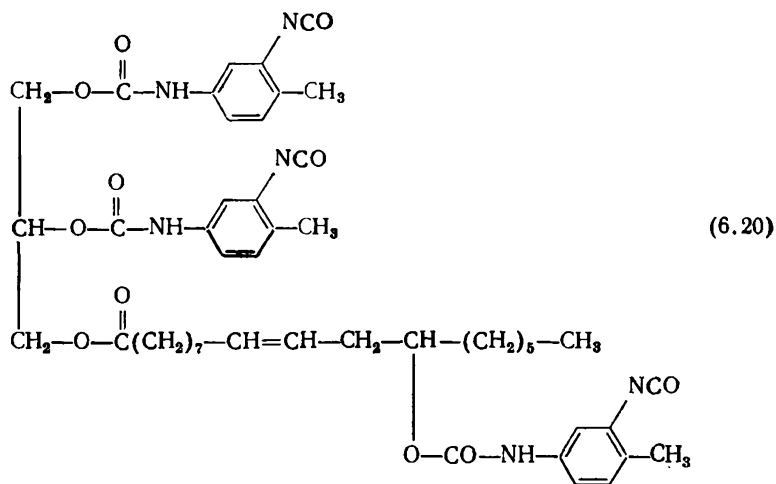
1) продукты взаимодействия 2,4-толуилендиизоцианата с многоатомными спиртами так называемые аддукты: с диэтиленгликолем (ДГУ)



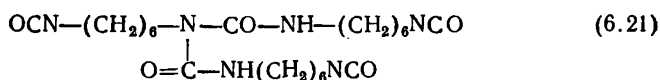
с триметилпропаном (ТДИ-аддукт)



с продуктами алкоголиза касторового масла (преполимер КТ)

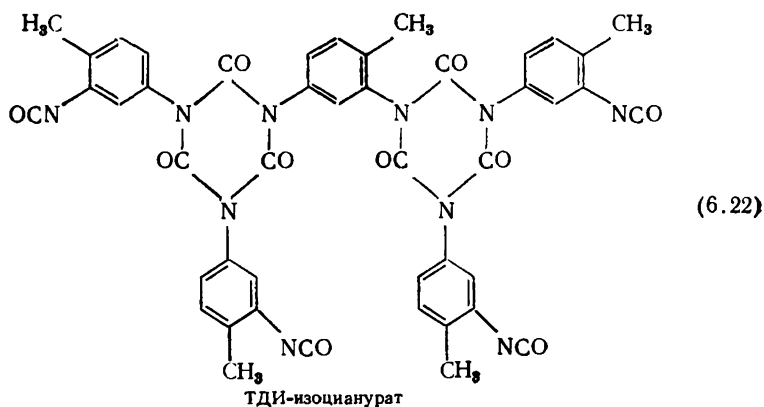


2) полиизоцианат-биурет — продукт взаимодействия 1,6-гексаметилендиизоцианата с водой:

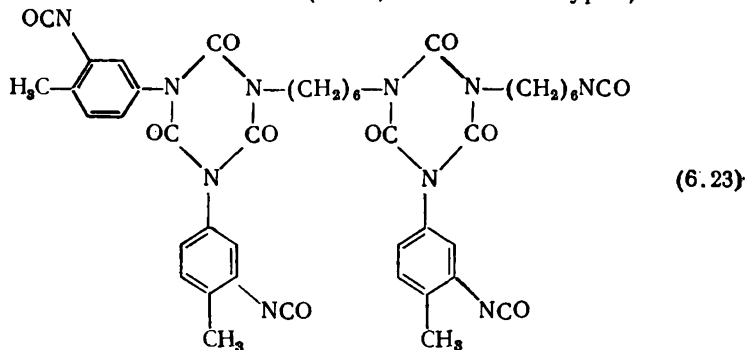


3) продукты олигоциклотримеризации (олигоциклосотримеризации) изоцианатов по связи $\text{N}=\text{C}$ с получением полиизоциануратов:

продукт олигоциклотримеризации 2,4-толуилендиизоцианата



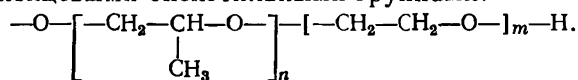
продукт олигоциклотримеризации 2,4-толуилеңдиизоцианата и 1,6-гексаметилендиизоцианата (ТДИ/ГМИ-изоцианурат):



Гидроксилсодержащими компонентами для получения полиуретановых пленкообразующих служат простые и сложные олигоэфиры, эпоксидные, алкидные и другие олигомеры, содержащие свободные гидроксильные группы.

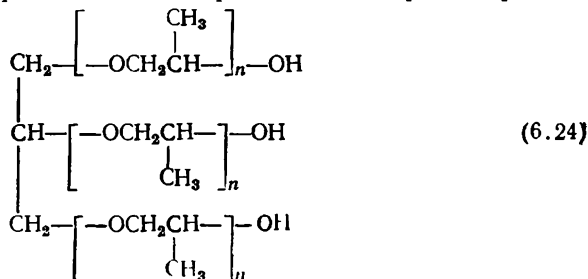
В качестве сложных олигоэфиров обычно используют разветвленные олигомеры с гидроксильными группами, например на основе адипиновой и фталевой кислот, диэтиленгликоля и глицерина (см. разд. 2.2.2.1).

Простые олигоэфиры получают полимеризацией этилен- или пропиленоксида в присутствии полифункциональных спиртов и аминов. Обычно используют полимеры пропиленоксида из-за большей гидрофобности полиоксипропиленовой цепи. Нашли применение также блок-сополимеры пропиленоксида и этиленоксида с концевыми оксиэтильными группами:

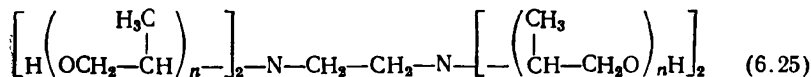


Полимеризацию алкиленоксидов чаще всего проводят в присутствии глицерина, триметилпропана и этилендиамина. Структуры образующихся полифункциональных гидроксилсодержащих олигомеров можно представить следующим образом:

полиоксипропилированный глицерин — олигомерный триол

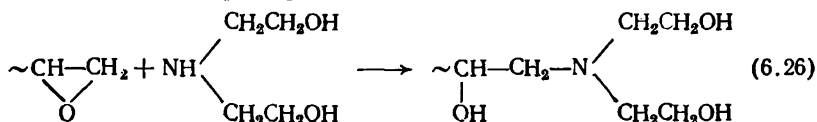


полиоксипропилированный этилендиамин — олигомерный тетраол:



В качестве гидроксилсодержащих компонентов используют также диановые эпоксидные олигомеры с молекулярной массой более 1000.

Иногда для полиуретановых материалов используют также и более низкомолекулярные эпоксидные олигомеры, обработанные для повышения содержания гидроксильных групп вторичными аминами, например диэтаноламином:



Используют и другие гидроксилсодержащие олигомеры и полимеры, например полиакрилаты с боковыми гидроксильными группами, частично омыленные сополимеры винилхлорида с винилацетатом и др.

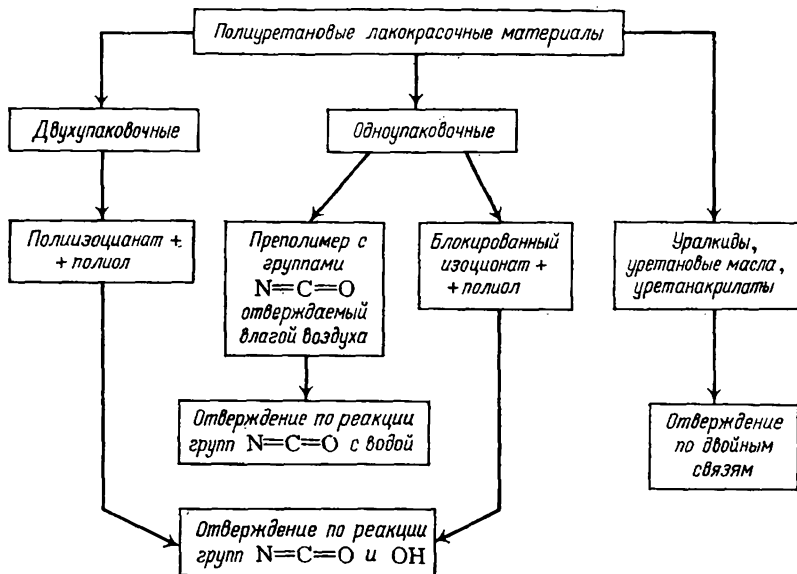
6.3. ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Полиуретановые лакокрасочные материалы принято делить на двух- и одноупаковочные. Особую группу составляют уретансодержащие полимеризационноспособные олигомеры, не содержащие свободных изоцианатных групп, — уралкиды, уретановые масла и уретанакрилаты. Каждый из этих материалов имеет свои специфические особенности, связанные как с химической структурой входящих в их состав пленкообразующих, так и с механизмом процесса отверждения. Классификация полиуретановых лакокрасочных материалов может быть представлена схемой, приведенной на с. 327.

6.3.1. Двухупаковочные лакокрасочные материалы на основе полиизоцианатов и полиолов

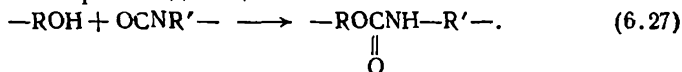
Двухупаковочный материал этого вида состоит из раствора полиола и полиизоцианата, которые смешивают непосредственно перед нанесением. Срок хранения композиции после смешения ограничен. Варьируя соотношения гидроксильных и изоцианатных групп и структуру компонентов, можно получать покрытия с разнообразными физико-механическими свойствами и высокой химической стойкостью.

К растворителям, используемым для получения полиуретановых лакокрасочных материалов, предъявляется ряд специфи-



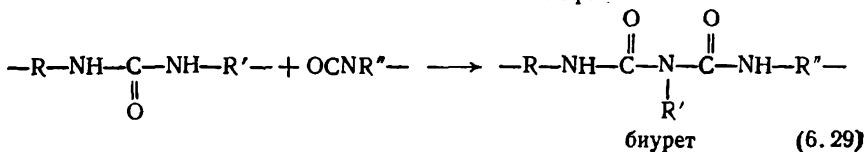
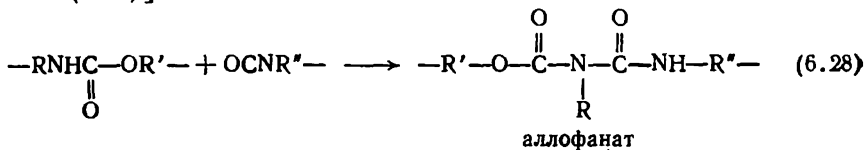
ческих требований: они должны быть тщательно осушены и не должны содержать функциональных групп, способных взаимодействовать с изоцианатами, например гидроксильных.

При отверждении двухупаковочных полиуретановых материалов протекает ряд химических реакций, однако при эквивалентных соотношениях групп NCO и OH реакция уретанообразования является преобладающей:



При отверждении покрытия на воздухе возможна побочная реакция изоцианатных групп с водой, приводящая в конечном итоге к образованию карбамидных связей.

При избытке изоцианатных групп возможны реакции образования аллофанатных [реакция (6.28)] и биуретовых [реакция (6.29)] связей:



Особенно велика доля этих реакций в тех случаях, когда отверждение проводят при повышенных температурах. Вероятно также протекание реакции тримеризации с образованием изоциануратовых циклов.

Для получения двухкомпонентных систем нашли применение такие полиизоцианаты, как аддукты диизоцианатов с двух- и трехатомными спиртами, полиизоцианат-биурет, тример 2,4-толуилендиизоцианата и сотример 2,4-толуилендиизоцианата и 1,6-гексаметилендиизоцианата. В качестве гидроксилсодержащего компонента в сочетании с этими полиизоцианатами обычно используют простые и сложные олигоэфиры, высокомолекулярные эпоксиды, гидроксилсодержащие полиакрилаты.

Условия отверждения и свойства полиуретановых покрытий определяются природой компонентов, используемых для получения композиций. Композиции на основе аддуктов толуилендиизоцианата и гидроксилсодержащих компонентов с первичными гидроксильными группами быстро отверждаются на воздухе и образуют твердые химически стойкие покрытия, обладающие, однако, невысокой атмосферостойкостью.

Полиуретаны на основе алифатического полиизоцианата-биурета отверждаются без нагревания только в присутствии катализаторов (октоата и нафтената цинка). Меньшая твердость, придаваемая покрытиям алифатическими изоцианатами, и пониженная реакционная способность последних учитываются при выборе полиола. Целесообразно комбинировать гексаметилендиизоцианат-биурет с гидроксилсодержащими компонентами, имеющими высокие температуры размягчения, например с олигоэфиром на основе фталевого ангидрида с температурой размягчения $>90^{\circ}\text{C}$. Покрытия на основе биурета обладают прекрасной цвето- и атмосферостойкостью (не желтеют, не мелят и сохраняют высокий блеск).

Полиуретановые покрытия на основе алифатических изоцианатов отличаются высокими показателями механических свойств. Эти материалы применяют для создания покрытий, которые должны характеризоваться высокой стойкостью к истиранию, атмосферостойкостью, а также стойкостью к действию машинных масел.

Тримеры 2,4-толуилендиизоцианата изоциануратной структуры (ТДИ-изоцианурат) благодаря наличию тримерных циклов придают покрытиям большую хрупкость, поэтому их обычно сочетают с алифатическими сложными олигоэфирами с невысоким содержанием гидроксильных групп (около 5—8%), например с олигоэфиром на основе диэтиленгликоля, триметилпропана, фталевого ангидрида и адипиновой кислоты. Увеличение содержания ОН-групп недопустимо из-за повышения хрупкости покрытий. С простыми олигоэфирами, не содержащими ароматических колец, ТДИ-изоцианурат не совмещается.

Для получения эластичных покрытий при составлении лаковых композиций соотношение изоцианатных и гидроксильных групп может быть меньше эквивалентного и варьироваться в пределах 0,5 1—0,8 1. Однако такое далекое от эквивалентного соотношение компонентов приводит к уменьшению степени структурирования и в ряде случаев — к ухудшению эксплуатационных свойств покрытий. Из-за высокой активности ТДИ-изоцианурата лаковые композиции на его основе отличаются невысокой стабильностью.

Существенным недостатком полиуретановых покрытий на основе ароматических полиизоциануратов является их невысокая светостойкость (пожелтение под действием света).

Всех этих недостатков (хрупкость и невысокая светостойкость покрытий, низкая стабильность лаков) лишены композиции на основе соотримера толуилен- и гексаметилендиизоцианатов (ТДИ/ГМИ-изоцианурат). Для составления лаковых композиций обычно используют те же гидроксилсодержащие олигомеры, что и для ТДИ-изоцианурата, однако содержание гидроксильных групп в полиоле может быть несколько большим, поскольку наличие алифатической цепи в гексаметилендиизоцианате придает покрытиям большую эластичность. Это же обстоятельство позволяет использовать эквивалентное соотношение групп NCO и OH. Лаки на основе ТДИ/ГМИ-изоцианурата отличаются большей стабильностью.

Полиизоцианураты применяют для получения мебельных лаков благодаря их способности образовывать быстро твердеющие покрытия с хорошими декоративными и физико-механическими свойствами, абразиво-, морозо- и водостойкостью.

6.3.2. Полиуретановые лакокрасочные материалы, отверждаемые влагой воздуха

Олигомеры со свободными изоцианатными группами способны отверждаться влагой воздуха. Формирование трехмерной структуры происходит непосредственно на подложке в результате взаимодействия изоцианатных групп с влагой воздуха с образованием поперечных мостиков структуры замещенного карбамида [см. реакции (6.11), (6.12)]. Такие олигомеры (их обычно называют *преполимерами*) получают взаимодействием ди-, три- и тетрагидроксилсодержащих мономеров или олигомеров с диизоцианатами, чаще всего с 2,4-толуилендиизоцианатом.

Гидроксилсодержащими олигомерами служат простые и сложные олигоэфирсы или переэтерификат касторового масла. Для ускорения процесса отверждения используют катализаторы, обычно третичные амины, что позволяет получать полиуретановые материалы холодного отверждения. Третичный атом

азота может не только входить в состав катализатора, но и находиться в самом преполимере. В зависимости от этого полиуретановые лакокрасочные материалы, отверждаемые влагой воздуха, делятся на двух- и одноупаковочные.

Двухупаковочные материалы, отверждаемые влагой воздуха, состоят из растворов двух компонентов — преполимера и катализатора. Наиболее часто в этих системах используют преполимер КТ на основе продукта переэтерификации касторового масла глицерином и 2,4-толуилендиизоцианата. Растворителем для преполимера служит толуол.

Процесс отверждения ускоряют каталитическими количествами триэтанолamina, который предварительно растворяют в смеси растворителей — гликолей, этилацетата, бутилацетата, этилглицоляцетата и ксилола. Гликоли вводят для улучшения растворимости триэтанолamina, при этом они участвуют в отверждении за счет дополнительного образования поперечных уретановых связей. Раствор катализатора вводят в преполимер перед употреблением.

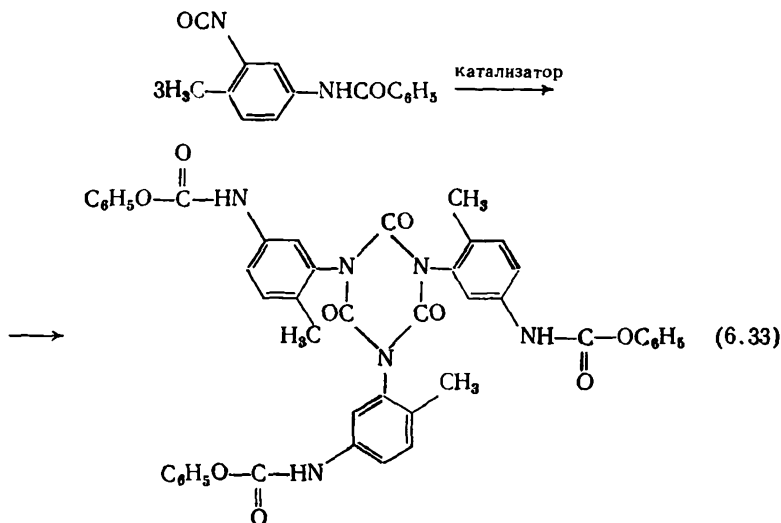
Одноупаковочные полиуретановые материалы, отверждаемые влагой воздуха, представляют собой растворы преполимеров, полученных на основе гидроксилсодержащих олигомеров с третичными атомами азота в молекуле. Такие материалы стабильны при хранении и в то же время быстро отверждаются во влажной атмосфере.

Для получения одноупаковочных материалов используют два типа азотсодержащих олигомеров с гидроксильными группами: продукт переэтерификации касторового масла триэтанолaminом и полиоксипропилированный этилендиамин с молекулярной массой ≈ 1200 .

Растворы преполимеров на основе таких гидроксилсодержащих олигомеров являются одноупаковочными полиуретановыми материалами, отверждаемыми влагой воздуха. В качестве растворителей используют обычно смесь этилглицоляцетата, метилэтилкетона, бутилацетата и толуола. Отверждение лакового покрытия происходит при 18—22 °С и относительной влажности воздуха 65% и более без добавления катализатора.

Полиуретановые лакокрасочные материалы, отверждаемые влагой воздуха, образуют покрытия с хорошей адгезией к влажным поверхностям, высокими водостойкостью, стойкостью к абразивному износу, а также стойкостью к агрессивным средам и растворителям. Их используют для защиты бетонных и железобетонных сооружений (метро, опоры для линий высоковольтных передач, хранилищ и т. д.), а также для отделки полов промышленных зданий. Они также нашли применение для покрытий по дереву (мебель, лыжи, спортивные суда).

или



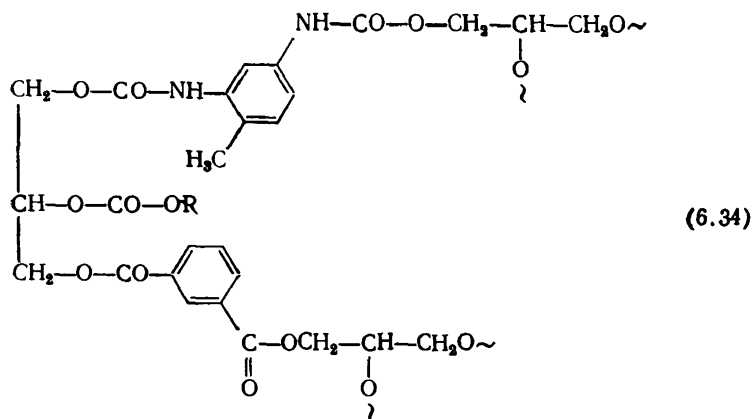
Полиуретановые лакокрасочные материалы на основе блокированных фенолом изоцианатов отверждаются при 150—180 °С. Такие материалы используются в электротехнической промышленности (эмалирование проводов, пропитка обмоток электродвигателей и т. д.).

6.3.4. Уралкиды, уретановые масла и уретанакрилаты

Особую группу полиуретановых материалов представляют собой уралкиды, уретановые масла и олигоуретанакрилаты, отверждаемые по двойным связям без участия изоцианатных групп. Наибольшее распространение из них получили уралкиды.

Уралкиды представляют собой продукты химической модификации алкидных олигомеров диизоцианатами путем частичной замены последними фталевого ангидрида. Для получения уралкидов используют низкомолекулярные модифицированные маслами алкиды с высоким содержанием гидроксильных групп. Алкид получают по глицеридному методу, по возможности избегая применения на стадии алкоголиза катализаторов, которые могут в дальнейшем ускорять побочные реакции изоцианатных групп. Полученный гидроксилсодержащий алкидный олигомер обрабатывают изоцианатом. Процесс ведут при небольшом избытке гидроксильных групп, вследствие чего конечный продукт реакции практически не содержит свободных изоцианатных групп. В состав молекулы уралкида, таким образом,

входят как сложноэфирные, так и уретановые группы:

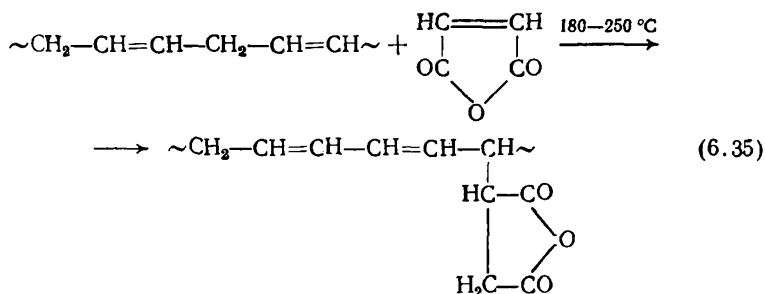


где R — жирнокислотный остаток растительного масла.

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

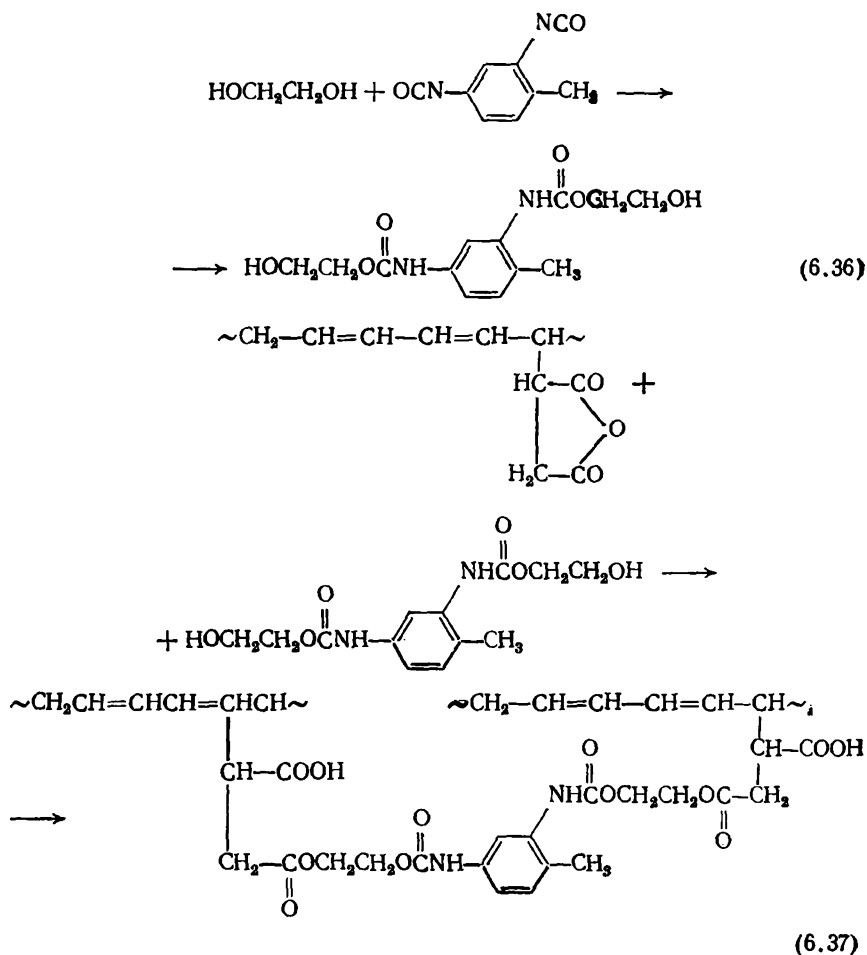
Уралкидные полиуретановые материалы выпускаются как в виде традиционных растворов в органических растворителях, так и в виде водоразбавляемых систем. Для получения водоразбавляемых уралкидов в состав их молекул вводят карбоксильные группы, нейтрализация которых аминами и обеспечивает водоразбавляемость.

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



Малеинизированное масло обрабатывают уретаносодержащим диолом, полученным взаимодействием 2,4-толуилендиизо-

цианата с избытком двухатомного спирта, например этиленгликоля:

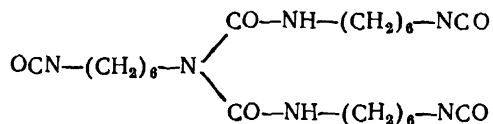


Процесс ведут при 145 °С до достижения кислотного числа, равного 55 мг КОН/г. Полученный продукт нейтрализуют триэтиламином, растворяют в бутилцеллозольве и разбавляют водой.

По второму способу низкомолекулярный алкид с высоким содержанием гидроксильных групп обрабатывают толуилендиизоцианатом при 114—116 °С до полного исчезновения изоцианатных групп. Процесс ведут при избытке гидроксильных групп. Полученный гидроксилсодержащий уралкид обрабаты-

6.4. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИИЗОЦИАНАТОВЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОЛУПРОДУКТОВ

Технология получения полиизоцианата-биурета. Отечественная промышленность выпускает алифатический полиизоцианат-биурет на основе гексаметилендиизоцианата. Его структурная формула соответствует продукту взаимодействия трех молей гексаметилендиизоцианата с одним молем воды:



Для получения продукта, в максимальной степени соответствующего приведенной структуре, процесс его синтеза ведут при значительном избытке изоцианата, который подавляет побочные реакции образования поликарбамида. Гексаметилендиизоцианат и вода плохо смешиваются друг с другом, поэтому воду вводят в смеси с растворителями (диоксаном или ацетоном). Следует отметить, что поскольку процесс ведут при значительном избытке гексаметилендиизоцианата, содержание последнего в реакционной смеси после окончания процесса составляет 40—50%. Поэтому непрореагировавший мономер удаляют до содержания последнего в целевом продукте не более 1—1,5%. Это вызвано как высокой токсичностью гексаметилендиизоцианата, так и необходимостью регенерации дорогостоящего и дефицитного мономера. Наиболее прогрессивным методом удаления гексаметилендиизоцианата является отгонка его в тонкопленочных роторных испарителях при 120—160 °С и остаточном давлении 0,26—0,40 кПа.

Технологическая схема производства полиизоцианата-биурета представлена на рис. 6.1.

В реактор 9, снабженный пароводяной рубашкой, загружают гексаметилендиизоцианат и нагревают до 135—137 °С. Затем в реактор постепенно, порциями, подают 50%-ную водно-ацетоновую смесь с таким расчетом, чтобы мольное соотношение диизоцианата и воды в реакционной смеси составляло 3 : 1. Реакция экзотермична, поэтому во избежание перегрева предусмотрено охлаждение реактора водой. По окончании процесса полиизоцианат-биурет отфильтровывают на патронном фильтре 16 от нерастворимых побочных продуктов реакции и отгоняют от него непрореагировавший гексаметилендиизоцианат в тонкопленочном роторном испарителе 5 при постепенном подъеме температуры со 110 до 160 °С и остаточном давлении 0,26—0,67 кПа. Отогнанный гексаметилендиизоцианат собирают в вакуум-приемниках 12 и 13, а полиизоцианат-биурет, не содержащий остаточного гексаметилендиизоцианата, — в приемниках 10 и 11. Затем полиизоцианат-биурет растворяют в смеси органических растворителей (этилглицоляцетат и ксилол) в смесителе 20 при 45 °С, отфильтровывают от механических примесей на патронном фильтре 22 и отправляют на фасовку.

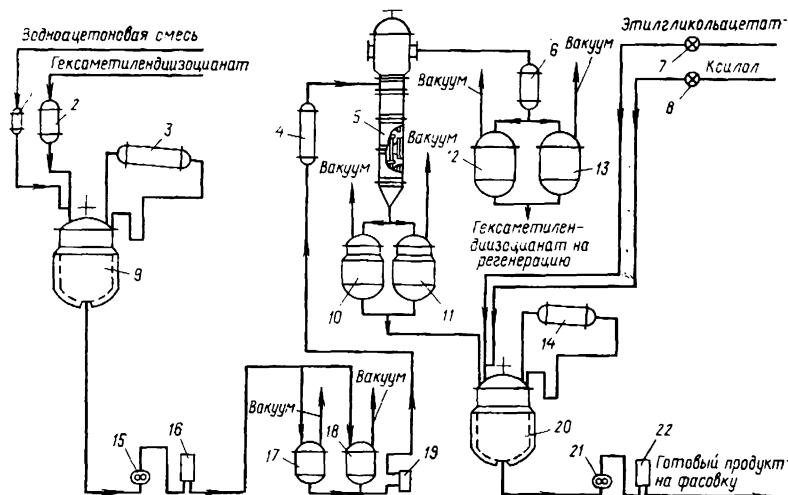


Рис. 6.1. Технологическая схема производства полиизоцианата-биурета:
 1, 2 — объемные мерники; 3, 6, 14 — конденсаторы; 4 — подогреватель; 5 — тонкоплочный роторный испаритель; 7, 8 — жидкостные счетчики; 9 — реактор с пароводяной рубашкой; 10, 11 — приемники полиизоцианата-биурета; 12, 13 — вакуум-приемники; 15, 21 — шестерчатые насосы; 16, 22 — патронные фильтры; 17, 18 — промежуточные емкости; 19 — насос-дозатор; 20 — смеситель

Технология получения сотримера толуилендиизоцианата и гексаметилендиизоцианата. Сотример толуилендиизоцианата и гексаметилендиизоцианата выпускают в виде 50%-ного раствора в бутилацетате. Содержание исходных компонентов для получения сотримера приведено ниже:

Компонент	Содержание*
2,4-Толуилендиизоцианат	2/81,5
Гексаметилендиизоцианат	1/40,75
Бутилацетат	—/121,40
Октоат Zn (50%-ный раствор в бутилацетате)	—/6,35
Бензоилхлорид (10%-ный раствор в бутилацетате)	—/25,27

* В числителе — в молях, в знаменателе — в % (масс.).

Процесс ведут в 50%-ном растворе в бутилацетате в присутствии каталитических количеств октоата цинка под током осушенного азота. В реактор, снабженный пароводяной рубашкой, загружают 2,4-толуилендиизоцианат, гексаметилендиизоцианат и бутилацетат, поднимают температуру до 100—105 °С и вводят октоат цинка. Социклотримеризацию проводят до содержания изоцианатных групп в продукте 8,8—9,7%, после чего в реактор загружают стабилизатор — бензоилхлорид в виде 10%-ного раствора в бутилацетате в эквивалентном количестве по отношению к октоату цинка.

Технология получения преполимеров на основе продуктов алкоголиза касторового масла. Для получения полиуретановых лаков, отверждаемых влагой воздуха, используют преполимеры на основе продуктов алкоголиза касторового масла глицерином (преполимер КТ) и триэтаноламином. Первый продукт служит для получения двухупаковочных, а второй — одноупаковочных материалов.

Технологический процесс получения таких преполимеров имеет много общего и включает две стадии:

перезэтерификацию касторового масла глицерином или триэтаноламином;

синтез преполимера на основе перезэтерификата и 2,4-толуилдидиизоцианата.

Первая стадия — перезэтерификация касторового масла — имеет ряд особенностей, связанных с дальнейшим введением в реакционную систему изоцианатов. Во-первых, перезэтерификацию проводят без катализаторов, поскольку обычные катализаторы этой реакции (оксиды свинца, кальция, щелочи) катализируют также реакции изоцианатов (полимеризацию, образование карбамида, биуретов и т. д.), что может привести к значительному снижению стабильности преполимеров при хранении. Во-вторых, во избежание протекания побочных реакций перезэтерификат подвергают тщательному обезвоживанию (воду

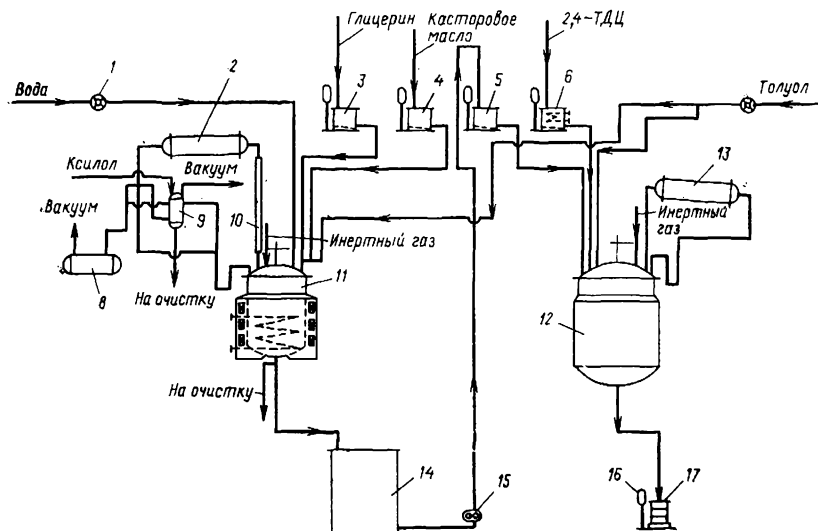


Рис. 6.2. Технологическая схема производства преполимера КТ:

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

отгоняют прямой отгонкой). Технологическая схема производства преполимера КТ представлена на рис. 6.2.

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

Компонент	Содержание*
Касторовое масло	1/75,6
Глицерин	1,7/12,6
Толуол	—/11,8

* В числителе — в молях, в знаменателе — в % (масс.).

Перезтерификацию ведут без катализатора в токе инертного газа при 240 °С. По окончании алкоголиза реакционную массу охлаждают до 30—40 °С и отмывают водой от непрореагировавшего глицерина. Полученный перезтерификат тщательно обезвоживают в том же аппарате с помощью азеотропной отгонки воды в виде смеси с толуолом. Отогнанную водно-толуольную смесь вначале собирают в разделительном сосуде 9, откуда толуол вновь возвращается в реактор 11. Затем, на конечных стадиях процесса, с целью более полного обезвоживания проводят прямую отгонку водно-толуольной смеси в приемник 8. Остаточное содержание воды в перезтерификате не должно превышать 0,15%.

Преполимер КТ получают в реакторе 12 при следующих соотношениях исходных компонентов:

	Соотношение NCO- и OH-групп	Содержание, % (масс.)
Перезтерификат касторового масла глицерином	1	34,4
2,4-Толуилендиизоцианат	2	35,2
Толуол	—	30,4

Процесс ведут при 50—55 °С, в растворе толуола, в токе инертного газа, постепенно добавляя перезтерификат касторового масла к раствору 2,4-толуилендиизоцианата в толуоле. В реактор 12 подается охлаждающая вода, поскольку процесс сильно экзотермичен. Процесс ведут до получения продукта с заданными параметрами, который затем сливают в тару.

При использовании преполимеров на основе продуктов алкоголиза касторового масла триэтаноломином трудно получить стабильные при хранении продукты, так как в состав молекулы полиола входит третичный атом азота — активный катализатор таких реакций изоцианатов, как, например, циклотримеризация. Для предотвращения этих реакций в реакционную массу в процессе синтеза вводят нейтрализаторы типа бензоилхлорида.

Полученные таким образом преполимеры на основе продуктов алкоголиза касторового масла триэтаноломином в виде растворов в органических растворителях являются одноупаковочными полиуретановыми лаками, отверждаемыми на подложке благодаря взаимодействию свободных изоцианатных групп преполимера с влагой воздуха.

загрузку диизоцианата (чаще всего толуилендиизоцианата). Процесс ведут до содержания изоцианатных групп не более 0,5%, постепенно повышая температуру до 90—95 °С. Затем температуру снижают до 45 °С и вводят из мерника 8 диэтиламин до полного связывания остаточных изоцианатных групп (в готовом продукте не должно содержаться свободных изоцианатных групп). Полученный раствор уралкида доводят до заданной концентрации добавлением необходимых растворителей и очищают от механических примесей фильтрованием.

ГЛАВА 7

ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПО РЕАКЦИЯМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

К этой группе пленкообразующих относятся карбоцепные полимеры: полиэтилен, полипропилен, галогенсодержащие полиолефины (например, поливинилхлорид, политетрафторэтилен, перхлорвинил и т. п.), полиакрилаты, каучуки, полимеры винилацетата и продукты их полимераналогичных превращений, инден-кумароновые олигомеры и некоторые другие. Эти полимеры находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства благодаря ценному комплексу физических и химических свойств. Многие из них (полиэтилен, полипропилен, каучуки, инден-кумароновые олигомеры, нефтеполимерные смолы, поливинилхлорид) получают на основе широко доступного дешевого сырья, что часто является определяющим при организации их многотоннажного производства.

Относительная доля пленкообразующих на основе карбоцепных полимеров в лакокрасочной промышленности неуклонно возрастает, поскольку разработка новых типов лакокрасочных материалов на основе полиолефинов (водо-, органо- и аэродисперсии), а также принципиально новых методов нанесения покрытий сильно расширила возможности использования рассматриваемых полимеров в качестве пленкообразующих.

Карбоцепные полимеры выпускаются в ряде подотраслей химической промышленности, в том числе промышленностью пластических масс, нефтеперерабатывающей и др., а лакокрасочная промышленность чаще всего является лишь их потребителем. Это в первую очередь относится к таким многотоннажным полимерам как полиэтилен, полипропилен, хлорированные полиолефины, нефтеполимерные смолы и инденкумароновые олигомеры. Выпуск полимеров, необходимых для производства полиакрилатных и поливинилацетатных лакокрасочных материалов, обеспечивает сама лакокрасочная промышленность.

Карбоцепные полимеры получают в основном полимеризацией непредельных мономеров. Механизм полимеризации (ради-

кальный, ионный и ионно-координационный) оказывает существенное влияние на структуру и свойства получаемого полимера. Выбор способа проведения полимеризации определяется как необходимостью получения полимера с заданными свойствами, так и химической структурой исходного мономера. Направленное изменение свойств некоторых карбоцепных полимеров, а также получение их отдельных видов достигается часто и в результате реакций полимераналогичных превращений, представляющих собой один из способов химической модификации полимера.

7.1. ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

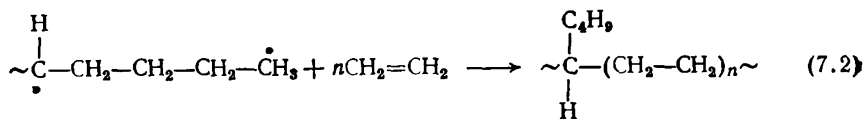
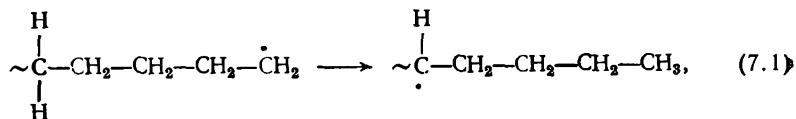
7.1.1. Полиэтилен

Полиэтилен — продукт полимеризации этилена. Этилен $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ — газообразное вещество с температурой кипения -103°C . Симметричность его молекулы и отсутствие в ней полярных заместителей обуславливает низкую активность этого мономера в реакции полимеризации, которую проводят как радикальному, так и ионно-координационному механизму.

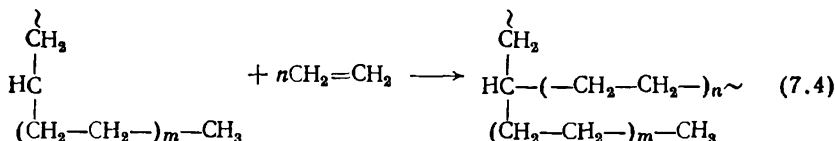
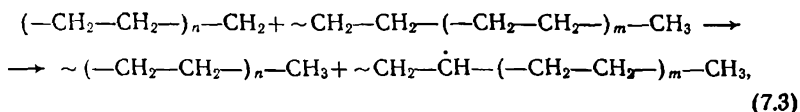
Получение полиэтилена в присутствии радикальных инициаторов (пероксиды, кислород) возможно только при высоком давлении (от 100 до 300 МПа). Поэтому полиэтилен, полученный этим методом, обычно называют *полиэтиленом высокого давления*. Его молекулярная масса составляет от 2000 до 40 000.

Полиэтилен высокого давления имеет разветвленную структуру. Основной причиной образования разветвлений являются реакции передачи цепи на полимер, доля которых возрастает с повышением температуры.

Передача цепи на полимер может быть внутри- и межмолекулярной. При внутримолекулярной передаче цепи образуются разветвленные макромолекулы преимущественно с боковыми короткими цепями (C_1-C_4). Так, образование боковых бутильных заместителей может быть представлено следующим образом:

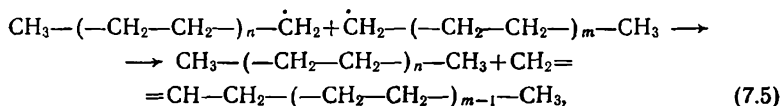


В результате межмолекулярной передачи цепи могут образовываться длинноцепные разветвления:

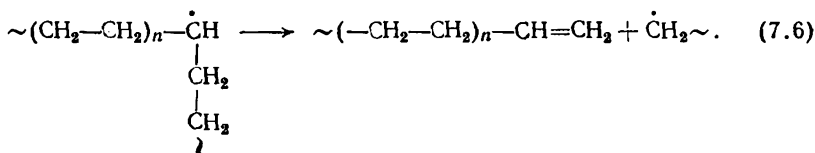


Число разветвлений для полиэтилена высокого давления составляет от 20 до 40 на 1000 атомов углерода, причем степень разветвленности прямо пропорциональна температуре полимеризации. Ответвления могут иметь различную длину, но в основном это цепи с числом атомов углерода 2 и 4.

В молекуле полиэтилена могут присутствовать также двойные связи, образовавшиеся как за счет обрыва цепи диспропорционированием



так и в результате расщепления вторичных и третичных радикалов

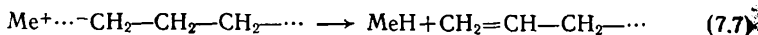


Количество двойных связей может достигать 0,3—0,4 на 1000 атомов углерода.

Полимеризация этилена по ионно-координационному механизму на катализаторах Циглера—Натта позволяет вести процесс при невысоком давлении (0,2—0,5 МПа) и температурах до 80 °С. Наиболее широко используется каталитическая система, состоящая из TiCl_4 и AlCl_3 . Процесс проводят в среде углеводородов. Полиэтилен образуется в виде мелкодисперсного порошка, набухающего в реакционной среде. Присутствие в полученном продукте остатков катализатора (солей металлов) обуславливает его относительно высокую зольность (по сравнению с полиэтиленом, полученным радикальной полимеризацией). Для снижения зольности полиэтилен подвергают многократным интенсивным промывкам водно-спиртовой смесью. Эти

операции очень сложны, трудоемки, что обуславливает повышение стоимости продукта. Полиэтилен, полученный ионно-координационной полимеризацией, получил название *полиэтилена низкого давления*. Молекулярная масса полиэтилена, полученного ионно-координационной полимеризацией, может достигать $3 \cdot 10^6$. Большая часть промышленных марок полиэтилена низкого давления имеет молекулярную массу $7 \cdot 10^4$ — $40 \cdot 10^4$.

Макромолекулы полиэтилена, полученного в присутствии катализаторов Циглера — Натта, имеют значительно меньше боковых ответвлений, чем макромолекулы полимера, полученного радикальной полимеризацией. В основном это метильные группы, длинноцепных ответвлений в полиэтилене низкого давления нет. На 1000 молекул полимера приходится всего 5—15 боковых ответвлений, причем это в основном группы CH_3 . Помимо коротких боковых ответвлений полиэтилен низкого давления также содержит небольшое количество двойных связей (0,3—0,4 на 1000 атомов углерода), образующихся при реакции диспропорционирования в результате переноса гидрид-иона от β -углеродного атома к металлу:



Разработан также способ полимеризации этилена по ионно-координационному механизму на твердых оксиднометаллических катализаторах при среднем давлении (3,5—7 МПа) и температурах 60—180 °С. Катализаторами служат оксиды хрома, молибдена, никеля. В качестве носителя применяют пористые алюмосиликаты, оксиды кремния, алюминия и титана. Получаемый продукт — так называемый *полиэтилен среднего давления* — практически линейный полимер. Доля разветвлений в нем незначительна (1,5—5 на 1000 атомов углерода). Молекулярная масса этого полиэтилена не превышает 400 000.

Связанные с условиями полимеризации особенности молекулярной структуры (и главным образом разветвленность) определяют основные технологические свойства отдельных видов полиэтилена. Разветвления, особенно длинноцепочечные, затрудняют плотную упаковку макромолекул и снижают кристалличность полимера. Наиболее разветвленный полиэтилен высокого давления относительно мало кристалличен, обладает пониженной плотностью, и температурой плавления. Полиэтилен среднего давления, напротив, имеет максимальную степень кристалличности, наиболее высокую плотность, а также более высокую температуру плавления. Свойства отдельных видов полиэтилена приведены в табл. 7.1.

Полиэтилен характеризуется высокими электроизоляционными характеристиками, практически не изменяющимися в очень широком диапазоне частот в интервале температур от -80 °С до 100 °С и при различной относительной влажности.

Таблица 7.1

Показатель	Полиэтилен		
	высокого давления	низкого давления	среднего давления
Молекулярная масса	2000—40 000	70 000—3 000 000	70 000—400 000
Характеристическая вязкость при 35 °С, дл/г	0,7—2,0	1,0—6,0	1,0—3,5
Число разветвлений на 1000 атомов углерода	20—40	5—15	1,5—5,0
Степень кристалличности, %	53—67	80—90	85—93
Плотность, кг/м ³	917—930	940—960	960—970
Температура плавления, °С	108—110	120—134	127—130
Прочность, МПа:			
при разрыве	11—16	20—35	27—33
при изгибе	10—17	20—38	25—40
Твердость по Бринеллю, МПа	14—25	45—60	56—65
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	2·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	10 ¹⁷	10 ¹⁷	10 ¹⁷

Являясь неполярным углеводородом, полиэтилен обладает высокой химической стойкостью. Он не смачивается водой и другими полярными жидкостями, стоек к воздействию водных растворов кислот, щелочей и солей (однако при температуре выше 60 °С в серной и азотной кислотах быстро растворяется). В маслах, жирах, керосине и других нефтяных углеводородах полиэтилен стоек.

К недостаткам полиэтилена следует в первую очередь отнести невысокую стойкость к окислению, а также к термо- и фотостарению. В отсутствие кислорода полиэтилен стабилен до температуры 290 °С; при дальнейшем повышении температуры начинается разложение с выделением низкомолекулярных продуктов. В присутствии кислорода окисление и деструкция полиэтилена, сопровождающиеся ухудшением физико-механических и электрических показателей, начинаются уже при 50 °С. При дневном свете деструкция происходит даже при комнатной температуре. Для предотвращения этого используют термо- и светостабилизаторы. Следует отметить, что по стойкости к термоокислительной деструкции, световому и атмосферному старению полиэтилен высокого давления превосходит полиэтилен низкого давления.

В лакокрасочной промышленности полиэтилен нашел применение для получения термопластичных покрытий. При комнатной температуре полиэтилен не растворяется в органиче-

ских растворителях; лишь при 70 °С он начинает набухать, а затем растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах. Однако при охлаждении растворов полиэтилен выпадает из них в виде порошка. Поэтому как пленкообразователь полиэтилен нашел применение только при получении порошковых лакокрасочных материалах и органо- и водных дисперсий.

Для получения порошковых материалов целесообразно применять полиэтилен высокого давления. Из-за невысокой молекулярной массы и относительно низкой температуры плавления порошки полиэтилена легко образуют сплошные покрытия в результате термообработки при температуре 170—180 °С за счет сплавления частиц порошка. В состав композиций обязательно вводят термо- и светостабилизаторы. В качестве термостабилизаторов используют смесь фенил- α -нафтиламина с дифенил-*n*-фенилендиамином (0,15—0,2%); в качестве светостабилизатора может быть применен газовый технический углерод (0,5—1,5%).

Покрытия из полиэтилена отличаются хорошими физико-механическими, антикоррозионными и электроизоляционными показателями. Однако по твердости и декоративному виду они уступают многим другим полимерным покрытиям. К недостаткам полиэтиленовых покрытий относятся повышенная склонность к растрескиванию при эксплуатации и невысокая адгезия.

Полиэтиленовые покрытия выполняют в основном защитные и электроизоляционные функции. Ими покрывают различные изделия из проволоки (полки холодильников, сушилки для посуды), лопасти и корпуса вентиляторов, трубы, фланцы и т. д. Полиэтилен используют также для покрытия электрооборудования, для изоляции катушек, сопротивлений конденсаторов, антенн и других изделий.

7.1.2. Полипропилен

Полипропилен — продукт полимеризации пропилена. Пропилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ — газообразное вещество с температурой кипения —47,7 °С. Полимеризацию пропилена осуществляют по ионно-координационному механизму в присутствии каталитической системы, представляющей собой комплекс TiCl_3 с триэтилалюминием или диэтилалюминийхлоридом. Процесс проводят в растворе углеводородов (бензин или др.) при 70—100 °С и давлении 1—1,2 МПа.

В зависимости от условий проведения полимеризации (состав каталитической системы и мольное соотношение компонентов, температура, растворитель) можно получить полипропилен с молекулярной массой от 20 000 до 500 000 различной молекулярной структуры: атактический, изотактический, синдиотактический и стереоблочный. Микроструктура полимерной

Таблица 7.2

Стереизомер полипропилена	Плотность, кг/м ³	Температура плавления, °С	Степень кристалличности, %
Изотактический	900—920	165—175	68
Атактический	850	70—90	0
Стереоблочный	850—900	114—170	27—64

цепи оказывает сильное влияние на свойства полипропилена. Изомеры различаются даже по внешнему виду: изотактический полипропилен — порошок белого цвета, атактический — каучукоподобный продукт или высоковязкая жидкость, не кристаллизующаяся при охлаждении. Характеристика стереоизомеров полипропилена приведена в табл. 7.2.

Наибольший промышленный интерес представляет полипропилен с молекулярной массой 80 000—200 000 и содержанием изотактической фракции 80—90%.

Полипропилен имеет более высокую теплостойкость, чем полиэтилен. Он обладает хорошими диэлектрическими показателями, которые сохраняются в широком интервале температур. Благодаря чрезвычайно малому водопоглощению его диэлектрические свойства не изменяются при выдерживании во влажной среде.

Полипропилен нерастворим в органических растворителях при комнатной температуре; при нагревании до 80 °С и выше он растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах. Полипропилен стоек к действию кислот и оснований, к водным растворам солей при температурах до 100 °С, а также к минеральным и растительным маслам. Одним из существенных недостатков полипропилена является его невысокая морозостойкость (—30 °С).

В лакокрасочной промышленности полипропилен используют в качестве термопластичного пленкообразующего в порошковых материалах. Наилучшее качество покрытий достигается при использовании полипропилена с содержанием атактической фракции 8—14%. Атактическая фракция оказывает пластифицирующее влияние на полипропилен, что способствует значительному улучшению физико-механических характеристик покрытий (табл. 7.3).

Таблица 7.3

Содержание атактической фракции, %	Твердость, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Адгезия, Н/м
7,4	120	17,0	5	100
10,7	62	12,8	33	180
14,9	43	11,2	82	230

Полипропилен наносят на подложку, нагретую до 210—250 °С; окончательное формирование покрытия происходит при 170—180 °С. Для получения покрытий с хорошими декоративными свойствами необходимо быстрое охлаждение покрытия, например в холодной воде (закалка).

Свойства и области применения полипропиленовых покрытий аналогичны свойствам и областям применения полиэтиленовых покрытий.

7.1.3. Жидкие углеводородные каучуки

В последнее время в качестве пленкообразующих нашли применение жидкие углеводородные каучуки на основе диенов. Они представляют собой непредельные линейные карбоцепные олигомеры с молекулярной массой до 10 000, текучие при комнатной температуре.

Большой интерес к жидким каучукам в лакокрасочной промышленности, испытывающей постоянный дефицит в различных видах сырья, в значительной мере определяется тем обстоятельством, что их производство базируется на многотоннажном доступном и дешевом нефтехимическом сырье. В то же время высокое содержание в цепи этих олигомеров двойных связей, склонных к самым различным химическим превращениям, в том числе и к окислительной полимеризации, делает их исключительно ценными исходными продуктами для разнообразных лакокрасочных материалов.

Способность к пленкообразованию за счет окислительной полимеризации определяет применение жидких каучуков как заменителей растительных масел, в частности при получении олиф и алкидов.

Химическая модификация жидких каучуков по реакционно-способным активным центрам (двойные связи, α -метиленовые группы) создает предпосылки для создания целого ряда принципиально новых материалов, не уступающих в ряде случаев таким относительно дорогим и высококачественным материалам как эпоксидные, алкидноуретановые и акрилатные.

Немаловажным фактором является и низкая вязкость жидких каучуков, дающая возможность получать на их основе лакокрасочные материалы с высоким содержанием основного вещества.

Из различных диенов (изопрен, пиперилен, бутадиев) наиболее перспективным для получения пленкообразующих оказался бутадиев, так как именно его олигомеры (олигобутадиевны) характеризуются наибольшей склонностью к пленкообразованию за счет окислительной полимеризации.

В настоящее время в качестве пленкообразующих применяют не только сами олигобутадиевны, но и сополимеры бутадиевны

Таблица 7.4

Олигобутадиен	Содержание звеньев, %			\bar{M}_n	Вязкость, при 50 °С, Па·с	Иодное число г I ₂ /100 г
	цис-1,4	транс-1,4	винил-1,2			
Олигобутадиен смешанной структуры	39	17	44	1270	0,29	418
Цис-олигобутадиен	78	21	1	1630	0,23	454
Транс-олигобутадиен	—	80	20	630	2,0	383
Винилолигобутадиен	5	27	68	1500	21,5*	376

* При 20 °С.

Окислительной полимеризации обладают *цис*-1,4-звенья. *Транс*-1,4- и винил-1,2-звенья имеют примерно равную реакционную способность. Поэтому *цис*-олигобутадиены «высыхают» быстрее, чем олигомеры других видов. Сравнительные данные о скорости высыхания пленок на основе олигобутадиенов и некоторых растительных масел (при комнатной температуре с добавкой 0,1% сиккатива Со) приведены в табл. 7.5.

Склонность к эпексидированию различных структурных фрагментов олигобутадиенов возрастает в ряду: винил-1,2- < < *транс*-1,4- < *цис*-1,4-. Поэтому в большинстве случаев звенья винил-1,2 не принимают участия в эпексидировании (см. рис. 7.1). В реакции гидрирования, напротив, наиболее активными оказываются звенья винил-1,2.

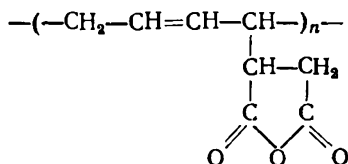
Малеинизация каучуков осуществляется за счет присоединения малеинового ангидрида по α -метиленовым группам. Обра-

Таблица 7.5

Пленкообразующее	Вязкость при 50 °С, Па·с	Время высыхания, ч	
		«от пыли»	полное
Цис-олигобутадиен	0,23	10	20
Транс-олигобутадиен	2,0	19	40
Олигобутадиен смешанной структуры	0,29	45	Свыше 48
Винилолигобутадиен	4,21*	22	
Тунговое масло	0,1	3	7
Льняное масло	0,075*	5	17

* При 20 °С.

зующиеся аддукты представляют собой полинепредельные ангидриды многоосновных кислот:



Эта реакция протекает в основном так же, как и в случае растительных масел (см. разд. 8.1.4.1).

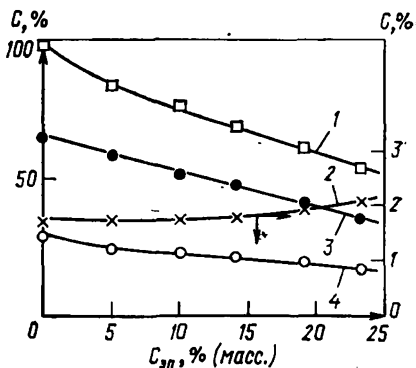
Жидкие каучуки хорошо растворяются в алифатических, ароматических и алициклических углеводородах и их галогенпроизводных, но не растворяются в таких полярных жидкостях как спирты, кетоны, сложные эфиры. Они хорошо совмещаются со всеми маслами (кроме касторового), алкидами, некоторыми карбамидо- и фенолоформальдегидными олигомерами.

Карбоцепная природа основной полимерной цепи олигобутадиенов обуславливает химическую инертность этих полимеров и придает покрытиям на их основе высокую химическую стойкость. В то же время большим недостатком покрытий на основе олигобутадиеновых каучуков является малая атмосферостойкость в поверхностных слоях, склонность к быстрому старению с одновременным ухудшением физико-механических и защитных свойств. Этот недостаток обусловлен высокой ненасыщенностью покрытий. При этом наиболее быстрому старению подвергаются покрытия на основе *цис*-олигобутадиенов. Кроме того, покрытия на основе олигобутадиеновых каучуков имеют также сравнительно низкий блеск и невысокую твердость. Модификацией в значительной мере можно устранить эти недостатки.

На основе олигобутадиенов и их сополимеров получают эмали и грунты для водо-, масло-, бензо- и хемостойких покрытий горячего и холодного отверждения. Соплимеры бутадиена со стиролом используются для получения вододисперсионных красок, предназначенных для внутренних работ. Аддукты олигобутадиенов с малеиновым ангидридом используют для

Рис. 7.1. Изменение характеристик *цис*-олигобутадиена при эпексидировании:

1 — непредельность; 2 — содержание 1,4-звеньев; 3 — содержание транс-1,4-звеньев; 4 — содержание винил-1,2-звеньев



синтеза алкидных олигомеров, при этом аддуктами заменяют часть жирных кислот растительных масел: в средних и жирных алкидах можно заменять до 10—50% масляного компонента. Кроме того, аддукты с малеиновым ангидридом могут быть использованы для получения водоразбавляемых лакокрасочных материалов.

7.2. ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

К группе галогенсодержащих пленкообразующих относятся поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, сополимеры винилхлорида и винилиденхлорида, политетрафторэтилен и политрифторхлорэтилен, хлорированный и сульфохлорированный полиэтилен, хлорированные каучуки. Лакокрасочные покрытия на основе галогенсодержащих полимеров обладают уникальным комплексом свойств: высокими эластичностью, прочностью, хемостойкостью и пониженной горючестью. Фторполимерные покрытия отличаются высокой термостойкостью и выдерживают нагревание до 200 °С.

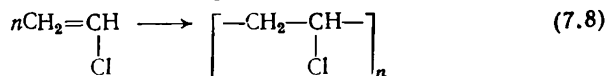
В настоящее время существуют два принципиальных пути получения галогенсодержащих полимеров: радикальная полимеризация и сополимеризация галогенсодержащих мономеров, а также химическая модификация путем полимераналогичных превращений (хлорирование, сульфохлорирование).

7.2.1. Галогенсодержащие полимеры, получаемые радикальной полимеризацией и сополимеризацией

Радикальной полимеризацией и сополимеризацией получают главным образом поливинилхлорид и его сополимеры, а также политетрафтор- и политрифторхлорэтилен.

7.2.1.1. Полимеры и сополимеры винилхлорида

Поливинилхлорид является одним из наиболее дешевых и доступных галогенсодержащих полимеров. Его получают радикальной полимеризацией винилхлорида



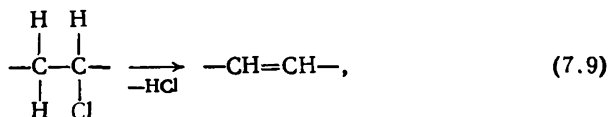
В лакокрасочной промышленности используют поливинилхлорид с молекулярной массой $50 \cdot 10^3$ — $100 \cdot 10^3$, полученный эмульсионной или суспензионной полимеризацией.

Суспензионную полимеризацию по периодической схеме проводят при 30—70 °С и давлении 0,4—1,2 МПа (исходный мономер — газообразное вещество с температурой кипения —13,8 °С).

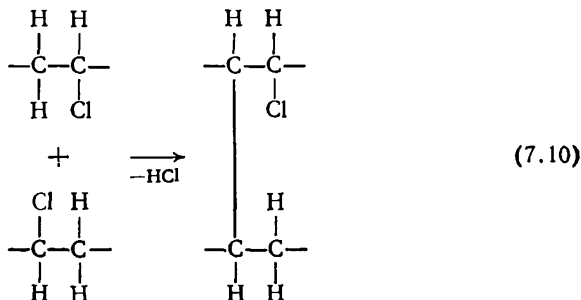
В качестве инициатора полимеризации используют пероксиды, в качестве суспендирующих агентов — различные водорастворимые полимеры, в том числе поливиниловый спирт или производные целлюлозы. После окончания процесса непрореагировавший мономер удаляют вакуум-отгонкой, а полимер отделяют центрифугированием.

Эмульсионную полимеризацию винилхлорида проводят по непрерывной или периодической схемам при 40—60 °С и давлении 0,5—0,8 МПа. Для иницирования полимеризации используют водорастворимые инициаторы. В качестве эмульгаторов применяют мыла жирных кислот. В результате эмульсионной полимеризации образуется латекс с размером частиц 0,05—0,5 мкм. Поливинилхлорид выделяют из латекса распылением в сушилке или коагуляцией (с помощью электролита, вымораживанием).

Поливинилхлорид отличается высокой химической стойкостью, особенно к кислотам и щелочам. Он стоек до 60 °С к действию соляной и муравьиной кислот любых концентраций; серной (до 90%), азотной (до 50%), уксусной (до 80%) кислот; щелочей любых концентраций, бензина, керосина, масел, жиров, глицерина, спиртов и гликолей. Поливинилхлорид стоек к окислению и практически негорюч (содержание хлора в поливинилхлориде составляет 56%). При нагревании поливинилхлорида выше 100 °С начинается отщепление хлороводорода, что приводит к ухудшению эксплуатационных свойств. Отщепление HCl происходит по внутри- и межмолекулярному механизму. Внутримолекулярное отщепление HCl (дегидрохлорирование) приводит к образованию двойных связей:

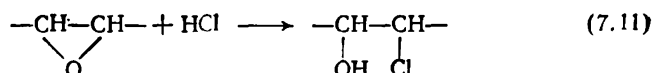


а межмолекулярное — к образованию поперечных связей между полимерными цепями:



Поперечные связи образуются лишь при продолжительном нагревании (2—4 ч при 175°C).

Химические процессы, связанные с выделением HCl, ускоряются в присутствии кислорода, а также под действием УФ- и радиационного излучения. Окраска полимера при этом изменяется от светло-желтой до черной, причем первичное пожелтение проявляется уже при отщеплении 0,1—0,2% HCl. Для повышения термо- и светостойкости поливинилхлорида используются стабилизаторы, главным образом вещества, способные связывать хлороводород: основные соли свинца, оловоорганические соединения, мыла бария и кальция, а также эпоксидные соединения. Последние легко взаимодействуют с HCl по реакции



Кроме того, для стабилизации поливинилхлорида, как и других полимеров, используют стабилизаторы против воздействия кислорода (антиоксиданты), радиации (антирады) и УФ-лучей.

Поскольку поливинилхлорид представляет собой хрупкий и неморозостойкий материал, без пластификаторов он не применяется. Пластификаторы к поливинилхлориду добавляют в довольно больших количествах, часто до 50%. В отдельных случаях количество пластификатора может достигать до 150% от массы полимера. В качестве пластификаторов используют алкилфталаты, жидкие хлорированные углеводороды, эфиры фосфорной кислоты и другие соединения. В последнее время для пластификации поливинилхлорида часто используют эпоксидированные масла, являющиеся одновременно и стабилизаторами.

При производстве лакокрасочных материалов на основе поливинилхлорида особенно важное значение имеет правильный выбор пигментов. Соединения координационно-ненасыщенных металлов, относящихся к переходной группе (например Zn, Cd), нельзя использовать в качестве пигментов, поскольку они в значительной мере ускоряют дегидрохлорирование полимера.

Напротив, весьма эффективными оказываются соединения металлов, являющиеся стабилизаторами поливинилхлорида, в частности основные соли и оксиды свинца, соединения бария, кальция и стронция.

Из-за ограниченной растворимости поливинилхлорид в виде растворов в органических растворителях практически не находит применения в лакокрасочной промышленности. Для получения лакокрасочных покрытий обычно используют поливинилхлоридные порошковые краски, пласти- и органозоли. Формирование пленок из этих материалов происходит в результате

протекания физических процессов при температурах около 150 °С.

Одной из серьезных проблем, с которой приходится сталкиваться при окраске поливинилхлоридными лакокрасочными материалами, является неудовлетворительная адгезия покрытий, особенно к металлам. Однако благодаря хорошей совместимости поливинилхлорид легко поддается физической и химической модификации различными полимерами (алкидами, акрилатами и т. д.). Таким образом получают пленкообразующие с улучшенными хемо-, атмосферо-, термостойкостью и высокой адгезией.

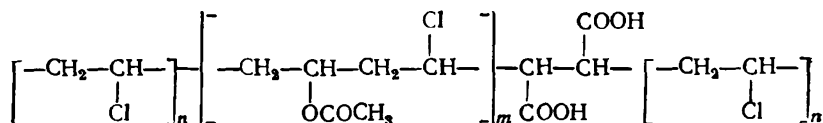
Основной областью применения лакокрасочных материалов на основе поливинилхлорида являются покрытия для металла. Благодаря высокой химической стойкости поливинилхлоридные лакокрасочные материалы используются для защиты изделий и конструкций, эксплуатирующихся в условиях воздействия агрессивных сред — химического оборудования, нефте- и газопроводов и т. д. Значительные количества поливинилхлорида идут на изготовление антикоррозионных герметиков для автомобильной промышленности и строительных красок. Относительно новой, но постоянно расширяющейся областью применения поливинилхлорида является окраска рулонного и полосового металла.

Сополимеры винилхлорида, используемые в качестве пленкообразующих веществ, получают радикальной сополимеризацией винилхлорида с такими соединениями, как винилацетат ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$), винилиденхлорид ($\text{CH}_2=\text{CCl}_2$) и малеиновый ангидрид. Основная цель сополимеризации — получение материалов, сочетающих в себе ценные свойства поливинилхлорида (высокая химическая стойкость) с хорошей растворимостью в органических растворителях, а иногда и с высокой адгезией. Сополимеризацией в ряде случаев можно получать и термореактивные покрытия.

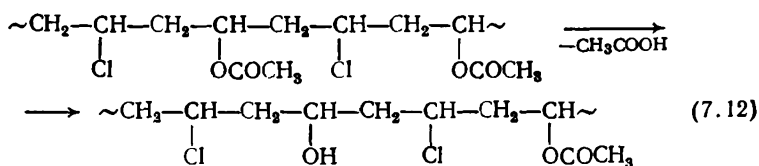
Сополимеры винилхлорида с винилацетатом содержат обычно до 20% винилацетата. Как и поливинилхлорид, они обладают высокой химической стойкостью. При молекулярной массе порядка $25 \cdot 10^3$ — $35 \cdot 10^3$ хорошо растворяются в органических растворителях (хлорированных и ароматических углеводородах, сложных эфирах, кетонах), однако на их основе могут быть получены лишь растворы, содержащие не более 20% сополимера. Более концентрированные растворы получают при использовании сополимеров такого же состава, но с меньшей молекулярной массой. Однако покрытия на основе низкомолекулярных сополимеров обладают пониженной механической прочностью.

Для повышения адгезии покрытий на основе сополимеров винилхлорида с винилацетатом в них часто вводят до 1,5% (масс.) малеиновой кислоты. Структуру такого сополимера

схематически можно представить следующим образом:

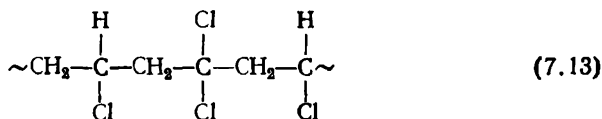


Частичным омылением сополимеров винилхлорида с винилацетатом получают гидроксилсодержащие продукты (от 0,7 до 2,3% OH-групп):



При введении гидроксильных групп в состав сополимеров улучшается их адгезия, что дает возможность получать на их основе в сочетании с полиизоцианатами, карбамидами, меламино- и фенолоформальдегидными олигомерами термореактивные покрытия, характеризующиеся повышенными прочностными и защитными показателями.

Практическое применение находят сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, которые используются обычно в виде растворов в органических растворителях. Структуру таких сополимеров можно представить в следующем виде:



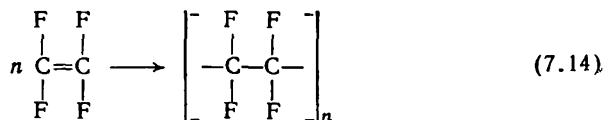
Гомополимеры винилиденхлорида, как и винилхлорида, очень плохо растворяются в органических растворителях. Улучшение растворимости сополимеров (по сравнению с гомополимерами) обусловлено нарушением регулярной структуры полимера.

Принципиально возможно получение сополимеров с различным содержанием звеньев сомономеров, однако практическое применение в качестве пленкообразующих находят сополимеры с содержанием винилиденхлоридных звеньев 40% (масс.), которые хорошо растворяются в кетонах, сложных эфирах, хлорированных углеводородах. Это дает возможность использовать их в виде растворов (лаков) сравнительно высокой концентрации (до 25%). Увеличение содержания винилиденхлорида до 70% и выше приводит к значительному ухудшению растворимости сополимеров.

Сополимеры винил- и винилиденхлорида хорошо совмещаются с такими пластификаторами, как дибутилфталат, хлорпарафины, совол, однако их можно применять и без пластификаторов.

7.2.1.2. Политетрафторэтилен

Политетрафторэтилен получают радикальной полимеризацией тетрафторэтилена:



Тetraфторэтилен характеризуется исключительно высокой реакционной способностью и даже может самопроизвольно полимеризоваться на холоду со взрывом. Это обусловлено наличием в его молекуле четырех атомов фтора, обладающих высокой электроотрицательностью; за счет этих атомов электронная плотность π -связи уменьшается и разрыв ее облегчается. Так, на разрыв π -связи в молекуле тетрафторэтилена требуется на 83,74 кДж/моль меньше энергии, чем для разрыва π -связи в молекуле этилена.

Политетрафторэтилен обладает рядом уникальных свойств, к числу которых прежде всего относят его исключительно высокие термо- и химическую стойкость. Химическая стойкость политетрафторэтилена обусловлена высокой прочностью связи С—F (486 кДж/моль — наибольшее из всех известных в органической химии значений энергии связи углерода с различными элементами). В то же время размеры атомов фтора (сумма радиусов двух атомов фтора равна длине связи С—С) и их спиральное расположение вокруг углеродной цепи делают недоступными для атаки химическими реагентами связи С—С.

Политетрафторэтилен можно эксплуатировать в агрессивных средах, а также при температуре от -269 до 260°C , причем верхний предел определяется не потерей стойкости к агрессивным средам, а снижением физико-механических показателей. Политетрафторэтилен нестойк лишь к действию расплавленных щелочных металлов и газообразного фтора при 150°C .

Политетрафторэтилен обладает также очень высокой термостабильностью. При температурах до 390°C потеря массы политетрафторэтилена незначительна. Заметные изменения наблюдаются лишь при 425°C (0,1%/ч). При температурах выше 425°C политетрафторэтилен начинает разлагаться.

Политетрафторэтилен относится к группе трудногоряемых материалов. При комнатной температуре он не горит даже в среде кислорода. Ценным свойством этого полимера являются

его низкие диэлектрическая постоянная и тангенс угла диэлектрических потерь, которые практически не изменяются в широком интервале температур.

Механические свойства политетрафторэтилена в значительной степени зависят от его молекулярной массы и степени кристалличности. Большинство механических свойств (в том числе прочность при ударе и изгибе) ухудшается с увеличением степени кристалличности политетрафторэтилена и, напротив, улучшается с увеличением молекулярной массы. Обычно для достижения оптимальных эксплуатационных характеристик стремятся использовать политетрафторэтилен с максимально большой молекулярной массой и низкой степенью кристалличности, причем последнюю можно регулировать в процессе формирования лакокрасочных покрытий.

В промышленности политетрафторэтилен получают суспензионной и эмульсионной полимеризацией тетрафторэтилена. В лакокрасочной промышленности в основном используют политетрафторэтилен, полученный эмульсионной полимеризацией в присутствии водорастворимых инициаторов, эмульгаторов и стабилизаторов. Тетрафторэтилен — газообразное вещество (температура кипения $-76,3^{\circ}\text{C}$), поэтому процесс ведут под давлением. В зависимости от типа применяемого инициатора (персульфат аммония, пероксид водорода) температуру полимеризации поддерживают в пределах от 30 до 90°C , а давление — от $0,8$ до $3,5$ МПа. В качестве эмульгаторов обычно используют соли перфторкарбоновых кислот (например, перфтороктоат аммония). Нефторированные соединения в качестве эмульгаторов обычно не используют из-за возможности участия их водородных атомов в реакциях передачи цепи, что препятствует получению полимера с высокой молекулярной массой. Стабилизаторами являются различные жидкие (в условиях полимеризации) углеводороды — октадекан, парафины и др. Политетрафторэтилен, получаемый описанным выше способом, имеет очень высокую молекулярную массу ($2,5 \cdot 10^6$ — $3,5 \cdot 10^6$); степень его кристалличности достигает 90% .

Для получения покрытий политетрафторэтилен используют обычно в виде водных дисперсий с размером частиц $0,06$ — $0,4$ мкм, в которые для стабилизации и улучшения смачивания вводят 9 — 12% (от массы полимера) поверхностно-активных веществ. Содержание полимера в дисперсиях составляет не менее 50% . После нанесения дисперсии полимера на поверхность и испарения жидкой фазы проводят термообработку покрытия (при 360°C), в процессе которой происходит спекание частиц и образование сплошной пленки. Термообработка способствует также повышению механических показателей покрытия, так как обычно сопровождается снижением степени кристалличности политетрафторэтилена.

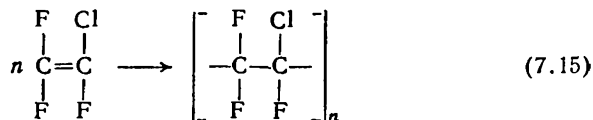
На основе политетрафторэтилена могут быть получены и порошковые материалы. Для этой цели можно использовать политетрафторэтилен с пониженной степенью кристалличности. Порошки наносят методами газопламенного напыления, распылением в электрическом поле высокого напряжения и в кипящем слое.

Покрyтия на основе политетрафторэтилена успешно применяются в тех случаях, когда требуется сочетание высокой термостойкости с химической стойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами.

К недостаткам политетрафторэтилена как пленкообразующего следует отнести его низкие адгезионные характеристики, обусловленные высокой химической инертностью, а также хладотекучестью, т. е. способностью легко деформироваться даже при комнатной температуре под действием небольших механических нагрузок. Указанные недостатки в ряде случаев ограничивают применение этого ценного полимера.

7.2.1.3. Политрифторхлорэтилен

Политрифторхлорэтилен — продукт полимеризации трифторхлорэтилена:



По своим химическим свойствам он близок к тетрафторэтилену. Однако замена одного из атомов фтора на менее электроотрицательный атом хлора приводит к снижению реакционной способности этого мономера. Полимеризуется он по радикальному механизму в массе, в растворе, суспензии и эмульсии. Полимеры с оптимальными свойствами получают при полимеризации в массе и в растворителях при низкой температуре (от -30 до 0°C). Однако эти способы экономически невыгодны из-за низкой скорости процесса, поэтому на практике часто используют полимеризацию в суспензии и эмульсии.

Политрифторхлорэтилен, как и политетрафторэтилен, относится к полимерам с исключительно высокими химической стойкостью и термостойкостью, однако свойства этих полимеров несколько различаются. Так, в отличие от политетрафторэтилена политрифторхлорэтилен характеризуется довольно высокой адгезией и практически не подвержен хладотекучести; он хорошо выдерживает действие длительных нагрузок. Радиационная стойкость политрифторхлорэтилена также несколько выше, чем у политетрафторэтилена. Вместе с тем, являясь высокотермостойким и химически стойким материалом, политрифторхлор-

этилен все же несколько уступает по этим показателям политетрафторэтилену. При 240 °С политрифторхлорэтилен еще достаточно стабилен; длительное нагревание при 270 °С вызывает незначительную деструкцию, а при температуре выше 330 °С степень деструкции резко возрастает.

Политрифторхлорэтилен стоек (не изменяется совсем или набухает меньше, чем на 1%) к действию большинства агрессивных сред: кислот различных концентраций (включая плавиковую, олеум, соляную, «царскую водку»); сильных окислителей (озон, дымящая азотная кислота); брома, хлора, растворов щелочей. В то же время он разрушается при воздействии расплавленных щелочных металлов, нестойк к действию жидкого хлора (степень набухания 9—12%), 100%-ного олеума.

При комнатной температуре политрифторхлорэтилен не растворяется ни в одном из известных органических растворителей, но в некоторых из них набухает (тетрахлорэтилен, этилацетат, ксилол). Политрифторхлорэтилен растворяется в дихлорбензо-трифториде, мезитиле, ксилоле и некоторых других растворителях при температуре выше их температуры кипения.

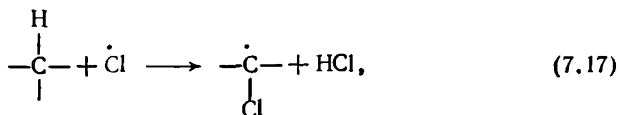
Политрифторхлорэтилен находит широкое применение в качестве конструкционного и пленочного материала. Для получения покрытий он, как и политетрафторэтилен, используется в виде суспензий.

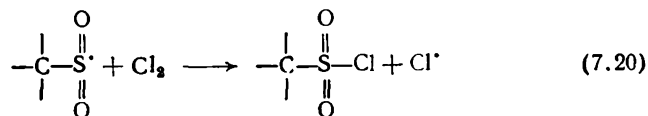
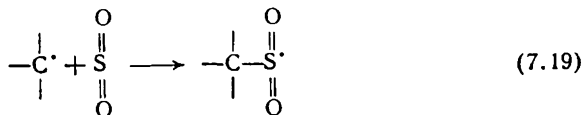
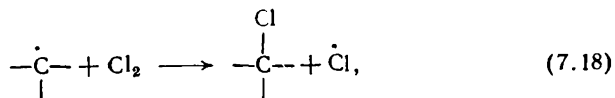
7.2.2. Галогенсодержащие полимеры, получаемые химической модификацией

Основными способами получения галогенсодержащих полимеров химической модификацией являются хлорирование и хлорсульфирование полиолефинов с получением хлорированного и сульфохлорированного полиэтилена и хлорированных каучуков. Эти же способы можно использовать для увеличения содержания хлора в некоторых хлорсодержащих полиолефинах, например в поливинилхлориде, с целью получения новых продуктов (перхлорвинила).

Хлорированием и хлорсульфированием можно получить продукты, значительно различающиеся по свойствам в зависимости от глубины протекания реакции и способа ее проведения.

Хлорирование предельных олефиновых полимеров под действием молекулярного хлора и диоксида серы протекают как цепные радикальные реакции:

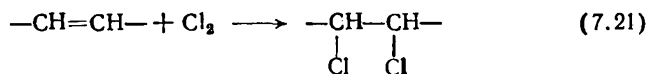




Эти процессы инициируются пероксидами, гидропероксидами и УФ-излучением.

Хлорирование и хлорсульфирование по радикальному механизму проводят в органических растворителях или в водных суспензиях полимеров. Условия проведения процесса оказывают существенное влияние на его течение и свойства полученных продуктов.

Хлорирование полимеров, содержащих двойные связи (полиизопреновый и полибутадиеновый каучуки) — весьма сложный и до сих пор полностью не изученный процесс. Отметим лишь, что в реакции с хлором могут принимать участие двойные связи:



и α -метиленовые группы:



причем процесс хлорирования может сопровождаться циклизацией и сшиванием полимеров.

7.2.2.1. Хлорированный поливинилхлорид (перхлорвинил)

Перхлорвинил получают хлорированием поливинилхлорида; при этом содержание хлора в поливинилхлориде повышается с 56 до 72% (масс.).

Хлорирование можно проводить как в гомогенных, так и в гетерогенных условиях. При гомогенном хлорировании до степени хлорирования не более 65% хлорируются в основном груп-

пы $-\text{CH}_2-$, причем образующиеся группы $\begin{array}{c} | \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{H} \\ | \end{array}$ распределяются по цепи статистически. При увеличении степени хло-

рирования возможно хлорирование и групп $\text{Cl}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}$, которое

приводит к появлению групп $\text{Cl}-\overset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{Cl}$ в макромолекуле. При гомогенном хлорировании молекулярная масса поливинилхлорида изменяется незначительно. Наблюдаемое в ходе процесса некоторое увеличение вязкости раствора полимера обусловлено повышением жесткости его цепей с возрастанием степени хлорирования.

При гетерогенном хлорировании независимо от глубины протекания процесса происходит преимущественное хлорирование групп $\text{Cl}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}$. Процесс в этом случае сопровождается уменьшением молекулярной массы поливинилхлорида (иногда вдвое) из-за частичной деструкции. Вязкость растворов полимеров снижается при этом на 10—15%.

Степень хлорирования оказывает существенное влияние на свойства полимера. При увеличении содержания хлора до 63—67% резко улучшается растворимость поливинилхлорида в таких растворителях, как ацетон, циклогексанон, толуол, ацетаты. Дальнейшее повышение степени хлорирования приводит вновь к ухудшению растворимости и повышению хрупкости материала. Поэтому в лакокрасочной промышленности применяют в основном хлорированный поливинилхлорид с содержанием хлора около 65%.

Процесс проводят гомогенно по периодической схеме в среде хлорированных углеводородов (хлорбензол, дихлорэтан и др.) в присутствии инициаторов. Поливинилхлорид растворяют при 70—80 °С в соответствующем растворителе до получения раствора 10—12%-ной концентрации и вводят в него инициатор — динитрил азобис(изомасляной)кислоты. В аппарат барботируют хлор в количестве 110—120% (масс.) от теоретически необходимого. Хлорирование ведут при постепенном повышении температуры с 35—40 до 110—115 °С до получения продукта, растворимого в ацетоне. В случае использования низкокипящих растворителей процесс проводят под давлением (например, при применении дихлорэтана — под давлением 0,3 МПа). Для удаления оставшегося хлора и образовавшегося HCl раствор перхлорвинила продувают азотом при 60—80 °С, после чего от раствора полимера отгоняют растворитель в виде азеотропной смеси с водяным паром, и полученный в виде пористой крошки полимер сушат в сушилках.

Для получения лакокрасочных материалов перхлорвинил используют в виде растворов в органических растворителях

(кетонах, сложных эфирах, ароматических углеводородах). Применяется перхлорвинил с молекулярной массой около 57 000 (так называемый перхлорвинил средней вязкости) и с молекулярной массой 30 000 (перхлорвинил низкой вязкости). Пленкообразование проходит при комнатной температуре, однако полное удаление растворителя из пленки в этих условиях происходит лишь за 5 сут, поэтому иногда пленкообразование проводят при повышенной температуре (60—120 °С). Покрытия отличаются очень высокими атмосферо-, огне- и химической стойкостью, прочностью и эластичностью. К недостаткам покрытий можно отнести низкую адгезию, слабый блеск и ограниченную термическую стабильность: размягчение покрытия начинается уже при 60 °С. Кроме того, от этого полимера, так же как и от поливинилхлорида, легко отщепляется HCl, причем этот процесс заметно ускоряется при повышенных температурах (около 130 °С).

Для улучшения декоративных свойств (блеска), теплостойкости и адгезии лакокрасочных материалов на основе перхлорвинила в них часто добавляют высыхающие алкиды и алкидно-акриловые олигомеры (до 30—60% от массы перхлорвинила). Перхлорвинил используют для защиты изделий и конструкций из дерева, металла и бетона от воздействия влаги, атмосферных факторов и агрессивных сред.

7.2.2.2. Хлорированный полиэтилен

Хлорированию может подвергаться полиэтилен низкой и высокой плотности. Этот процесс, как и хлорирование поливинилхлорида, проводят в растворе или в водной суспензии.

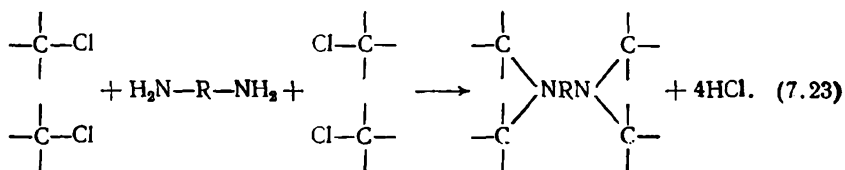
При проведении процесса в растворе обычно в качестве растворителя используют хлорированные олефины. Хлорированию подвергают растворы 3—4%-ной концентрации. При проведении процесса в водной суспензии обычно добавляют небольшое количество хлорированного углеводорода, способствующего набуханию частиц полиэтилена и тем самым облегчающего диффузию хлора внутрь полимерных частиц. Структура полученного продукта определяется степенью хлорирования, а также условиями его проведения. При содержании хлора до 35% в составе полимера обнаруживаются в основном группы CH_2 и CHCl ; при содержании хлора более 65% — группы CH_2 , CH—Cl и CCl_2 ; при содержании хлора более 65% группы CH_2 в макромолекулах практически отсутствуют. Если процесс проводят в растворе, хлорсодержащие группы распределяются вдоль полимерной цепи статистически, а в случае его проведения в суспензии — в макромолекулах хлорированного полиэтилена чередуются высоко- и низкохлорированные сегменты.

Содержание хлора оказывает большое влияние на свойства хлорированного полиэтилена. При содержании хлора от 25 до 40% он представляет собой эластичный каучукоподобный продукт, похожий по свойствам на пластифицированный поливинилхлорид, причем постепенно по мере увеличения содержания хлора снижаются его температура размягчения и механическая прочность, которая становится минимальной при содержании хлора 32—34%. При дальнейшем хлорировании температура размягчения постепенно повышается, увеличивается механическая прочность, продукт становится менее эластичным.

Хлорирование полиэтилена способствует значительному улучшению его растворимости в органических растворителях. При содержании хлора более 40% полимер уже хорошо растворяется в ароматических углеводородах, кетонах, сложных эфирах.

В зависимости от степени хлорирования различают низко- и высокохлорированный полиэтилен с содержанием хлора соответственно до 40 и 64—75%. В качестве пленкообразующего применяют в основном высокохлорированный полиэтилен, имеющий молекулярную массу от $5 \cdot 10^3$ до $35 \cdot 10^3$. Его используют в виде растворов в органических растворителях (главным образом в ароматических углеводородах) для получения термопластичных покрытий естественной сушки. В состав лакокрасочных материалов на основе высокохлорированного полиэтилена вводятся обычно пластификаторы (хлорированные парафины, эфиры фталевой и фосфорной кислот). Покрытия негорючи и обладают высокой стойкостью к действию агрессивных сред (минеральные кислоты, щелочи), а также хорошей атмосферостойкостью.

Низкохлорированный полиэтилен в качестве пленкообразующего применяется реже. Термопластичные покрытия на его основе липкие и имеют низкие физико-механические показатели. Низкохлорированный полиэтилен можно использовать в сочетании с отвердителями аминного типа (алифатические и ароматические полиамины с концевыми NH_2 -группами). Отверждение происходит по реакции

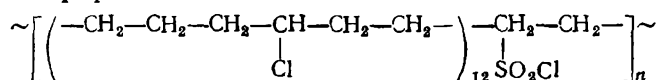


которая протекает довольно легко при температуре около 100°C , однако образующиеся термореактивные покрытия имеют невысокую твердость. Поэтому низкохлорированный полиэтилен ча-

ще используют в термореактивных композициях в сочетании с олигомерами других типов. Весьма перспективно применение низкохлорированного полиэтилена в качестве пластификатора в составе эпоксидных порошковых красок: он участвует наряду с эпоксидным олигомером в процессе отверждения композиции аминами.

7.2.2.3. Сульфохлорированный полиэтилен

Сульфохлорированный полиэтилен

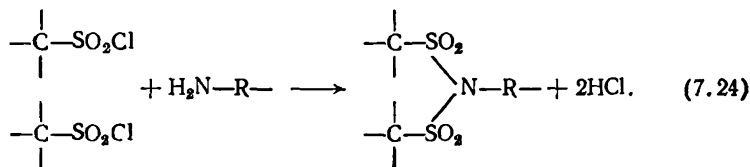


получают при одновременном действии на раствор полиэтилена в хлорированных углеводородах газообразных хлора и диоксида серы в присутствии инициатора. Содержание хлора в сульфохлорированном полиэтилене может изменяться от 25 до 45%, содержание серы — от 0,8 до 2,2% (масс.).

Для хлорирования используют полиэтилен низкой и высокой плотности. Сульфохлорированный полиэтилен представляет собой каучукоподобный продукт, растворимый в ароматических и алифатических хлорированных углеводородах. Он набухает в кетонах и эфирах; в алифатических углеводородах не растворяется и не набухает.

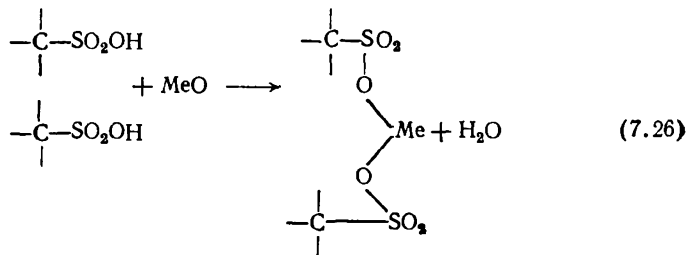
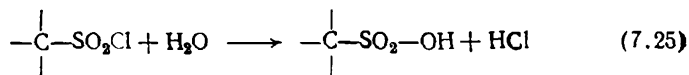
Термопластичные покрытия на основе сульфохлорированного полиэтилена не находят применения из-за чрезмерной мягкости. Сульфохлорированный полиэтилен применяют практически только в сочетании с отвердителями для получения термореактивных покрытий. В качестве отвердителей могут использоваться алифатические полиамиды. С аминами реагируют только группы SO_2Cl вследствие очень высокой реакционной способности по сравнению с группами CHCl .

Реакция с алифатическими аминами легко протекает уже при комнатной температуре, а с ароматическими — при нагревании. Отверждение проводят обычно в присутствии сильных акцепторов HCl , функцию которых могут выполнять пигменты, например PbO :



Отверждение может проходить и за счет взаимодействия хлорсульфоновых групп с оксидами металлов, которое в при-

сутствии влаги может протекать по схеме:



Оксиды металлов вводят в значительных количествах [до 30% (масс.)], обеспечивающих полное связывание выделяющегося хлороводорода. Такой способ отверждения особенно перспективен в том случае, когда в качестве отвердителя используют пигмент (оксиды железа, хрома, титана и свинца).

Хлорсульфированный полиэтилен в качестве пленкообразующего чаще всего применяют в виде лаков — растворов 8—15%-ной концентрации в толуоле или смеси толуола с ксилолом. Иногда используют органодисперсии, для получения которых измельченный хлорсульфированный полиэтилен подвергают набуханию в активном растворителе (например, ксилоле), а затем его диспергируют с помощью скоростной мешалки в разбавителях (кетоны, спирты).

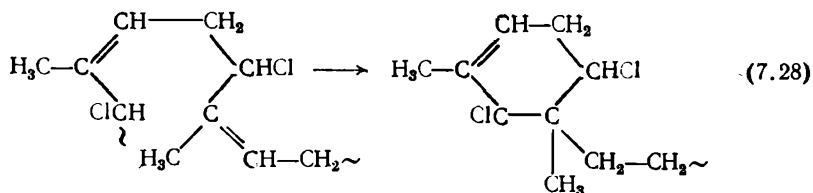
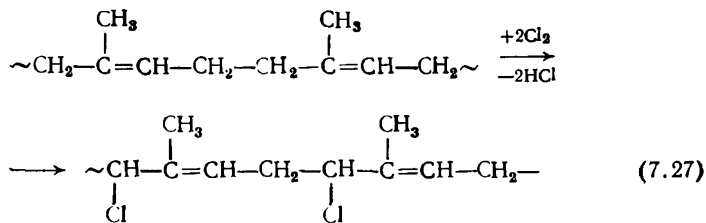
Отвержденные покрытия на основе сульфохлорированного полиэтилена характеризуются высокими химической и абразивостойкостью, адгезией к резине, ткани, древесине, бетону и к загрунтованным металлическим поверхностям. Они морозостойки и термостойки до 140 °С. Выше этой температуры происходит частичное разложение полимера с выделением HCl.

Покрытия на основе сульфохлорированного полиэтилена используют для антикоррозионной защиты железобетона, химической аппаратуры, а также для окраски самолетов, автомобилей и пр.

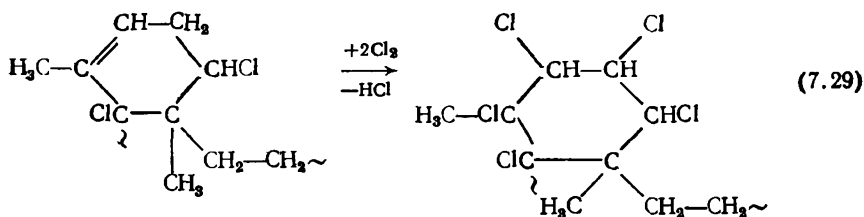
7.2.2.4. Хлоркаучук

Хлоркаучуком называют продукты хлорирования натурального каучука или синтетического изопренового каучука.

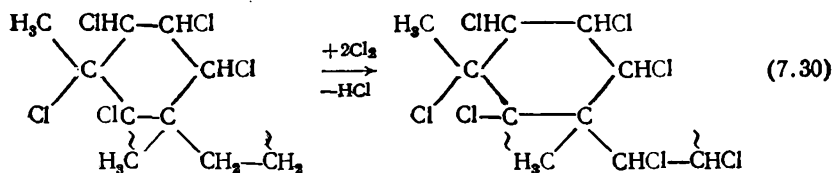
Хлорированию обычно подвергают каучук в виде раствора в органическом растворителе (CCl₄, бензол). При проведении процесса в четыреххлористом углероде протекают различные реакции. Вначале происходит замещение на хлор водородных атомов α-метиленовых групп с последующей циклизацией:



На второй стадии происходит замещение у оставшейся после циклизации α -метиленовой группы и присоединение хлора по двойной связи:



Затем хлор реагирует с остальными метиленовыми группами:



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

В качестве пленкообразующих используют хлоркаучук с молекулярной массой от 5000 до 15000. Растворителями для хлоркаучука являются главным образом ароматические углеводороды, чаще всего ксилол, а также кетоны (за исключением ацетона, в котором хлоркаучук не растворяется).

Для получения покрытий с высокими физико-механическими показателями в хлоркаучук вводят пластификаторы, в качестве которых используют хлорированные парафины или эфиры фталевой кислоты. Количество вводимого пластификатора может

достигать 60% (от массы каучука). Кроме того, в состав лакокрасочных материалов на основе хлоркаучука обычно вводят стабилизаторы (в частности, эпоксицианированные масла), предотвращающие выделение HCl.

На основе хлорированного каучука удается получить лакокрасочные материалы с более высоким сухим остатком (более 50%), по сравнению с лакокрасочными материалами на основе других хлорированных олефинов.

Хлорированный каучук хорошо совмещается с алкидами (особенно высокой жирности), феноло- и карбамидоформальдегидными, эпоксидными олигомерами и полиуретанами. Введение этих олигомеров обуславливает повышение твердости и износостойкости покрытий на основе хлорированного каучука.

Несмотря на то, что объем потребления хлоркаучука по сравнению с эпоксидными олигомерами, алкидами и многими другими пленкообразующими относительно невелик, значение его для ряда отраслей промышленности очень важно: в течение многих лет хлоркаучуковые лакокрасочные материалы занимают ведущее место среди материалов, предназначенных для защиты морских судов, доков, кранов и других сооружений, эксплуатирующихся в морской воде.

Покрытия на основе хлорированного каучука широко используются для защиты стальных изделий и конструкций, а также (в меньшей степени) бетона и других строительных материалов. Химическая стойкость этого полимера обуславливает его широкое применение для покрытий щелочных цементных поверхностей. Хлорированный каучук применяется также для изготовления дорожных красок. Благодаря высокому содержанию хлора хлорированный каучук не горит, поэтому его используют для получения огнестойких красок.

7.2.3. Полимеры на основе акриловой и метакриловой кислот и их производных

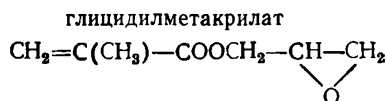
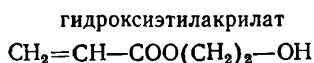
Полимеры и сополимеры акриловой и метакриловой кислот и их производных принято называть *полиакрилатами*. Обычно в качестве пленкообразующих используют сополимеры акриловых мономеров, причем сомономерами могут быть самые различные олефины.

Полиакрилаты получают радикальной сополимеризацией. Из акриловых мономеров используют акриловую $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ и метакриловую $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ кислоты, а также их производные: эфиры, амиды, нитрилы, например: метилметакрилат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$; 2-этилгексилакрилат $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}_4\text{H}_9$; акриламид $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$; бутилметакрилат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOC}_4\text{H}_9$; акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$.

Таблица 7.6. Константы сополимеризации акриловых мономеров

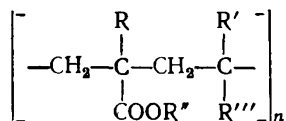
Мономер	Температура сополимеризации, °С		
Метилметакрилат — метилметакрилат	65	1,5	0,3
Метилметакрилат — глицидилметакрилат	60	0,8	1,05
Метилметакрилат — метилакриламид	70	1,65	0,79
Акрилонитрил — акриламид	50	0,87	1,36
Акрилонитрил — глицидилметакрилат	60	0,14	1,32
Метилакрилат — стирол	60	0,15	0,7
Метилметакрилат — стирол	60	0,46	0,52
Бутилметакрилат — стирол	70	0,67	0,54
Акриловая кислота — стирол	70	0,35	0,25
Метакриловая кислота — стирол	60	0,7	0,15
Глицидилметакрилат — стирол	60	0,55	0,45
Акриловая кислота — винилацетат	70	10,1	0,01
Акрилонитрил — винилацетат	60	4,05	0,06

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



Акриловые мономеры легко вступают в реакцию радикальной сополимеризации друг с другом, а также с другими олефинами, в первую очередь — со стиролом (табл. 7.6), что, по-видимому, и явилось одной из причин наибольшего распространения сополимеров акрилатов именно с этим мономером. Применение в качестве сомономера находят и винилалкиловые эфиры (например, винилбутиловый эфир $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$).

Схематически полиакриловый сополимер можно представить следующей формулой



где R, R' — H или Alk; R'' — Alk, R''' — RCONH₂, —COOH, COOAlk, Ag и т. д.

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

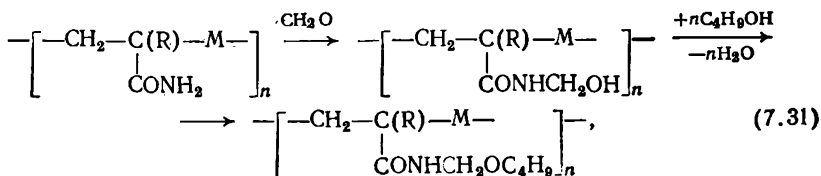
метакриловой кислоты, напротив, придают сополимеру твердость и жесткость; по мере увеличения длины R от C₁ по C₁₄ и его разветвленности алкилакрилат превращается в пластифицирующий сомономер. Неакриловые компоненты также изменяют в широких пределах свойства пленкообразователя. Так, стирол придает ему жесткость, винилбутиловый эфир — эластичность. Путем подбора компонентов и регулирования их соотношения можно получать сополимеры, удовлетворяющие различным требованиям.

Полиакрилаты, используемые в качестве пленкообразующих, принято делить на две группы — термопластичные и терморезистивные. Термопластичные полиакрилаты — продукты сополимеризации мономеров, не содержащих иных функциональных групп, кроме двойных связей. К числу таких продуктов относятся главным образом сополимеры метилметакрилата с метил- и бутилакрилатом, бутилметакрилатом и др. Формирование покрытий на основе термопластичных полиакрилатов не сопровождается химическими превращениями.

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

В полиакрилаты обычно вводят такие функциональные группы, как N-метилольные, эпоксидные, гидроксильные и карбоксильные.

Полиакрилаты с N-метилольными группами получают, если в качестве одного из сомономеров используют акрил- или метакриламид. Так получают, например, сополимеры этих амидов с бутилметакрилатом, бутилакрилатом, акрилонитрилом, стиролом и др. При обработке полученных сополимеров формальдегидом образуются N-метилольные производные амидов. Для увеличения стабильности этих сополимеров при хранении их часто этерифицируют *n*-бутанолом:



где M — сомономер.

Метилолированные сополимеры акрил- и метакриламида при 160—170 °C могут отверждаться по обычным реакциям конденсации N-метилольных производных или их эфиров (см. гл. 3).

Для отверждения этих полимеров могут быть использованы и отвердители — феноло-, карбамидо- и меламинаформальдегидные и эпоксидные олигомеры, полиизоцианаты и гексаметоксиметилмеламин.

При получении акриловых сополимеров на основе акрилы или метакриламида исходную смесь мономеров берут с таким расчетом, чтобы массовая доля амидных звеньев в сополимере составляла не более 30%, в противном случае резко повышается хрупкость покрытий.

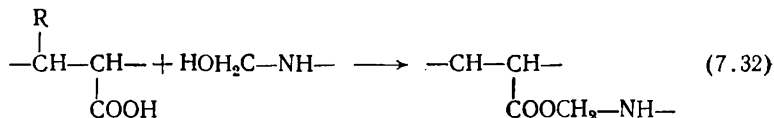
Полиакрилаты с эпоксидными группами получают полимеризацией смеси мономеров, один из которых содержит эпоксидную группу (глицидилакрилат, глицидилметакрилат). Эти сополимеры отверждаются всеми обычными отвердителями эпоксидных олигомеров. Однако применение этих сополимеров ограничено из-за дефицитности глицидиловых эфиров.

Простейшим способом получения гидроксилсодержащих полиакрилатов является получение сополимеров, в состав которых входят гидроксипропил- или гидроксипропил(мет)акрилаты. Они отверждаются полиизоцианатами, а также меламина- и карбамидоформальдегидными олигомерами.

Карбоксилсодержащие сополимеры получают введением в состав акрилового сополимера от 3 до 25% одноосновных ненасыщенных карбоновых кислот, например акриловой или метакриловой. Принципиально возможно использование для получения таких сополимеров и двухосновных непредельных кислот или их ангидридов (в частности, малеинового).

Карбоксилсодержащие сополимеры отверждаются при взаимодействии карбоксильных групп с эпоксидными, а также с меламина- и карбамидоформальдегидными олигомерами. Отверждение эпоксидными олигомерами проводят при 160—185 °С или при более низкой температуре в присутствии катализаторов аминного типа. Отверждение меламина- и карбамидоформальдегидными олигомерами возможно при 120 °С, однако обычно его проводят при 150 °С (в этих условиях процесс заканчивается за 30 мин).

Основная реакция при отверждении — взаимодействие карбоксильных групп с метилольными. Схематически эта реакция на примере карбамидоформальдегидного олигомера может быть представлена следующим образом:



Сополимеры, содержащие до 5% непредельных кислот, иногда используют как термопластичные. Небольшое количество полярных карбоксильных групп придает покрытиям на их основе по-

вышенную адгезию. Покрытия на основе сополимеров акрилового ряда отличаются оптической прозрачностью, высоким блеском, химической стойкостью к старению.

Для покрытий на основе термопластичных полиакрилатов характерна высокая атмосферо- и светостойкость. Они бесцветны, хорошо шлифуются и полируются, сохраняя блеск в течение длительного времени. К недостаткам термопластичных полиакрилатов относится их склонность к размягчению при повышенной температуре.

Термореактивные полиакрилаты образуют пленки с высокой механической прочностью, сохраняющейся в условиях повышенных температур, высокими водо-, атмосферо-, бензо- и химической стойкостью, адгезией к металлам, а также хорошими декоративными свойствами. Кроме того, некоторые термореактивные полиакрилаты характеризуются специфическими свойствами, обусловленными природой исходных мономеров, использованных при их синтезе. Так, покрытия на основе полиакрилатов с метилольными группами отличаются особенно высокими адгезией к различным металлам и грунтовкам, механической прочностью и высокой водостойкостью. Полиакрилаты с эпоксидными группами обладают исключительными антикоррозионными свойствами и т. д.

Лакокрасочные материалы на основе полиакрилатов

На основе полиакрилатов получают самые разнообразные лакокрасочные материалы, в том числе:

 органорастворимые лаки (грунты, эмали) горячего и холодного отверждения;

 водоразбавляемые материалы горячего отверждения;

 водно-дисперсионные краски;

 порошковые краски;

 органодисперсионные материалы.

Органорастворимые лакокрасочные материалы готовят на основе как термопластичных, так и термореактивных полиакрилатов. Материалы холодного отверждения получают преимущественно на основе термопластичных полимеров. Основное назначение органорастворимых полиакрилатов — получение атмосферостойких покрытий для защиты алюминиевых, магниевых и титановых сплавов; окраска рулонного металла (алюминия, стали); окраска приборов и изделий бытовой техники из черных и цветных металлов.

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

На основе водных дисперсий полиакрилатов в СССР выпускают эмульсионные краски для защиты изделий из черных и цветных металлов и для наружной и внутренней отделки помещений.

Они используются также для получения высококачественных покрытий с хорошей адгезией к различным подложкам — ткани, бумаге, дереву, бетону, кирпичу и т. д. Малая проницаемость в подложку и высокая тиксотропность позволяет применять их в строительных красках.

Порошковые материалы — сравнительно новая область применения полиакрилатов. Для получения порошковых материалов практически используют лишь термореактивные полиакрилаты с такими функциональными группами, как карбоксильные, гидроксильные и эпоксидные. В порошковых материалах эти сополимеры используются в сочетании с отвердителями, которые подбирают с учетом природы функциональных групп в сополимере и особых требований, предъявляемых к отвердителю порошковых материалов (см. гл. 1). Полиакрилатные порошковые материалы наносят методом электростатического распыления и используют при окраске кузовов автомобилей, бытовых электроприборов и т. д.

Органодисперсионные материалы появились лишь в последние годы и пока еще не нашли широкого промышленного применения, несмотря на их большую перспективность.

В целом следует отметить, что применение полиакрилатов в виде дисперсионных систем (включая порошки) позволяет резко повысить содержание основного вещества в лакокрасочных материалах, что обуславливает их высокую экономичность и экологическую полноценность.

Технологические процессы производства полиакрилатов

Производство полиакрилатов, используемых в качестве пленкообразующих, осуществляется в промышленности радикальной сополимеризацией по периодическим схемам, причем технологический способ ведения процесса определяется типом лакокрасочного материала, для которого предназначен данный полиакрилат.

Полиакрилаты (термопластичные и термореактивные), применяемые в виде растворов в органических растворителях, получают полимеризацией в суспензии или в растворителях (например, в сложных эфирах, кетонах, ароматических углеводородах), причем такие растворы непосредственно используются в виде лаковой основы.

При проведении полимеризации в суспензии или в растворителе, не растворяющем образующийся полимер (например, в изопропанол) лаки готовят, растворяя выделенный в сухом

виде сополимер в соответствующих растворителях. Этим путем получают высококачественные лаки, не содержащие нежелательных примесей.

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

Водные дисперсии (латексы) полиакрилатов получают в основном эмульсионной полимеризацией в присутствии водорастворимых инициаторов и поверхностно-активных веществ (эмульгаторов). При использовании гидрофильных сомономеров, например α, β -ненасыщенных карбоновых кислот, можно получить безэмульгаторные латексы, стабильность которых обусловлена наличием заряженных групп COO^-

Для получения сополимеров, используемых в производстве

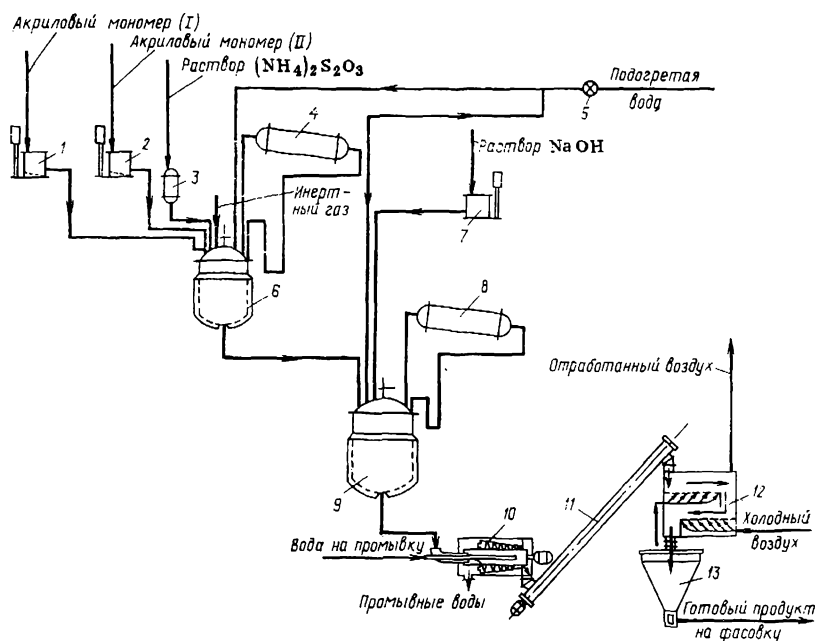


Рис. 7.2. Технологическая схема процесса производства полиакрилата эмульсионным способом:

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

порошковых материалов, сополимеризацию проводят в растворе, эмульсии или суспензии с последующим выделением сополимера в виде мелкодисперсного порошка.

Для получения водоразбавляемых полиакрилатов проводят сополимеризацию нескольких мономеров, из которых, по крайней мере, два имеют разные полярные реакционноспособные группы, обеспечивающие сродство полимера к воде и его отверждение на подложке. В качестве одного из этих мономеров обязательно используется кислота (акриловая или метакриловая), а в качестве другого — акриламид или акрилатные мономеры с гидроксильными функциональными группами. Их получают сополимеризацией акриловых мономеров в смешивающихся с водой органических растворителях с последующей нейтрализацией карбоксильных групп сополимера аминами.

Ниже приводятся в качестве примеров схемы производства акриловых сополимеров эмульсионным способом и в растворителе. На рис. 7.2 представлена схема производства акрилового сополимера эмульсионным способом.

В реакторе 6, снабженном пароводяной рубашкой, готовят водную фазу, состоящую из воды, нагретой до 50 °С, и эмульгатора, и при интенсивном перемешивании загружают смесь мономеров, очищенных от ингибитора, и предварительно приготовленный раствор водорастворимого инициатора (на-

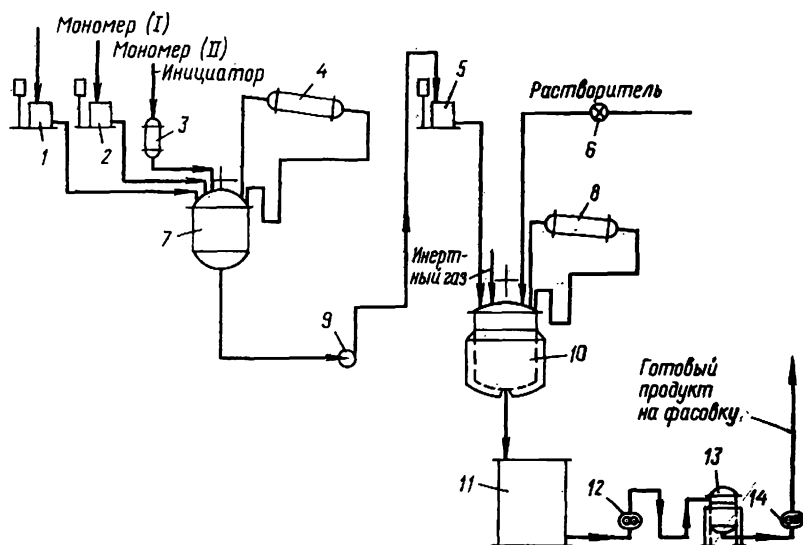


Рис. 7.3. Технологическая схема процесса производства полиакрилата в растворителе:

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

пример, персульфата аммония). Сополимеризацию проводят в токе азота при 75—80 °С. По окончании синтеза эмульсию сополимера при непрерывном перемешивании передают в аппарат 9, в котором находится 10%-ный раствор хлорида натрия, нагретый до 60—70 °С: при этом происходит разрушение эмульсии сополимера. Затем реакционную смесь, предварительно охлажденную до 30 °С, подают на горизонтальную промывочную центрифугу 10 со шнековой выгрузкой осадка, в которой полимер отжимается от водной фазы и промывается водой. Сушку отжатого и промытого полимера проводят в сушилке «кипящего слоя» 12, после чего готовый сополимер через приемный бункер 13 направляется на фасовку.

Схема производства акрилового сополимера в растворителе приведена на рис. 7.3.

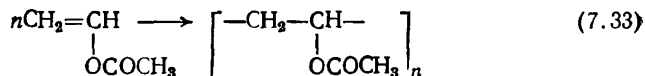
Синтез сополимера по этой схеме проводится в реакторе 10, снабженном рубашкой для обогрева водяным паром. В этот реактор загружают растворитель (через жидкостной счетчик 6) и из весового мерника 5 предварительно приготовленную смесь мономеров, содержащую необходимое количество органического растворимого инициатора. Смесь мономеров с добавкой инициатора готовят в смесителе 7, в который все необходимые компоненты смеси подают из весовых мерников 1 и 2 и объемного мерника 3. Сополимеризацию проводят при 60—90 °С (в зависимости от вида исходных мономеров и инициатора) в токе инертного газа. Полученный раствор сополимера (лак) сливают в промежуточную емкость 11, откуда направляют его вначале на очистку фильтрацией, а затем на фасовку.

7.2.4. Поливинилацетат и продукты его полимераналогичных превращений

К этой группе полимеров относят поливинилацетат, а также поливиниловый спирт и поливинилацетали, являющиеся продуктами полимераналогичных превращений поливинилацетата.

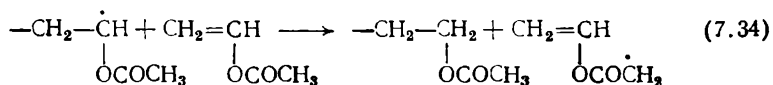
7.2.4.1. Поливинилацетат

Поливинилацетат — продукт полимеризации винилацетата, представляющего собой бесцветную жидкость с температурой кипения 72,5 °С:

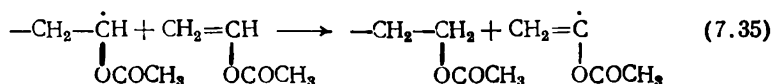


Винилацетат легко полимеризуется по радикальному механизму, причем реакция протекает с выделением большого количества тепла (89,2 кДж/моль). Элементарные звенья в цепи полимера соединяются в основном по типу «голова к хвосту», однако в составе полимера имеется и некоторое число звеньев (1—2%), соединенных «голова к голове». Следует отметить высокую склонность винилацетата и его полимеров к реакциям передачи цепи, приводящим к ограничению роста макромолекул и в большинстве случаев — к их разветвлению. Передача цепи

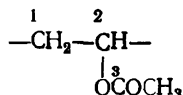
на мономер происходит главным образом путем отрыва атомов водорода ацильной группы:



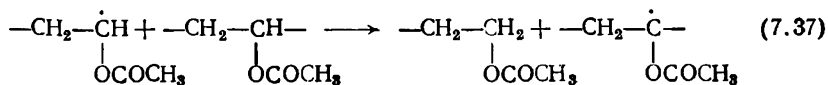
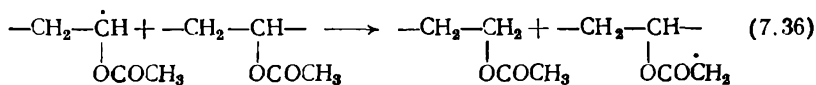
Однако нельзя также исключать и следующую реакцию:



Передача цепи на полимер может идти как по ацильной группе (в положение 3), так и на третичный атом углерода в главной цепи (в положение 2):



причем передача цепи в положение 3 в 40 раз более вероятна, чем в положение 2:



Как видно, разветвление полимерных молекул происходит за счет протекания реакций (7.34), (7.36), (7.37).

Относительная доля реакций передачи цепи при полимеризации винилацетата увеличивается с повышением температуры и степени завершения процесса. Данные о зависимости степени разветвления полимера от завершенности процесса приведены на рис. 7.4.

Уменьшение разветвленности полимера может быть достигнуто снижением температуры и прекращением реакции полимеризации при низкой конверсии (50—60%). Другим способом уменьшения числа разветвлений в макромолекуле является добавление в реакционную массу соединений более активных в передаче цепи, чем винилацетат и его полимеры. Такими соединениями являются меркаптаны, альдегиды. Роль активного агента передачи цепи может выполнять и растворитель (например, спирты).

Полимеризацию винилацетата проводят в эмульсии, суспензии и растворе. Наиболее важным промышленным процессом производства поливинилацетата является полимеризация поли-

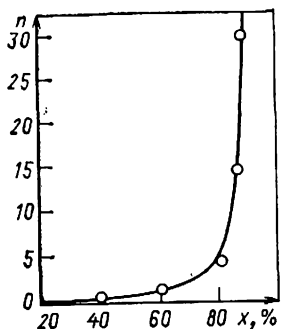


Рис. 7.4. Зависимость числа разветвлений в молекуле n от степени превращения x при полимеризации винилацетата при 60°C

винилацетата в эмульсии. В тех случаях, когда поливинилацетат предназначен для получения поливинилового спирта, синтез осуществляют в растворе метанола.

Эмульсионная полимеризация винилацетата может быть как латексной, так и дисперсионной. В качестве инициаторов используют пероксид водорода и

персульфат калия, а также окислительно-восстановительную систему ($\text{H}_2\text{O}_2\text{—Fe}_2\text{SO}_4$). В промышленности эмульсионную полимеризацию винилацетата проводят в присутствии эмульгатора — поливинилового спирта, причем образующуюся дисперсию поливинилацетата с размером частиц $0,5\text{—}10$ мкм непосредственно используют в качестве пленкообразующей системы для вододисперсионных поливинилацетатных красок.

Поливинилацетатные дисперсии образуют термопластичные покрытия, обладающие хорошей адгезией, блеском, долговечностью. Они находят применение в производстве строительных красок, предназначенных для окраски бетона, кирпича, штукатурки, дерева и других материалов. Поскольку поливинилацетат недостаточно эластичен, то в его дисперсии обычно добавляют пластификатор (дибутилфталат, трикрезилфосфат). Недостатком покрытий на основе поливинилацетата является их высокая гидрофильность, а также легкость выпотевания пластификатора, что приводит к увеличению хрупкости покрытий. Поэтому их используют преимущественно для внутренней окраски помещений. Указанных недостатков лишены краски на основе сополимеров винилацетата с дибутилмалеинатом, этиленом и акриловыми эфирами высших жирных спиртов, например с 2-этилгексилакрилатом. Покрытия на основе таких сополимеров достаточно эластичны без добавок пластификатора. Они отличаются высокой адгезией, стойкостью к УФ-излучению и водостойкостью. Приготовленные на их основе краски используют для наружных работ (фасадные краски), например, для окраски кирпичных стен, штукатурки и т. п.

Эмульсионную полимеризацию винилацетата для получения вододисперсионных красок проводят по непрерывной схеме с использованием каскада реакторов. В качестве эмульгатора применяют поливиниловый спирт. Иницирующей системой служит смесь пероксида водорода и сульфата двухвалентного железа, регулятором pH — муравьиная кислота. Технологическая схема такого процесса представлена на рис. 7.5.

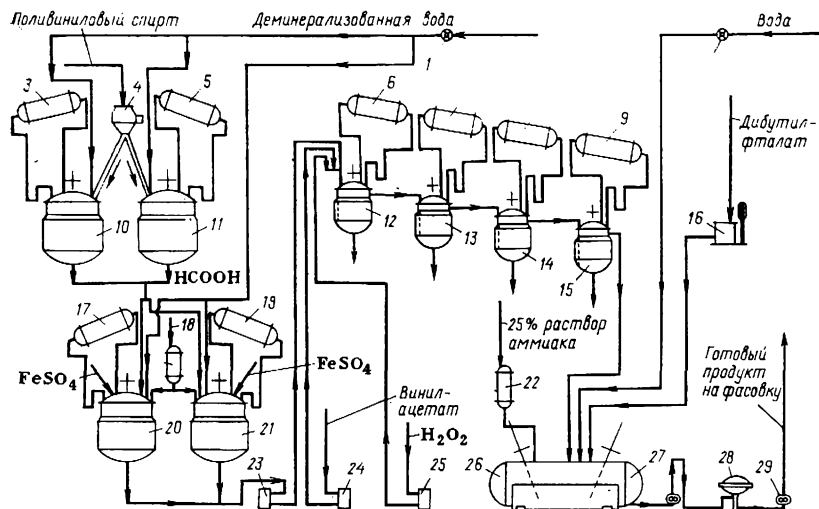


Рис. 7.5. Технологическая схема производства поливинилацетатной эмульсии непрерывным методом:

1, 2 — жидкостные счетчики; 3, 5—9, 17, 19 — конденсаторы; 4 — автоматические порционные весы; 10, 11 — аппараты для растворения поливинилового спирта; 12—15 — реакторы; 16 — весовой мерник; 18, 22 — объемные мерники; 20, 21 — аппараты для приготовления водной фазы; 23—25 — дозировочные насосы; 26 — горизонтальный смеситель; 27, 29 — шестеренчатые насосы; 28 — однокамерный тарельчатый фильтр

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

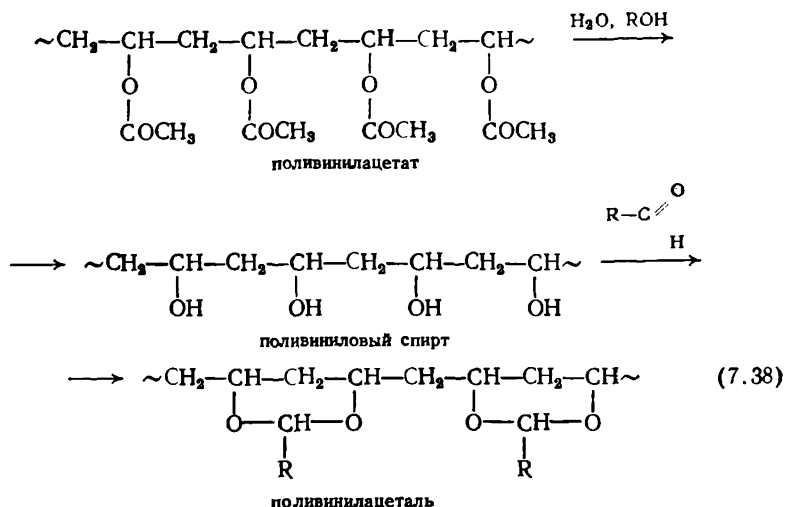
Поливинилацетатная дисперсия из последнего реактора в каскаде поступает самотеком в горизонтальные смесители 26, работающие попеременно (на схеме условно показан один смеситель), в которых проводится нейтрализация дисперсии водным раствором аммиака и доведение ее до необходимой вязкости водой. В случае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

Содержание поливинилацетата в дисперсии составляет от 48 до 52% (масс.). Пластификатор к дисперсии добавляется в количестве 7—15% (масс.)

7.2.4.2. Продукты полимераналогичных превращений поливинилацетата

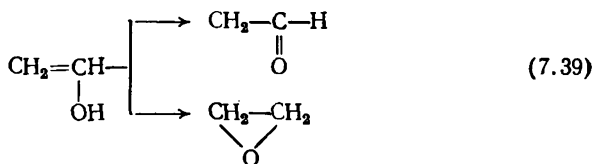
В результате полимераналогичных превращений поливинилацетата могут быть получены поливиниловый спирт и поливинил-

ацетали, являющиеся ценными промышленными продуктами:



Поливиниловый спирт — твердый полимер белого цвета, хорошо растворяющийся в воде. Он растворим также в диметилформамиде и многоатомных спиртах, стоек к действию масел, жиров, алифатических и ароматических углеводов.

Приведенная выше реакция, по существу, является единственно возможной реакцией получения поливинилового спирта. Последний нельзя синтезировать полимеризацией винилового спирта $\text{CH}_2=\text{CHOH}$, так как он в момент образования изомеризуется в ацетальдегид или оксид этилена:

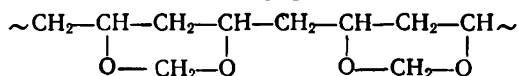


Для получения поливинилового спирта обычно используют 15—35%-ный метанольный раствор поливинилацетата и 10—20%-ный водный, водно-метанольный или метанольный раствор катализатора. Температуру процесса варьируют в пределах от 30 до 60° С. Образующийся поливиниловый спирт выпадает из раствора, его отделяют и сушат.

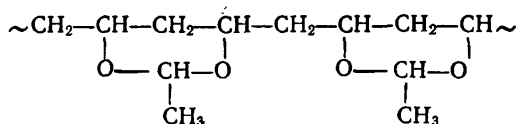
В поливиниловом спирте обычно содержатся остаточные ацетатные группы, содержание которых в зависимости от условий ведения процесса может изменяться от 0,05 до 5% (масс.).

Поливиниловый спирт в лакокрасочной промышленности используют в основном как вспомогательное вещество. Его применяют в качестве защитного коллоида для эмульгирования мономеров и стабилизации водных дисперсий полимеров, а также как загуститель водных растворов и латексов полимеров.

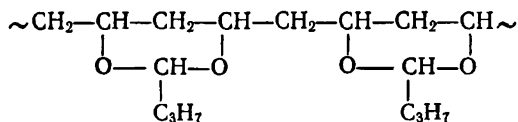
Химические свойства поливинилового спирта обусловлены наличием в его структуре большого количества [38,64% (масс.)] регулярно расположенных гидроксильных групп. Поливиниловый спирт вступает в реакции, типичные для многоатомных спиртов. Он способен образовывать сложные и простые эфиры, взаимодействовать с металлическим натрием, альдегидами и кетонами. Наибольшее значение в практическом отношении имеет реакция поливинилового спирта с альдегидами, приводящая к образованию поливинилацеталей [см. реакцию (7.38)]. При получении поливинилацеталей используют такие альдегиды, как формальдегид, ацетальдегид и масляный альдегид, получая соответственно поливинилформаль



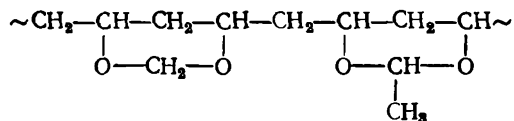
поливинилэтилаль



поливинилбутираль



Получают также и смешанные поливинилацетали, например поливинилформальэтилаль:



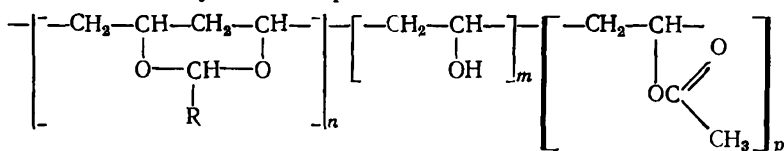
Реакция ацеталирования протекает в присутствии сильных кислот по следующему механизму. При взаимодействии первой гидроксильной группы с альдегидом при кислотном катализе быстро образуется полуацеталь, который в этих условиях про-

Процесс проводят в гомогенной среде, используя такие смешивающиеся с водой растворители, как метанол и этанол, ацетон, уксусная кислота. Образующийся поливинилацеталь выделяют осаждением водой, отфильтровывают и сушат. Исходный поливинилацетат чаще всего берут в виде метанольного раствора, полученного при полимеризации винилацетата в этом растворителе.

По двухстадийному способу процесс гидролиза поливинилацетата и ацеталирование поливинилового спирта проводят последовательно в двух различных аппаратах. При этом гидролиз поливинилацетата можно проводить в присутствии любых катализаторов (кислого и основного характера). Ацеталирование проводят в воде в присутствии кислых катализаторов. Эта реакция начинается в гомогенной среде, поскольку частично ацеталированные продукты растворяются в воде. При определенной степени ацеталирования полимер выпадает из раствора, реакция продолжается в гетерогенной среде. Добавление поверхностно-активных веществ способствует гомогенному протеканию процесса до значительной степени превращения. Образовавшийся поливинилацетат отделяют от водной фазы, промывают и сушат.

В промышленности чаще применяют двухстадийный способ, обеспечивающий получение более высококачественного продукта.

Поскольку ни реакция гидролиза поливинилацетата, ни ацеталирование не проходят до полного завершения, то все поливинилацетали кроме ацетальных групп содержат гидроксильные и ацетатные группы, поэтому их строение схематически можно представить следующим образом:



Поливинилацетали представляют собой твердые, аморфные бесцветные полимеры. Их физические свойства зависят от степени полимеризации исходного поливинилацетата, соотношения гидроксильных, ацетатных и ацетальных групп, а также от природы использованного ацеталирующего агента. Чем больше степень полимеризации, тем выше температура размягчения, твердость и морозостойкость полимера. С увеличением степени ацеталирования температура размягчения и твердость уменьшаются, но возрастают водостойкость, эластичность и улучшаются диэлектрические свойства.

Поливинилацетали с высокой степенью ацеталирования растворимы в ароматических углеводородах и других слабополярных растворителях. С уменьшением степени ацеталирования они начинают растворяться в смесях спиртов с ароматическими

углеводородами, а при дальнейшем снижении степени ацетилирования — в спиртах. Плохо растворим лишь поливинилформаль. С увеличением молекулярной массы используются алифатического альдегида возрастают водостойкость, морозостойкость, эластичность и растворимость в органических растворителях, но снижаются температура размягчения, плотность, твердость и прочность. Все поливинилацетаты отличаются высокой адгезией (возрастающей от поливинилформаль к поливинилбутиралу) к различным материалам, в том числе к металлам и стеклу.

Поливинилацетаты — термопластичные полимеры. Однако наличие в их структуре остаточных гидроксильных групп дает возможность получать на их основе и термореактивные материалы в сочетании с фенолоформальдегидными резолами, эпоксидными олигомерами, изоцианатами и др.

В лакокрасочной промышленности в качестве пленкообразующих используют поливинилформаль, поливинилформальэтилал и поливинилбутираль. Данные о химическом составе используемых поливинилацетатов приведены в табл. 7.7

Таблица 7.7

Поливинилацеталь	Содержание звеньев, % (масс.)		
	ацетальных	гидроксил-содержащих	ацетатных
Поливинилформаль	68—72	26—29	2—3
Поливинилформальэтилал	78,5—81,5	16,5—17,5	3
Поливинилбутираль	65—78	19—32	3

Указанные поливинилацетаты используются для приготовления лаков. Кроме того, поливинилбутираль применяют для получения порошковых красок.

Лаки на основе поливинилформаль и поливинилформальэтилала используют главным образом как электронизоляционные (для эмалирования проводов). В их состав вводят и фенолоформальдегидный резольный олигомер. Содержание пленкообразующих в этих лаках составляет 20—22%. В качестве растворителей обычно используют ди- и трикрезолы, а также этилцеллозоль, хлорбензол и ксилол. Вследствие специфики технологического процесса нанесения лаковой изоляции (высокая скорость протягивания проволоки через сушильную камеру) отверждение покрытий проводят при высокой температуре (300—500 °С).

Покрытия отличаются высокими показателями изоляционных и физико-механических свойств и могут длительно эксплуатироваться при 105 °С.

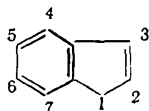
ме. ос кресто.
 ют фено. тьзу
 зной зения корр
 зной покрытий горячего вера зависимых алд.

Широкое применение находят порошковые краски основе поливинилбутирала. В их состав кроме поливинилбутирала входят пигменты, наполнители, пластификаторы. Покрытия основе порошковых красок из поливинилбутирала имеют отличные декоративные свойства и высокий глянец. Они могут успешно эксплуатироваться внутри помещения (независимо от климатических условий). При атмосферном воздействии покрытия быстро теряют глянец, наступает меление, появляются трещины. В то же время покрытия длительно выдерживают воздействие воды и водных солевых сред при комнатной температуре, бензо- и маслостойки.

7.2.5. Инден-кумароновые олигомеры

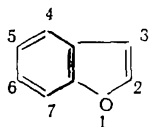
Инден-кумароновыми олигомерами называются продукты полимеризации некоторых непредельных компонентов сырого бензола и каменноугольной смолы, получаемых из коксовых газов. Первыми из этих непредельных соединений были выделены и идентифицированы инден и кумарон, в связи с чем за олигомерами и утвердилось название инден-кумароновых.

Инден



представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 182 °С.

Кумарон (бензофуран)



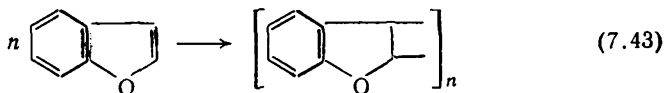
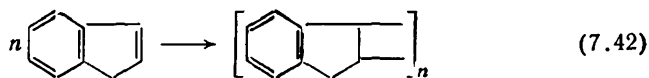
является жидкостью с температурой кипения 174 °С.

Помимо индена и кумарона в фракциях сырого бензола и каменноугольной смолы, используемых для получения инден-кумароновых олигомеров, содержатся также стирол (т. кип. 145 °С), α -метилстирол (т. кип. 165 °С), метилзамещенные индена и кумарона и другие соединения.

Основным видом сырья, применяемого в промышленности для производства инден-кумароновых олигомеров, является тя-

желый бензол — фракция сырого бензола с температурой кипения 145—190 °С, который называют также инден-кумароновой фракцией. Общее содержание непредельных соединений в тяжелом бензоле составляет около 60%. Часто тяжелый бензол используют совместно с ксилольной фракцией. Эта фракция (пределы кипения 135—190 °С) содержит 22% индена и кумарона и 17% стирола (при общем содержании непредельных 40%). Высокипящая фракция сырого бензола — сольвент-нафта (180—200 °С), используемая чаще для получения нафталина, может служить дополнительным источником сырья, пригодного для производства инден-кумароновых олигомеров. В ее состав входит 43—65% индена, 3—5% кумарона и 0,6—2,0% стирола. Фракции каменноугольной смолы, также используемые для производства инден-кумароновых олигомеров, отличаются от бензольных фракций повышенным содержанием метилзамещенных гомологов индена и кумарона, содержание которых может достигать до 25% от общего количества непредельных соединений (мометилзамещенные кумарона и индена кипят соответственно в интервалах 190—198 и 198—208 °С, а диметилзамещенные — при 215—222 и 220—230 °С).

Синтез инден-кумароновых олигомеров обычно проводят в присутствии катализаторов катионного типа. По склонности к катионной полимеризации инден, стирол и кумарон можно расположить в следующий ряд: инден > стирол ≫ кумарон. Инден в 1,5—2 раза более реакционноспособен, чем стирол, который, в свою очередь, значительно реакционноспособнее кумарона. Спектроскопическими исследованиями установлено, что инден и кумарон полимеризуются за счет раскрытия двойных связей пятичленных циклов:



Высокая активность индена обусловлена напряженностью пятичленного цикла и отсутствием пространственных затруднений. Кумарон, напротив, более стабилен вследствие сопряжения связи С=С пятичленного цикла с кислородом и поэтому менее активен. Большинство замещенных гомологов индена и кумарона также способны к катионной полимеризации, при этом гомологи, содержащие метильные заместители в положении 2 и 3, т. е. при реакционноспособной двойной связи, полимеризуются очень медленно с образованием низкомолекулярных олигомеров. Введение метильных групп у атомов углерода в положения 4,

5, 6 и 7, как правило, способствует увеличению их реакционной способности по сравнению с незамещенными мономерами.

Для получения инден-кумароновых олигомеров могут быть использованы различные катализаторы катионного типа, в том числе H_2SO_4 , $AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 . Наибольшее распространение в промышленности пока находит 93—95%-ная серная кислота. Применение кислоты более высокой концентрации вызывает наряду с полимеризацией сульфирование исходных компонентов. Образующиеся при этом олигомеры содержат много серы и плохо растворяются в органических растворителях. В то же время применение кислоты с относительно низкой концентрацией (75—80%) не обеспечивает получение олигомеров с требуемыми степенью полимеризации и температурой размягчения.

Реакцию полимеризации проводят при температуре не выше 40—45 °С, лучше всего — при 20 °С или ниже. Понижение температуры способствует увеличению выхода олигомера и повышению его температуры размягчения. Кроме того, проведение процесса при низких температурах приводит к получению более светлых продуктов. Полимеризация сопровождается выделением большого количества тепла, поэтому реакционную массу в ходе процесса необходимо охлаждать. В процессе полимеризации инден и его гомологи вступают в реакцию практически полностью, производные кумарона — лишь на 43—50%. Образующийся продукт реакции представляет собой раствор олигомера в компонентах исходного сырья, не способных к полимеризации, а также непрореагировавших непредельных мономеров (главным образом кумарона и его производных). Этот раствор нейтрализуют карбонатом или гидроксидом натрия, промывают водой (до нейтральной реакции), после чего отгоняют летучие вещества в вакууме или с водяным паром.

Для проведения полимеризации наиболее целесообразно использовать исходное сырье с содержанием непредельных соединений около 40%. При полимеризации высококонцентрированных продуктов, например сольвент-нафты, осложняются регулирование температуры процесса из-за его высокой экзотермичности, а также отмывка катализатора от получающегося высоковязкого полимеризата. Поэтому высококонцентрированное сырье перед началом процесса обычно разбавляют растворителями до содержания непредельных соединений около 40%.

Инден-кумароновые олигомеры имеют молекулярную массу от 700 до 1500, что соответствует степени полимеризации от 6 до 12. Это термопластичные продукты линейного строения с температурой размягчения 60—120 °С. В зависимости от состава исходного сырья и условий проведения процесса инден-кумароновые олигомеры могут иметь окраску от очень светлой (почти бесцветной) до темно-коричневой и черной. Замена серной кислоты на хлорид алюминия при синтезе олигомеров при

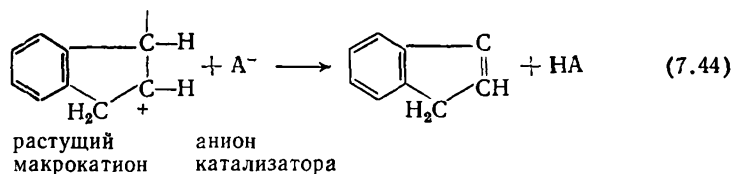
прочих равных условиях позволяет получать более светлые продукты с повышенной температурой размягчения. При использовании BF_3 в качестве катализатора получают продукты более высокого качества, чем при применении хлорида алюминия.

Инден-кумароновые олигомеры химически нейтральны и не омыляются, поэтому их можно вводить в состав композиций и с кислотами, и с основными пигментами. Кроме того, это обуславливает их стойкость к воздействию кислот и щелочей. Инден-кумароновые олигомеры водостойки, хорошо растворяются во многих растворителях, обладают высокими диэлектрическими показателями и способностью образовывать прочные пленки.

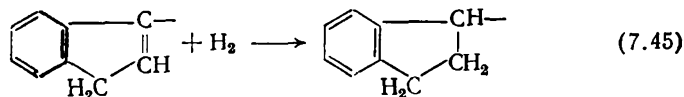
Для приготовления лакокрасочных материалов чаще всего их используют в сочетании с другими пленкообразующими, с которыми они хорошо совмещаются, например с маслами, каучуками, алкидными, эпоксидными и кремнийорганическими олигомерами, битумами и др. Введение инден-кумароновых олигомеров в масла (тунговое, льняное) способствует повышению механической прочности и твердости пленок, а добавка их к битумам — химической стойкости и блеска покрытий.

Недостатками инден-кумароновых олигомеров как пленкообразующих являются их недостаточная свето- и атмосферостойкость, неполная растворимость в полярных растворителях, а в некоторых случаях их термopластичность. Поэтому в последнее время стали все большее внимание уделять исследованию возможности химической модификации этих ценных и дешевых продуктов — как готовых, так и в процессе синтеза.

Химическая модификация готовых инден-кумароновых олигомеров основывается на их остаточной неопределенности (по крайней мере, одна двойная связь на молекулу). Двойные связи в молекуле олигомера могут, например, возникать по реакции:



Простейшим случаем химической модификации инден-кумароновых олигомеров является их гидрирование, в результате которого значительно возрастает их светостойкость:



Известна модификация инден-кумароновых олигомеров изопреном в присутствии катализаторов катионного типа, которая

приводит к образованию продуктов с повышенной эластичностью и большей стойкостью к ультрафиолетовому и инфракрасному излучению по сравнению с исходным олигомером.

Химическая модификация в ходе синтеза сводится к добавке модифицирующих веществ (различных непредельных мономеров) к исходному сырью. В качестве таких добавок используют акрилаты, малеиновый ангидрид и т. п. Таким способом можно получать термореактивные инден-кумароновые олигомеры.

7.2.6. Нефтеполимерные смолы

Интенсивное развитие нефтеперерабатывающей промышленности в 60—70-х годах способствовало появлению новой группы пленкообразующих — нефтеполимерных смол. Нефтеполимерные смолы представляют собой олигомерные алифатические и (или) ароматические углеводороды.

Сырьем для углеводородных смол являются жидкие продукты пиролиза (ЖПП) — побочные продукты, образующиеся при переработке нефтепродуктов или природного газа с целью получения этилена и некоторых других газообразных углеводородов. Количество образующихся ЖПП зависит от условий производства, состава нефтепродуктов или газа и обычно составляет 20—40% (масс.) от исходных веществ.

Жидкие продукты пиролиза представляют собой смесь насыщенных и ненасыщенных алифатических, циклоалифатических и ароматических C_5 — C_{14} углеводородов: бензола, толуола, этилбензола, ксилолов, изопрена, диметилбутадиена, различных алканов, циклопентадиена, дициклопентадиена, стирола, α -метилстирола, винилтолуола, индена и др.

Часто исходным сырьем для нефтеполимерных смол являются отдельные фракции ЖПП, кипящие в указанных ниже температурных интервалах:

Температура кипения, °С	Фракция	Температура кипения, °С	Фракция
30—70	C_5	130—200	C_8 — C_{10}
30—200	C_5 — C_{10}	150—190	C_8 — C_9
130—150	C_8		

Использование в качестве исходного сырья различных фракций ЖПП предопределяет разнообразие химического состава и свойств выпускаемых товарных марок нефтеполимерных смол. В зависимости от содержания основных ненасыщенных соединений, входящих в эти фракции, нефтеполимерные смолы могут быть по своему составу преимущественно алкеновыми, диеновыми, циклопентадиеновыми, стирольными, стирол-инденовыми олигомерами.

Технологический процесс производства нефтеполимерных смол состоит из двух стадий:

1) сополимеризация непредельных углеводородов в среде органического растворителя, роль которого выполняют предельные углеводороды, входящие в ЖПП;

2) отгонка «летучей части», состоящей из углеводородов предельного характера, остатков непрореагировавших непредельных мономеров и низкомолекулярных продуктов сополимеризации.

Сополимеризацию проводят как по ионному, так и по радикальному механизмам.

По ионному механизму сополимеризацию проводят при температуре $< 100^\circ\text{C}$ в присутствии металлического натрия, сильных протонных кислот, галогенидов металлов, катализаторов Циглера — Натта. Длительность процесса составляет 15—30 мин.

Сополимеризация по радикальному механизму в присутствии инициаторов проводится в температурном интервале $70\text{—}130^\circ\text{C}$ при атмосферном или повышенном давлении; в отсутствие инициаторов — при $200\text{—}280^\circ\text{C}$ под давлением. Продолжительность процесса составляет несколько часов. Содержание основного вещества в реакционной смеси после сополимеризации составляет 35—40% (масс.).

Условия отгонки «летучей части» оказывают существенное влияние на характеристики получаемых нефтеполимерных смол: с уменьшением температуры и длительности отгонки получаются более светлые и менее тугоплавкие смолы. При прочих равных условиях смолы, полученные сополимеризацией по радикальному механизму, светлее, чем по ионному.

Нефтеполимерные смолы имеют среднечисловую молекулярную массу до 1500. В зависимости от углеводородного состава и молекулярной массы нефтеполимерных смол, а также степени отгонки «летучей части» их температура размягчения изменяется в интервале $50\text{—}150^\circ\text{C}$. Смолы, полученные на основе диеновых, алкеновых и циклодиеновых фракций, являются, как правило, более легкоплавкими по сравнению со смолами на основе стирольных и инденовых фракций ЖПП. Для нефтеполимерных смол характерно практическое отсутствие полярных кислородсодержащих групп (кислотное число не превышает 1—2, эфирное число — 5 мг КОН/г). Ненасыщенность нефтеполимерных смол зависит от состава исходных фракций ЖПП и метода сополимеризации и может колебаться в довольно широких пределах (от 10 до 300 г I_2 г/100 г). Для нефтеполимерных смол на основе $\text{C}_8\text{—C}_{10}$ -фракции иодные числа составляют 20—60 г I_2 /100 г.

Нефтеполимерные смолы хорошо растворяются в ароматических углеводородах, скипидаре, бутилацетате, частично или

полностью растворяются в парафиновых углеводородах и кетонах, не растворяются в низших спиртах. Нефтеполимерные смолы совмещаются с олигомерами различных типов, при этом совместимость в каждом конкретном случае определяется химическим составом смол.

Процессы пленкообразования нефтеполимерных смол изучены недостаточно. По имеющимся данным пленкообразование нефтеполимерных смол протекает за счет физического «высыхания» (т. е. за счет испарения растворителя) и сопровождается окислением и полимеризацией по двойным связям, однако трехмерного полимера при этом не образуется.

Разнообразие химического состава, строения и свойств нефтеполимерных смол предопределяет различные способы и области их применения.

Нефтеполимерные смолы широко используются как самостоятельные пленкообразующие вещества, а также в композициях с самыми разнообразными видами других пленкообразующих, в том числе с каучуками, растительными маслами, алкидными олигомерами. Их используют не только в традиционных органорастворимых лакокрасочных материалах, но и в вододисперсионных.

Как самостоятельные пленкообразующие нефтеполимерные смолы применяются для быстросохнущих покрытий с высокими твердостью, водо- и химической стойкостью. К их недостаткам следует отнести низкую эластичность и плохую адгезию. Композиционные материалы с нефтеполимерными смолами лишены указанных недостатков.

ГЛАВА 8

ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Наряду с синтетическими пленкообразующими веществами большое применение еще находят и пленкообразующие на основе природных веществ и продуктов их переработки. К таким природным веществам в первую очередь относятся растительные масла. Их используют для получения самостоятельных пленкообразующих (олифы, препарированные масла), а также в качестве модификаторов синтетических пленкообразующих (алкиды, фенолоформальдегидные олигомеры). Кроме того, пока еще довольно многочисленную группу пленкообразующих, получаемых с применением масел, составляют и масляные лаки.

Большое применение находят производные природного высокомолекулярного соединения — целлюлозы. Она используется как пленкообразующее в виде сложных и простых эфиров.

Следует подчеркнуть, что в то время как исходные материалы, применяемые для производства различных синтетических пленкообразующих (нефть, газ, каменный уголь), используются в мире во все возрастающем объеме и их природные запасы постепенно сокращаются, ресурсы растительных материалов, особенно таких, как целлюлоза и растительные масла, не только не уменьшаются, но при рациональном планировании могут возобновляться ежегодно в любых количествах в соответствии с запросами и требованиями народного хозяйства.

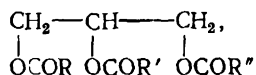
Из продуктов природного происхождения применение находят также природные и ископаемые смолы (шеллак, даммара, сандарак, искусственные копалы, битумы). Достаточно широко используется и канифоль. На ее основе готовят эфиры канифоли. Канифоль также используют для модификации синтетических пленкообразующих (алкиды, фенолоформальдегидные олигомеры).

8.1. РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

8.1.1. Масла и их классификация

Источником получения масел являются семена или плоды специально возделываемых масличных культур.

Основной составной частью растительных масел ($\geq 95\%$) являются глицериновые эфиры жирных кислот (триглицериды) общей формулы:



где R, R' и R'' — алкильные остатки одноосновных жирных кислот нормального строения.

Эти жирные кислоты обычно содержат четное число атомов углерода. Они могут быть насыщенными и ненасыщенными. Ненасыщенные могут содержать одну, две или три двойных связи в молекуле.

К числу основных кислот, входящих в состав растительных масел, относятся:

предельные кислоты общей формулы $C_nH_{2n}O_2$:
 пальмитиновая кислота (C_{16}) — $CH_3(CH_2)_{14}COOH$
 стеариновая кислота (C_{18}) — $CH_3(CH_2)_{16}COOH$
 арахидовая кислота (C_{20}) — $CH_3(CH_2)_{18}COOH$
 бегеновая кислота (C_{22}) — $CH_3(CH_2)_{20}COOH$
 ненасыщенные кислоты с одной двойной связью в молекуле общей формулы $C_nH_{2n-2}O_2$:
 олеиновая кислота (C_{18}) — Δ^9 -октадеценовая — $CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$.

Ненасыщенные кислоты с двумя двойными связями в молекуле общей формулы $C_nH_{2n-4}O_2$:

линолевая кислота (C_{18})— $\Delta 9,12$ -октадекадиеновая — $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$.

Ненасыщенные кислоты с тремя двойными связями в молекуле. К их числу относятся кислоты общей формулы $C_nH_{2n-6}O_2$:

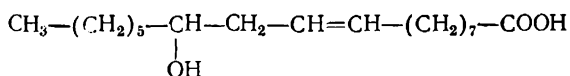
линоленовая кислота (C_{18})— $\Delta 9,12,15$ -октадекатриеновая — $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$;

α -элеостеариновая кислота (C_{18})— $\Delta 9,11,13$ -октадекатриеновая — $CH_3-(CH_2)_3-CH=CH-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$;

ликановая кислота (C_{18})—4-кето- $\Delta 9,11,13$ -октадекатриеновая — $CH_3-(CH_2)_3-CH=CH-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_4-C-(CH_2)_2-COOH$.



Особое место среди жирных кислот растительных масел занимает рицинолевая кислота (12-гидрокси- $\Delta 9$ -октадеценная кислота), в молекуле которой содержится одна гидроксильная группа и одна двойная связь:



Физические свойства жирных кислот и масел. Насыщенные кислоты, входящие в состав масел, — пальмитиновая, стеариновая, арахиновая и бегеновая — вещества твердые при комнатной температуре. Ненасыщенные кислоты — жидкие, за исключением α -элеостеариновой, которая представляет собой твердое вещество. В воде жирные кислоты нерастворимы, но хорошо растворяются в органических растворителях. Все эти кислоты слабые ($pK_a = 4,8$).

Масла при комнатной температуре — жидкие или твердые вещества. Их консистенция определяется в основном жирнокислотным составом (табл. 8.1). Масла, в которых преобладают триглицериды ненасыщенных жирных кислот, при обычной температуре являются жидкостями. Масла кипят только в высоком вакууме (остаточное давление 0,13 Па). Нагревание масел до 300—350 °С при атмосферном давлении приводит к их разложению. Масла практически нерастворимы в воде и образуют с ней эмульсии. Все масла (за исключением касторового) хорошо растворяются в эфире, ароматических и алифатических углеводородах, кетонах. В низших спиртах растворяется лишь касторовое масло. Специфическая растворимость касторового масла (по сравнению с другими маслами) объясняется наличием в

I	Тунговое (древесное)	80	—	—	—	14	6	—	150—170	4	Плоды тунгового дерева
	Ойтисиковое	—	78	—	—	8	14	—	140—160	—	Семена одного из видов розового дерева
II	Льняное	—	—	52	16	22	10	—	180—200	—20	Семена льна
	Перилловое	—	—	64	14	13	9	—	180—200	—	Семена периллы
	Конопляное	—	—	25	55	12	8	—	140—170	—22	Семена конопли
III	Маковое	—	—	5	72	11	12	—	130—140	От —20 до —15	Семена мака
	Подсолнечное	—	—	2	52	29	17	—	120—145	От —18 до —16	Семена подсолнечника
	Кукурузное	—	—	40	45	—	15	—	110—130	—	Семена кукурузы
	Соевое	—	—	9	51	25	15	—	115—135	От —23 до —20	Семена сои
IV	Оливковое	—	—	—	9	67	24	—	75—85	От —3 до 0	Плоды оливкового дерева
	Хлопковое	—	—	—	40	24	36	—	100—115	От —2 до +2	Семена хлопчатника
V	Кокосовое	—	—	7	2	—	91	—	7,5—10,5	23—26	Плоды кокосового дерева
	Касторовое	—	—	—	3	7	3	87	80—90	От —12 до —10	Семена клещевины

его составе гидроксикислоты. Присутствие гидроксильных групп в молекулах триглицеридов рицинолевой кислоты обуславливает и высокую вязкость касторового масла за счет образования межмолекулярных водородных связей между гидроксильной и карбоксильной группами.

Классификация масел. В основу технической классификации масел положен принцип их способности к высыханию в тонком слое пленки. Способность к высыханию (т. е. к образованию пленки) определяется числом двойных связей в молекуле триглицерида, а также их взаимным расположением. Триглицериды с сопряженными двойными связями высыхают быстрее, чем триглицериды с изолированными связями. По этому признаку все масла делятся на пять групп. Каждой группе присвоено название масла, наиболее характерного для данной группы.

1. Масла с наивысшей способностью к высыханию (группа тунгового масла). В нее входят масла тунговое и ойтисиковое. Характерными для масел этой группы являются кислоты с тремя сопряженными двойными связями.

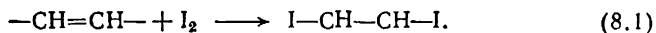
2. Масла высыхающие (группа льняного масла). В эту группу входят льняное, конопляное, перилловое масла и масло лаллеманции. Для этих масел характерно наличие кислот с тремя и двумя двойными связями.

3. Масла полувсыхающие (группа макового масла). В эту группу входят маковое, подсолнечное, кукурузное, соевое масла. Способность масел к высыханию определяется наличием кислот, в основном с двумя изолированными и одной двойной связями.

4. Масла невысыхающие (группа оливкового масла). В эту группу входят оливковое, хлопковое и кокосовое масла, которые характеризуются относительно высоким содержанием предельных кислот (в кокосовом масле оно достигает 91%). Содержание непредельных жирных кислот в этих маслах явно недостаточно для обеспечения способности к высыханию.

5. Масла невысыхающие (группа касторового масла). В эту группу входят касторовое масло, содержащее преимущественно (до 87%) рицинолеву кислоту (гидроксикислота с одной двойной связью).

Обычно количественной характеристикой, определяющей способность масла к высыханию, является его иодное число. Определение иодного числа основано на способности непредельных жирных кислот присоединять иод по двойным связям:



Однако при взаимодействии иода с кислотами, имеющими сопряженные двойные связи, количественного присоединения иода не происходит. Поэтому найденное иодное число в этом случае не соответствует содержанию двойных связей в масле

и, следовательно, его истинной способности к высыханию. Вследствие этого подные числа масел, относящихся к первой группе (см. табл. 8.1), имеют более низкие значения, чем подные числа у масел второй группы.

Следует иметь в виду, что состав масла может несколько меняться в зависимости от климатических условий, в которых произрастает соответствующая масличная культура, от структуры почвы, погодных условий и т. п. Поэтому данные о составе масел, приведенные в таблице, можно рассматривать лишь как приближенные, что обуславливает разброс данных по иодному числу.

8.1.2. Очистка масел

Триглицериды жирных кислот являются основной составной частью масел ($\geq 95\%$). Помимо триглицеридов растительные масла содержат небольшое количество свободных жирных кислот ($\approx 1\%$) и нежировых веществ ($\approx 4-5\%$). К числу последних относятся: фосфатиды — сложные эфиры глицерина, которые помимо радикалов жирных кислот содержат и радикал замещенной ортофосфорной кислоты; минеральные фосфаты; красящие вещества; антиоксиданты; слизистые вещества.

Свободные жирные кислоты снижают скорость высыхания и вызывают загустевание лакокрасочных материалов, приготовленных с применением основных пигментов при хранении из-за образования мыл. Гидрофильность фосфатидов и фосфатов приводит к повышенному набуханию лаковых пленок в воде.

Антиоксиданты препятствуют окислительной полимеризации, а красящие вещества исключают возможность получения светлых пленок.

Поэтому для получения высококачественных лакокрасочных материалов масла необходимо подвергать очистке. Под очисткой (или рафинированием) понимают обработку масел с целью удаления взвешенных и растворимых нежировых компонентов и свободных жирных кислот. Возможная схема очистки, обеспечивающая получение высококачественного (лакового) масла, приведена на рис. 8.1. Согласно этой схеме очистка масел состоит из следующих основных операций:

- 1) обработка масла раствором кислоты (серной — в случае льняного, фосфорной — в случае хлопкового и подсолнечного масел) с целью удаления слизистых веществ и фосфатидов;
- 2) нейтрализация масла раствором щелочи (в основном для удаления свободных жирных кислот);
- 3) промывание масла водой (для удаления остатков непрореагировавшей щелочи, мыл, минеральных фосфатов и некоторых других примесей);
- 4) обезвоживание масла;
- 5) отбеливание масла.

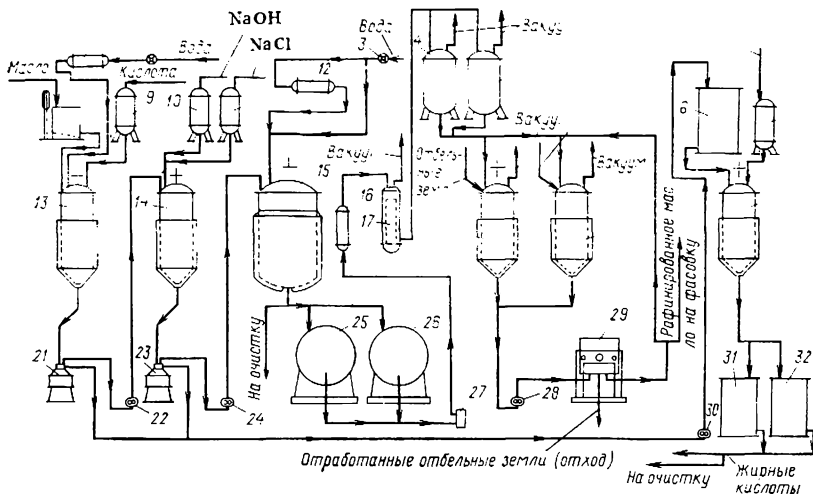


Рис. 8.1. Технологическая схема процесса рафинирования масел:

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

Обработку масла кислотой проводят в аппарате 13, снабженном паровым обогревом. После загрузки масла включают мешалку и обогрев. По достижении температуры 90°C к маслу из мерника 9 добавляют кислоту (40%-ную H_2SO_4 или 80%-ную H_3PO_4) и некоторое количество воды, предварительно подогретой в подогревателе 1 до 85°C . Обработку продолжают около 30 мин, после чего фосфатиды и слизистые вещества выпадают в осадок. Их отделяют от масла в сепараторе 21. Очищенное от слизистых веществ и фосфатидов масло передается насосом 22 в аппарат 14, где происходит обработка масла при 90°C раствором щелочи. С целью коагуляции образовавшихся солей жирных кислот («соапсток») к обработанной смеси добавляют некоторое количество 12%-ного раствора NaCl , после чего производят отделение соапстока на сепараторе 23. Далее масло передают в аппарат 15, где осуществляют его многократное промывание водой — вначале горячей (85°C), а затем холодной. Промытое масло обезвоживают при 90°C в аппарате непрерывного действия (типа «сушильной свечи») 17, обогреваемом водяным паром, под вакуумом (0,4—0,54 кПа).

Однако выходящее из сушильного аппарата масло содержит некоторое количество влаги, необходимой для лучшего протекания процесса отбеливания (остаточная влага обеспечивает смачивание «отбеленной земли»). Окончательная осушка масла проводится одновременно с процессом отбеливания, который проводят в аппаратах 18 и 19 при 100°C под вакуумом в течение 20 мин. Количество отбеленной земли составляет 1,2—1,5% от массы масла. После окончания операции отбеливания масло охлаждается водой до 80°C и поступает на фильтрацию. Отделение отбеленной земли проводят на фильтр-прессе 29 с намынным слоем, который образуется из отбеленной земли при циркуляции масла из аппаратов для отбеливания 18 и 19 через

фильтр-пресс. Циркуляцию осуществляют с помощью насоса 28. Очищенное на фильтр-прессе масло направляют на фасовку.

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

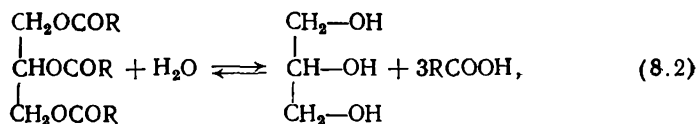
Собранные в емкости 6 соапсток и слизистые вещества подвергают расщеплению в аппарате 20 с использованием раствора 30%-ной серной кислоты при 80 °С в течение 1 ч. По окончании расщепления на поверхности реакционной массы появляется слой жирных кислот, после чего содержимое аппарата передается в емкости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

8.1.3. Химические свойства триглицеридов

Химические свойства триглицеридов обусловлены главным образом наличием в их структуре сложноэфирных групп и двойных связей (изолированных и сопряженных).

Сложноэфирные группы триглицеридов (как и любых других сложных эфиров) способны к реакциям гидролиза, алкоголиза и ацидолиза. Химические основы этих реакций, находящих практическое использование в технологических процессах синтеза алкидных олигомеров, подробно рассмотрены в гл. 2.

Здесь лишь отметим, что гидролиз триглицеридов, протекающий по схеме



находит применение для получения свободных жирных кислот, глицерина, а также мыл (солей щелочных металлов жирных кислот). Для этой цели его проводят различными методами: под давлением от 2 до 4 МПа при 220—225 °С без катализаторов или в более мягких условиях в присутствии катализаторов кислого или основного характера.

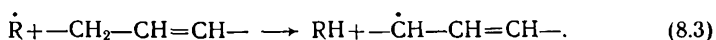
Этот процесс в зависимости от условий его проведения называют *расщеплением* (некаталитическое и кислотное) или *омылением* (в присутствии щелочей) масел.

Химические свойства триглицеридов в значительной степени определяются присутствием в жирнокислотных остатках двойных углерод-углеродных связей.

Характерными реакциями, протекающими с участием двойных связей растительных масел, являются реакции радикального присоединения и замещения. Именно эти реакции лежат в основе как процессов пленкообразования лакокрасочных материалов, полученных с использованием масел, так и процессов переработки последних (оксидация, термическая полимеризация).

Радикальные реакции присоединения по двойным связям приводят к образованию полимеров или олигомеров (свободно-радикальная полимеризация). Основные закономерности радикальной полимеризации изложены в гл. 1.

Кроме того, двойные связи активируют метиленовые группы, расположенные по отношению к ним в α -положении (α -метиленовые группы) в реакциях радикального замещения (S_R2):

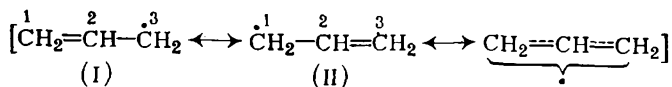


Легкость отрыва водорода от алкильной группы определяет прочностью разрывающейся связи, а также стабильностью образующегося радикала. Ниже приведены энергии диссоциации R—H-связи в зависимости от заместителя R:

Энергия диссоциации RH, кДж/моль	RH	Энергия диссоциации RH, кДж/моль	RH
435—510	CH ₂ =CH—H	395,0	(CH ₃) ₂ CH—H
434,7	CH ₃ —H	380,4	(CH ₃) ₃ C—H
409,6	C ₂ H ₅ —H	322,0	CH ₂ =CH—CH—H

Как видно из приведенных данных, легкость отрыва водорода от углеводорода уменьшается в ряду: аллильный > третичный > вторичный > первичный > CH₄ > винильный.

Очевидно, образование аллильного радикала, полученного отрывом атома водорода от углеродного атома, соседнего с двойной связью, происходит очень легко. Образующийся аллильный радикал обладает чрезвычайной устойчивостью (устойчивость свободных радикалов изменяется в том же порядке): аллильный > третичный > вторичный > первичный > винильный. Эта устойчивость определяется резонансной стабилизацией аллильного радикала, для которого возможны две структуры (I и II), различающиеся только положением двойной связи и неспаренного электрона



Эти структуры совершенно эквивалентны и, следовательно, обладают одинаковой устойчивостью. Такая резонансная стабилизация аллильного радикала составляет 104,6 кДж/моль.

Еще большей активностью в реакции радикального замещения обладают атомы водорода метиленовых групп, расположенных между двумя двойными связями:



Реакции радикального замещения у α -метиленовых групп особенно важны в тех случаях, когда радикальный агент не мо-

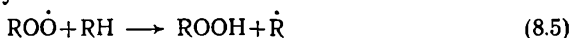
жет взаимодействовать с π -электронной системой двойной связи (по Ингольду к таким агентам относится молекулярный кислород).

Особенно важно, что в присутствии кислорода реакция радикального замещения по α -метиленовым группам жирнокислотных остатков триглицеридов приводит к образованию олигомерных и полимерных продуктов.

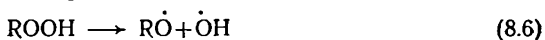
Под действием молекулярного кислорода, представляющего собой бирадикал, происходит гомолитический разрыв σ_{C-H} -связи α -метиленовой группы; образующийся при этом радикал \dot{R} захватывает вторую молекулу кислорода:



На этом заканчивается собственно реакция радикального замещения H на O_2 . Поскольку продуктом замещения вновь является радикал $ROO\cdot$, он вступает в последующую реакцию, при которой отщепляется атом водорода от другой α -метиленовой группы, в результате чего образуется гидропероксид и радикал, идентичные исходному:



Таким образом возникает цепная реакция. Образующийся гидропероксид неустойчив и разлагается гомолитически с образованием радикалов, иницирующих цепь:



Поскольку в ходе реакций (8.3)—(8.6) происходит накопление свободных радикалов, рассматриваемый процесс представляет собой разветвленную цепную реакцию. Увеличение молекулярной массы триглицеридов может происходить как за счет радикальной полимеризации под действием образовавшихся радикалов $R\cdot$, $RO\cdot$, $ROO\cdot$, так и их рекомбинации.

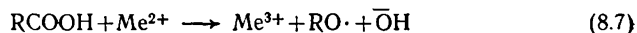
В результате всех этих реакций молекулы триглицеридов оказываются связанными между собой связями $-C-C-$, $-C-O-C-$ и $-C-O-O-C-$.

Относительная доля различных реакций определяется условиями проведения процесса (содержанием кислорода в системе, температурой, присутствием катализаторов, характером ненасыщенности жирнокислотных остатков, присутствием растворителя и его типом).

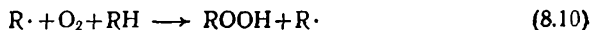
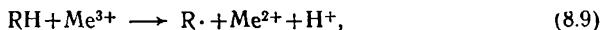
Рассмотренное сочетание процесса радикального замещения с участием кислорода и отчасти радикальной полимеризации обычно называют *окислительной полимеризацией*.

В качестве катализаторов окислительной полимеризации используют соли металлов переменной валентности, растворимые в углеводородных средах, — с и к к а т и в ы. Присутствие сикка-

тива приводит к образованию окислительно-восстановительной системы гидропероксид — Me, обуславливающий значительное ускорение распада гидропероксидов:



или их образования:



8.1.4. Переработка растительных масел

Несмотря на то, что высыхающие масла способны к пленкообразованию в тонком слое на воздухе, качество лаковых пленок на их основе оказывается невысоким: они обладают недостаточным блеском, а также низкими твердостью и прочностью. С целью улучшения качества пленок растительные масла (даже высыхающие) подвергают специальной предварительной обработке: окислению или полимеризации. Для улучшения качества пленок используют и другой прием, сводящийся к модификации масел соединениями других типов и, в частности, различными непредельными мономерами (стиролом, акрилатами, малеиновым ангидридом). Масла часто эпоксируют, что позволяет расширить области их применения в лакокрасочных композициях.

Предварительная обработка масел дает возможность не только улучшить качество пленок, но и направленно регулировать их свойства.

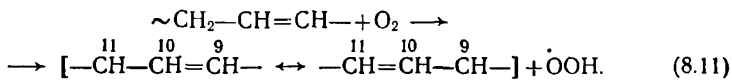
Ниже описаны химические основы процессов переработки растительных масел, используемых при получении лакокрасочных материалов. Такие процессы, как эпоксирование и сополимеризация со стиролом и акрилатами, химические основы которых обсуждались в гл. 2 и 5, в данном разделе опущены.

8.1.4.1. Химические основы процессов переработки растительных масел

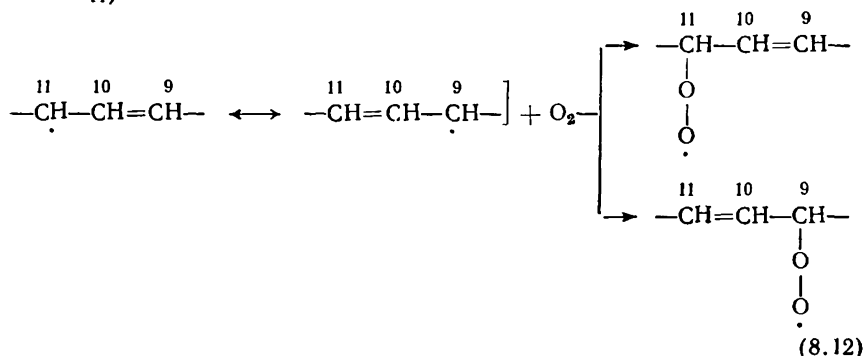
Окислирование масел

Окислирование проводят кислородом воздуха при температуре от 90 до 150 °С в течение нескольких часов. Процесс обычно ведут в присутствии сиккатива. В результате окислирования образуются преимущественно олигомеры триглицеридов (в основном ди- и тримеры), содержащие в своем составе значительное число кислородсодержащих функциональных групп и структурных фрагментов. При окислировании масел первой стадией процесса является взаимодействие триглицеридов с кислородом по α-метиленовым группам. Процесс протекает в кинетической об-

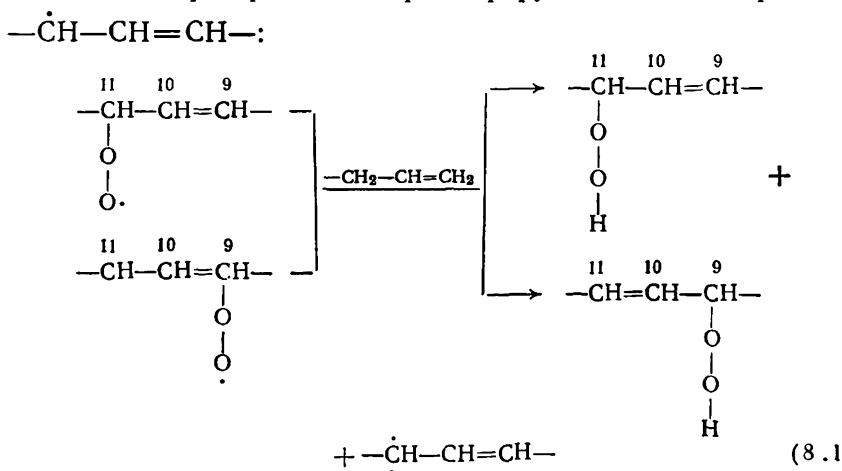
ласти. Схему первичных актов взаимодействия можно представить следующим образом:



Резонансная стабилизация аллильного радикала приводит к образованию двух изомерных пероксидных радикалов (за счет взаимодействия кислорода соответственно с атомами C₉ или C₁₁):

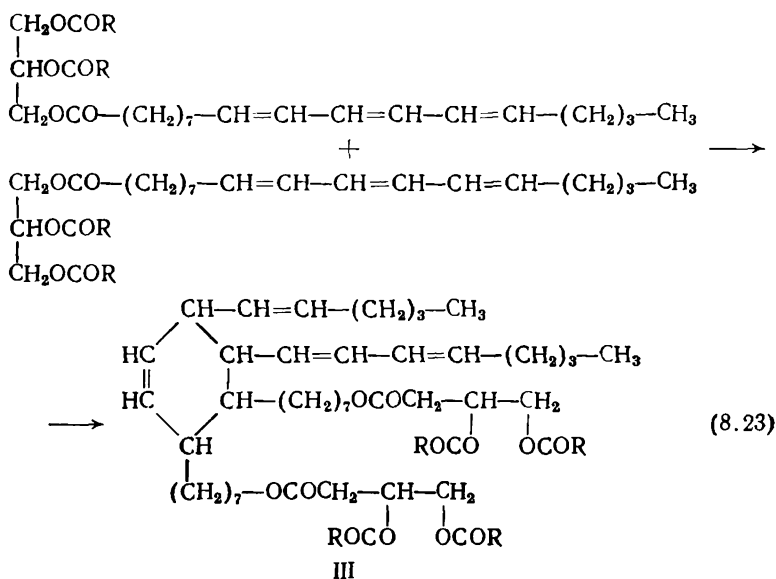


Каждый из пероксидных радикалов взаимодействует далее с α-метиленовой группой, а результате чего образуются малоустойчивые гидропероксиды и регенерируется исходный радикал

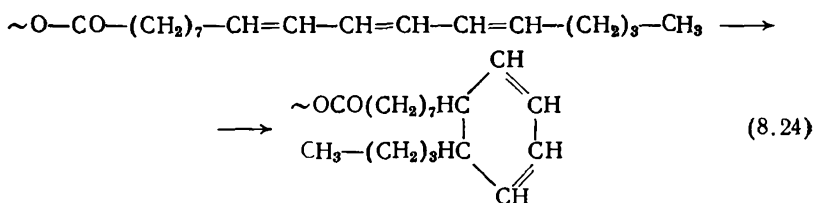


Распад гидропероксидов приводит к образованию оксидных радикалов вида $-\overset{11}{\text{C}}\text{H}=\overset{10}{\text{C}}\text{H}-\overset{9}{\text{C}}\text{H}-$ и $\dot{\text{O}}\text{H}$.

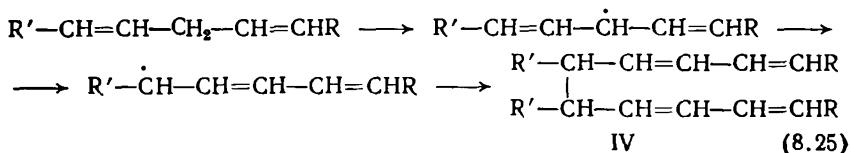
При полимеризации масел с сопряженными двойными связями (например, тунгового) димеры образуются по реакции диенового синтеза с участием двух систем сопряженных двойных связей, причем присоединение одной из них идет в 1,2-положение, а другой — в 1,4-положение:



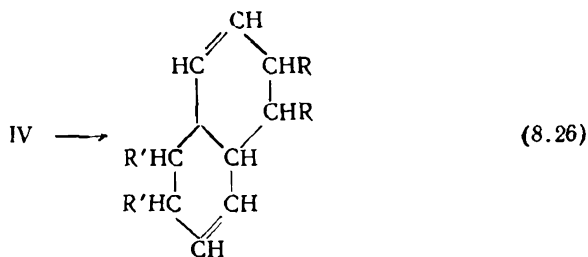
Структура образующегося димера тунгового масла может быть еще более сложной за счет реакций внутримолекулярной циклизации ацильных остатков OCOR:



Другой путь, приводящий к димерам при термической полимеризации, — рекомбинация алкильных радикалов, образующихся при отщеплении водорода от α -метиленовых групп:



Димеры IV называют *дегидродимерами*. Они легко циклизируются, что приводит к образованию бициклических димеров:



Таким образом, химической основой высокотемпературной обработки масел в отсутствие кислорода (так называемой *термической полимеризации* масел) являются реакции диенового синтеза, изомеризации двойных связей и свободнорадикальные реакции присоединения и рекомбинации, которые в основном приводят к образованию димеров. Образование димеров и изомеризация двойных связей при термической обработке имеют существенное значение для последующего пленкообразования масел.

8.1.4.2. Пленкообразование растительных масел

Пленкообразование, по существу, является процессом окислительной полимеризации, которая при пленкообразовании происходит в тонком слое (10—60 мкм), что накладывает свои особенности на ее протекание. Процесс формирования покрытия начинается индукционным периодом, во время которого трехмерный продукт почти не образуется (рис. 8.2). Затем система теряет текучесть и происходит гелеобразование, которое, в свою очередь, сменяется твердым стеклообразным состоянием. Индукционный период характеризуется быстрым поглощением пленкой кислорода. В это время протекают преимущественно реакции молекулярного кислорода с α -

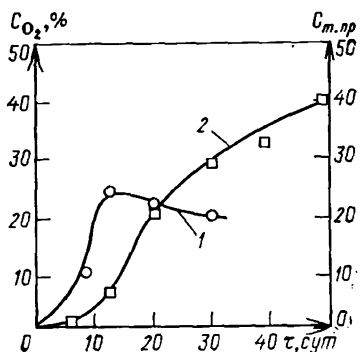
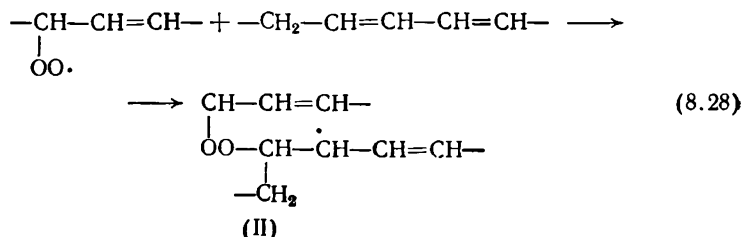
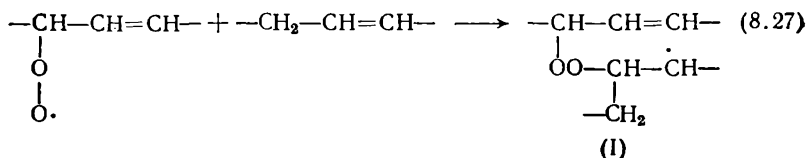


Рис. 8.2. Изменение характеристик льняного масла при его окислительной полимеризации в пленке:

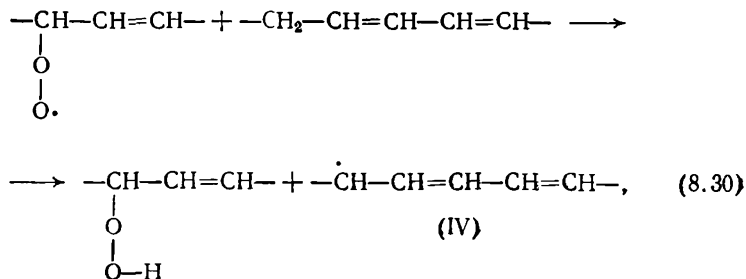
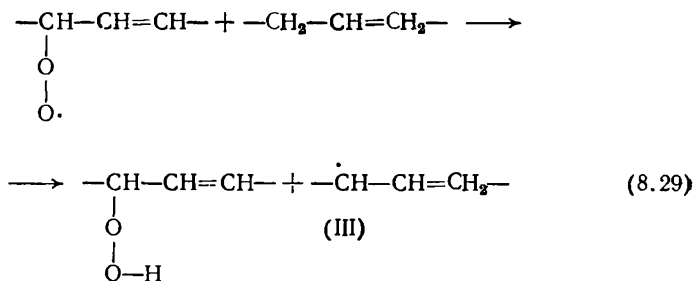
1 — содержание поглощенного кислорода C_{C_2} ;
2 — содержание трехмерного продукта $C_{т.пр}$

метиленовыми группами жирнокислотных остатков триглицеридов, в результате которых происходит изомеризация двойных связей, образование и распад гидропероксидов по той же схеме, что и при окислении масел.

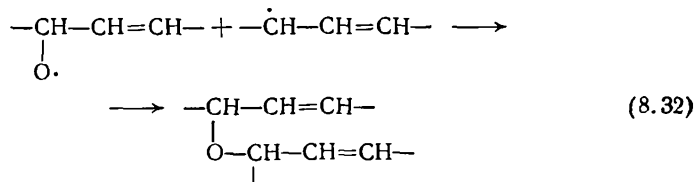
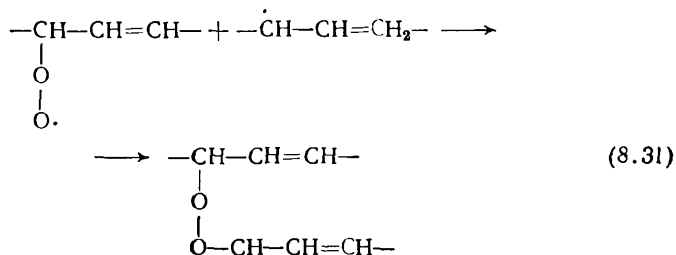
До начала гелеобразования (в жидких пленках) рост полимерной цепи осуществляется в основном по реакции полимеризации с участием пероксидных радикалов:



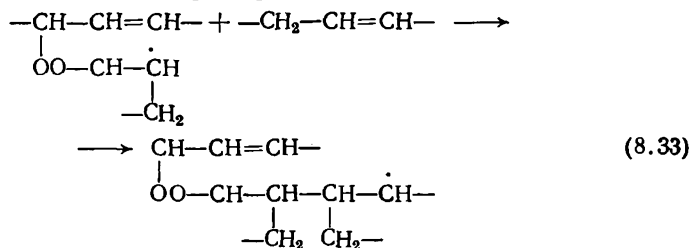
С этой реакцией конкурирует реакция передачи цепи:



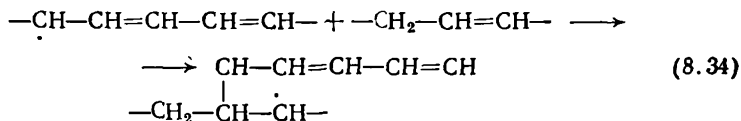
а также реакции обрыва цепи за счет рекомбинации радикалов



В период гелеобразования в пленке происходит резкое увеличение вязкости, при этом содержание трехмерного продукта составляет всего лишь 1—3%. На стадии образования сетчатого полимера, когда диффузия кислорода в пленку затруднена, рост полимерной цепи протекает по реакции с участием алкильных радикалов типа I—IV, например по следующей схеме:



или



В ходе процесса пленкообразования происходит постепенное обогащение трехмерного продукта структурными фрагментами, в которых молекулы триглицеридов связаны посредством —С—С-связей.

В то же время структура трехмерного покрытия, образующегося при пленкообразовании, неоднородна по толщине, что

обусловлено разными условиями формирования пленки в различных слоях. Верхние (наружные) слои обогащены сетчатым полимером, в котором преобладают межмолекулярные связи —С—О—О—С— и —С—О—С—, внутренние слои — полимером с межмолекулярными связями —С—С—.

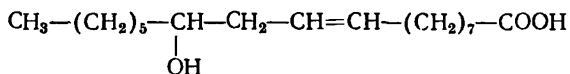
С увеличением толщины формирующейся пленки доля процессов полимеризации также возрастает из-за затруднения диффузии кислорода внутрь толстой пленки. Увеличение температуры способствует в большей степени реакции полимеризации вследствие уменьшения относительной доли молекулярного кислорода в пленке и повышения активности двойных связей.

Процесс пленкообразования неизбежно сопровождается окислительной деструкцией, в результате которой образуются низкомолекулярные продукты распада (альдегиды, кислоты). Роль этих процессов особенно велика в наружных слоях пленки, поскольку они формируются в условиях большого доступа кислорода.

Степень окисления при пленкообразовании зависит также от строения жирнокислотных остатков триглицеридов (их ненасыщенности). Наибольшее количество легколетучих низкомолекулярных продуктов деструкции образуется при пленкообразовании масел с низкой степенью ненасыщенности (оливковое, хлопковое), а наименьшее — в случае высоконенасыщенных масел (тунговое). Это объясняется большей продолжительностью индукционного периода при пленкообразовании масел с низкой степенью ненасыщенности, в течение которого доступ кислорода в формирующуюся пленку практически не ограничен. Триглицерид олеиновой кислоты, неспособный к высыханию в тонких пленках, претерпевает глубокое окисление.

Дегидратация касторового масла

В касторовое масло входят в основном триглицериды рицинолевой кислоты

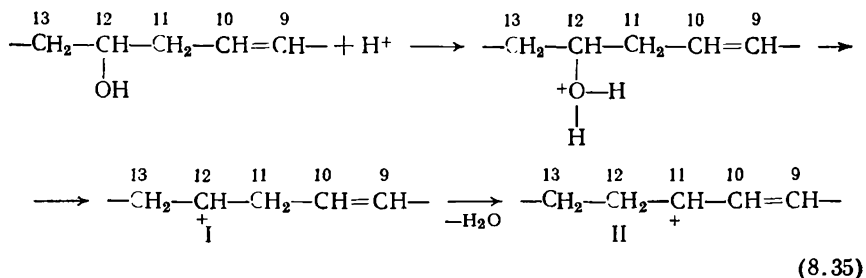


В составе этой кислоты содержится лишь одна двойная связь, поэтому касторовое масло относится к невысыхающим маслам. Однако присутствие в рицинолевой кислоте гидроксильной группы позволяет осуществлять дегидратацию касторового масла, приводящую к увеличению степени его ненасыщенности.

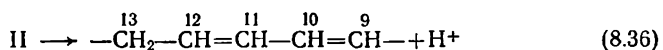
Процесс дегидратации катализируется различными катализаторами, которые можно разделить на три группы:

минеральные кислоты (H_2SO_4 , HPO_3);
 кислые соли минеральных кислот (KHSO_4 , NaHSO_4 и др.);
 оксиды и маслорастворимые соли некоторых металлов (Al_2O_3 ,
 ZnO , MnO_2 , рицинолеат Pb и др.)

Механизм дегидратации в присутствии катализаторов кисло-го характера сводится к следующему. Кислород гидроксильной группы присоединяет протон с образованием иона оксония, который при диссоциации распадается на молекулу воды и ион карбония (I). Ион карбония (I) перегруппировывается в более устойчивый ион (II), стабилизированный сопряжением с π -электронной системой двойной связи



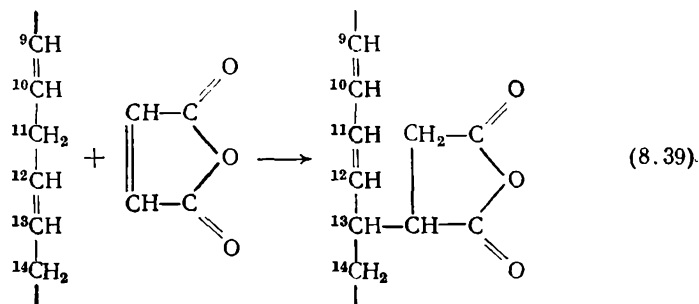
Затем ион карбония превращается в алкен с регенерацией про-тона:



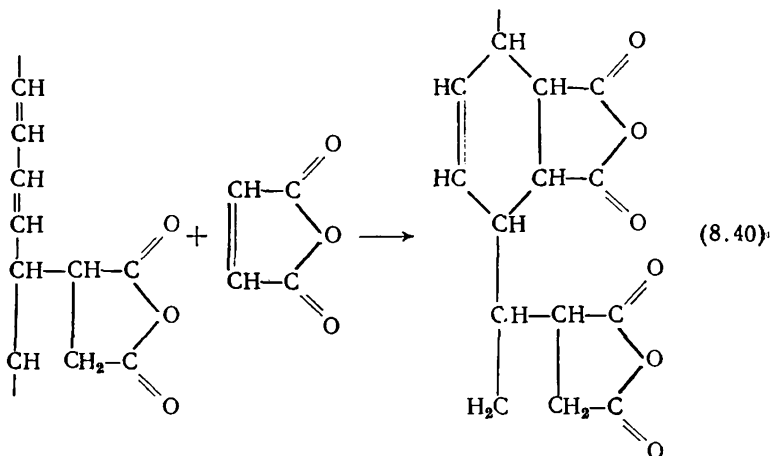
Преимущественное образование в результате дегидратации двойной связи в положения 11, 12, а не 12, 13 обусловлено боль-шей стабильностью карбониевого иона II по сравнению с ио-ном I.

Процесс дегидратации происходит при температурах поряд-ка 250—300 °С. В этих жестких температурных условиях про-цесс дегидратации может осложняться процессами окислитель-ной и термической полимеризации, а также частичной деструк-ции масла. Доля реакции полимеризации оказывается более значительной, если дегидратацию проводят в присутствии ката-лизаторов 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 минераль-ные кислоты (особенно серная) в дальнейшем могут вызывать коррозию металлической подложки под пленкой, поэтому не-смотря на высокую эффективность минеральных кислот как катализаторов процесса дегидратации, при получении низко-вязкого дегидратированного касторового масла применение кислых солей является предпочтительным.

гидрида, обычно сопровождается изомеризацией двойных связей



причем в этом случае происходит присоединение второй молекулы малеинового ангидрида по образовавшимся сопряженным двойным связям (реакция Дильса — Альдера):



Таким образом, к жирнокислотному остатку с изолированными двойными связями могут присоединяться две молекулы малеинового ангидрида.

8.1.4.3. Продукты переработки растительных масел и их использование в лакокрасочных материалах

Олифы

Олифами называют пленкообразующие на основе продуктов переработки растительных масел, преимущественно полимеризованных или окисленных. Для приготовления олиф могут использоваться масла с различной степенью окисления и поли-

меризации. Различают олифы натуральные и уплотненные. Натуральные олифы представляют собой слабоокисленные или слабополимеризованные масла с добавкой сиккатива. Для получения натуральных олиф полимеризацию или оксидацию масел ведут до небольшой степени завершения процесса (вязкость окислированных и полимеризованных масел, используемых для приготовления натуральных олиф, составляет всего лишь 25—30 с по ВЗ-4). Уплотненные олифы — растворы в органических растворителях (чаще всего в уайт-спирите) продуктов глубокой оксидации или полимеризации масел (с вязкостью в 30—40 раз большей, чем у используемых в натуральных олифах) также с добавлением сиккатива.

Основа процесса пленкообразования лакокрасочных материалов на основе олиф — окислительная полимеризация по двойным связям. Поэтому для получения высококачественных олиф целесообразно использовать высыхающие масла или их смеси с полувсыхающими. Допустимо вводить в состав таких олиф до 50% полувсыхающих масел.

Свойства лаковых пленок на основе олиф во многом зависят от вида переработки масла. Олифы на основе полимеризованных масел дают пленки с более высокой водо- и атмосферостойкостью, а на основе окислированных — с более высоким блеском и лучшей адгезией. Пленки на основе натуральных олиф отличаются более высоким качеством, чем пленки на основе уплотненных олиф.

Для получения олиф используют рафинированные обезвоженные масла. Технологический процесс получения натуральных олиф состоит из следующих основных операций:

- 1) переработка масла (оксидация или полимеризация) в присутствии части рецептурного количества сиккатива;
- 2) охлаждение масла и добавление в него остального количества сиккатива согласно рецептуре.

При производстве уплотненных олиф технологический процесс помимо упомянутых выше операций включает еще одну: растворение масла в растворителе (уайт-спирите), которая производится сразу же после окончания оксидации (или полимеризации) масла. Обычно в состав уплотненной олифы вводится до 50% растворителя.

При производстве олиф оксидацию масел ведут следующим образом. Вначале масло быстро нагревают до 100 °С, после чего начинают пропускать через него воздух. Реакция оксидации сильно экзотермична, поэтому в течение всего процесса тщательно следят за скоростью подачи воздуха и температурой: температура в ходе процесса должна постепенно повыситься до 150—160 °С (но не более). Контроль оксидации ведут по вязкости. Оксидацию обычно проводят в специальных аппаратах — оксидаторах, которые представляют собой вертикальные ци-

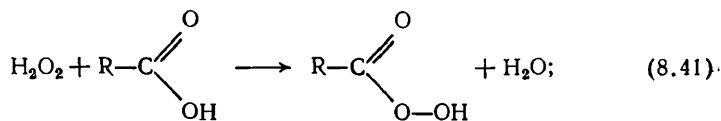
линдрические аппараты с отношением высоты к диаметру ≥ 4 . Воздух для барботирования подается в нижнюю часть оксидатора.

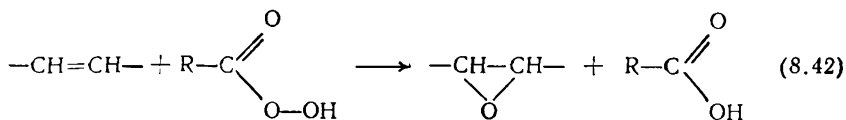
Если при производстве олиф первой операцией является полимеризация масла, то ее проводят следующим образом. Масло помещают в реактор с индукционным обогревом (или с обогревом парами ВОТ) и постепенно (при перемешивании) нагревают в присутствии сиккатива до 250—270 °С. Масло выдерживают при указанной температуре до достижения необходимой вязкости. Производство олиф может быть организовано по периодической и непрерывной схемам.

Давая оценку олифам как пленкообразующим, необходимо отметить следующее. Олифы — пленкообразующие, требующие исключительно большого расхода масла на их производство (натуральные олифы на 100% состоят из масел; в уплотненных олифах содержание масел в пленкообразующей части также составляет 100%). В то же время свойства лаковых пленок на основе олиф (даже натуральных) во многом уступают свойствам пленок на основе синтетических пленкообразующих, в частности алкидов. Лаковые пленки на основе олиф имеют гораздо меньшую твердость, более низкую водостойкость и меньший срок службы. Поэтому в настоящее время покрытия на основе олиф для ответственных целей не используются. По изложенным причинам производство олиф в последние годы сокращается. Резко уменьшается доля олиф в ассортименте лакокрасочной продукции. Это позволяет высвободить значительное количество масел, которые могут быть использованы с большим эффектом в производстве различных видов синтетических пленкообразующих.

Эпоксидированные масла

Одним из путей переработки растительных масел является их эпоксидирование по двойным связям жирнокислотных остатков. Эпоксидированию подвергаются в основном соевое, льняное и дегидратированное касторовое масла. Химические основы процесса эпоксидирования подробно рассмотрены в гл. 5. В качестве эпоксидирующего агента обычно используют надмуравьиную или надуксусную кислоты, получаемые *in situ* смешиванием пероксида водорода с органической кислотой. Процесс может катализироваться минеральными кислотами (H_2SO_4). Схему процесса можно представить следующим образом:





где R=H или CH₃.

Таким образом можно ввести в масла значительное число оксидных групп. Например, при эпоксидировании соевого масла надмуравьиной кислотой удается получить продукт с содержанием эпоксидного кислорода 6,5% ($\approx 3,5$ эпоксидных групп на молекулу триглицерида), причем его иодное число составляет всего лишь 1,5 г I₂/100 г. Эпоксидированные масла представляют собой прозрачные вязкие жидкости, которые применяются как компоненты лакокрасочных материалов на основе эпоксидных, эфироцеллюлозных, карбамидо- и меламиноформальдегидных олигомеров и поливинилхлорида. В этих композициях эпоксидированное масло в основном выполняет функции пластификатора, при этом оно одновременно может играть роль отвердителя (композиции с карбамидо- и меламиноформальдегидными олигомерами) или стабилизатора (в композициях с поливинилхлоридом). Технологический процесс производства эпоксидированных масел состоит из следующих основных операций:

- 1) эпоксидирование масла в виде толуольного раствора;
- 2) промывка эпоксидированного масла водой;
- 3) осушка масла и отгонка толуола.

Ниже приводится состав исходных компонентов (кг) на 1 т масла при эпоксидировании соевого масла надмуравьиной кислотой:

Масло соевое	970	Муравьиная кислота	202
Пероксид водорода	1290	Толуол	193

Технологическая схема процесса эпоксидирования масла этой кислотой представлена на рис. 8.3.

Согласно этой схеме процесс эпоксидирования проводят периодически, а промывку эпоксидированного масла, его осушку и отгонку толуола — непрерывным способом. Эпоксидирование проводят при 70 °С в двух попеременно работающих реакторах 13 и 14, снабженных рубашками для подачи пара и охлаждающей воды. В эти аппараты загружают соевое масло, необходимое количество толуола и перемешивают до образования гомогенного раствора. Затем содержимое нагревают до 70 °С, после чего постепенно (через дозировочные насосы 15—18) подают смесь муравьиной кислоты и пероксида водорода (образование смеси происходит в трубопроводах, ведущих в аппараты). Процесс экзотермичен, поэтому необходимо тщательно следить за температурой. В случае ее подъема выше 70 °С подают охлаждающую воду в рубашки аппаратов или (в экстренных случаях) непосредственно в аппараты. Контроль процесса эпоксидирования ведут по изменению концентрации пероксида водорода. Процесс считают законченным, когда концентрация пероксида не превышает 4%. Затем дают реакционной смеси отслоиться, водную фазу сливают в емкость 24, а масло (после охлаждения до 50 °С) —

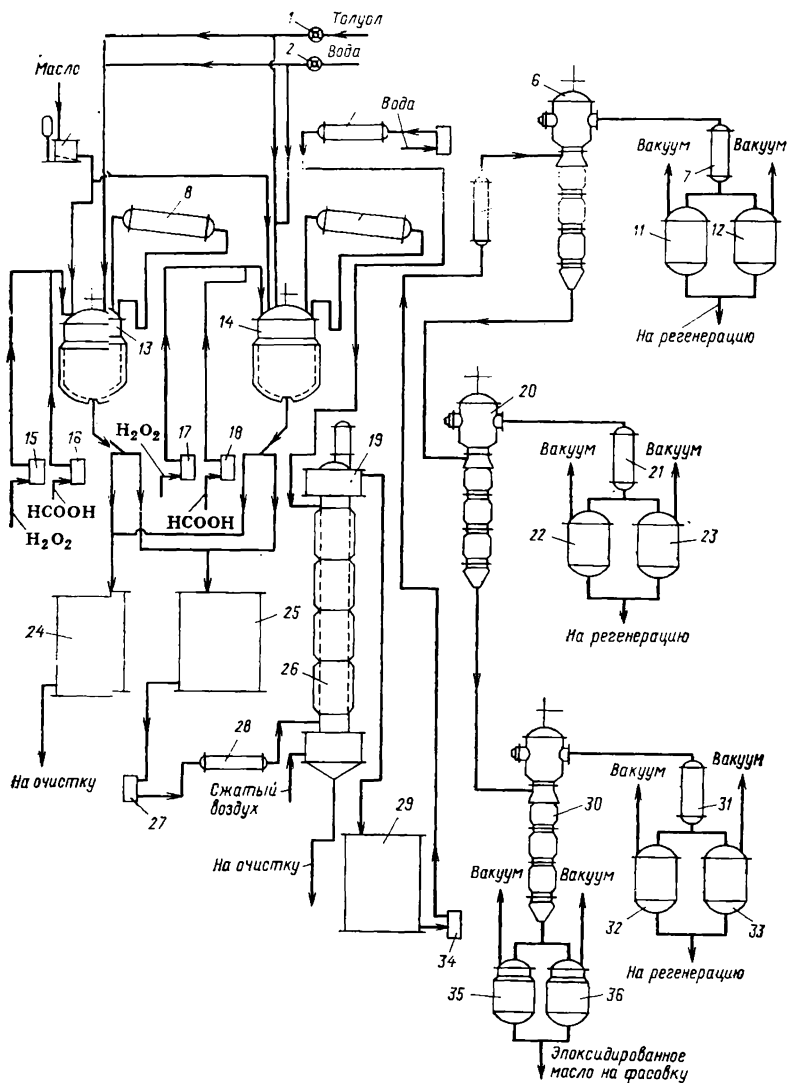


Рис. 8.3. Технологическая схема процесса эпоксирирования соевого масла надмуравьиной кислотой:

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

в емкость 25. Промывку масла осуществляют в пульсационной колонне с насадкой 26 при 50 °С противотоком. Масло на промывку из емкости 25 подается с помощью насоса 27 через подогреватель 28 в нижнюю часть колонны, а вода для промывки, также предварительно подогретая до 50 °С в подогревателе 4, — в ее верхнюю часть. Промытое масло через верхнюю отстойную зону колонны поступает в промежуточную емкость 29. Промывная вода выходит через нижнюю отстойную зону. Осушка эпоксидированного масла и отгонка от него толуола производится в трех расположенных последовательно тонкопленочных роторных испарителях 6, 20 и 30 при 140—160 °С под вакуумом, причем остаточное давление в этих аппаратах снижается (от первого аппарата к третьему) с 2,7 до 0,27 кПа. Отогранный воднотолуольный дистиллят собирается в приемниках 11, 12, 22, 23, 32 и 33. Эпоксидированное масло, выходящее из последнего роторного испарителя 30, направляется на фасовку.

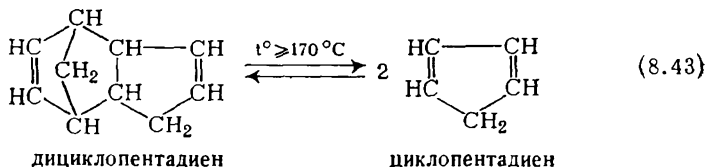
*Продукты модификации растительных масел
непредельными соединениями*

Лаковые пленки на основе растительных масел обладают невысокой твердостью и низкой химической стойкостью. Для улучшения этих характеристик пленок проводят модификацию масел различными непредельными соединениями.

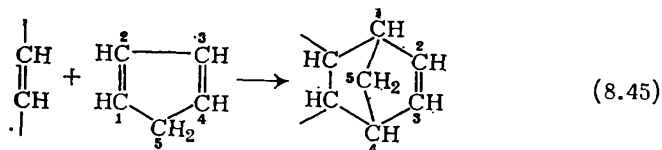
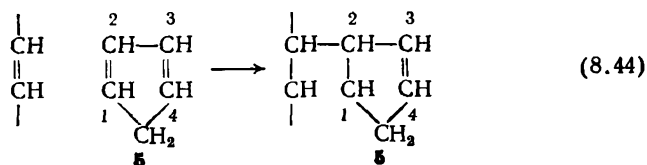
Наиболее часто для этой цели используют мономеры винилового ряда (стирол, винилтолуол, акрилаты), а также 1,3-диены, преимущественно цикло- и дициклопентадиен. В состав модифицированных продуктов может входить до 50% (масс.) мономера-модификатора. Масла реагируют с мономерами винилового ряда по той же схеме, что и алкидные олигомеры.

Химические и технологические основы этого процесса были подробно рассмотрены в гл. 2. Здесь лишь отметим, что модификация растительных масел мономерами винилового ряда приводит к значительному улучшению показателей лаковых пленок (по сравнению с олифами). Они гораздо быстрее высыхают, имеют более светлую окраску; для покрытий характерны хорошая водостойкость и высокие диэлектрические показатели. Эти продукты модификации используются для приготовления полиграфических, строительных красок и для других целей.

Модификацию масел дициклопентадиеном проводят при атмосферном или повышенном давлении в присутствии ионных катализаторов (комплексы BF_3) при температуре порядка 170 °С. В этих температурных условиях дициклопентадиен находится преимущественно в мономерной форме (циклопентадиен):



Предполагают, что циклопентадиен взаимодействует с маслами, образуя аддукты 1,2- и 1,4-присоединения:

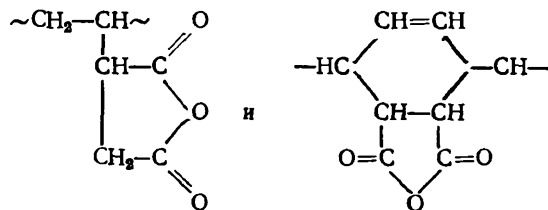


Продукты взаимодействия масел с циклопентадиеном, так же как и с мономерами винилового ряда, образуют пленки с высокой твердостью и повышенной скоростью высыхания. Так, например, пленки на основе продуктов взаимодействия высыхающих и полувсыхающих масел с циклопентадиеном высыхают так же, как пленки на основе тунгового масла.

Водоразбавляемые лакокрасочные материалы на основе маленизированных масел

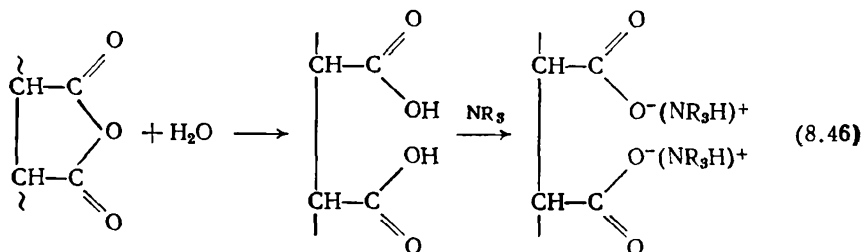
Для получения водоразбавляемых лакокрасочных материалов на основе растительных масел используют реакцию их маленизации [см. реакции (8.36) — (8.40)], в результате которой к жирнокислотному остатку с изолированными двойными связями могут присоединяться две молекулы малеинового ангидрида, а к молекуле триглицерида — до шести молекул.

При маленизации образуются аддукты с ангидридными группами структуры:



Гидролиз этих аддуктов с последующим переводом образовавшихся карбоксильных групп в форму аммонийных солей

аммиаком или третичными аминами:



приводит к получению водоразбавляемых растительных масел. Эти масла применяют в сочетании с водоразбавляемыми синтетическими олигомерами других типов (карбамидо-, меламино- и фенолоформальдегидными) для получения материалов горячего отверждения (резидрол), используемых в автомобильной промышленности.

Отверждение таких материалов происходит при 180 °С за счет окислительной полимеризации малеинизированных масел по оставшимся двойным связям, а также за счет взаимодействия карбоксильных групп малеинизированного масла с метилольными группами соолигомера. Для малеинизации обычно используют дегидратированное касторовое, льняное и тунговое масла, чаще всего в виде их смесей. Обычно перед малеинизацией масла (кроме тунгового) подвергают предварительной полимеризации (форполимеризации).

Рассмотрим в качестве примера технологический процесс производства малеинизированного масла, получаемого с использованием смеси трех масел (дегидратированного касторового, льняного и тунгового), схема которого приведена на рис. 8.4. Процесс состоит из следующих основных операций:

- 1) получение форполимера дегидратированного касторового и льняного масел;
- 2) получение аддукта из смеси форполимера и тунгового масла с малеиновым ангидридом;
- 3) гидролиз аддукта и его нейтрализация триэтиламино.

Форполимеризацию дегидратированного касторового и льняного масел проводят в реакторе 12, снабженном электроиндукционным обогревом при 270—290 °С, осуществляя контроль процесса по вязкости (процесс заканчивают, когда вязкость 90%-ного раствора форполимера в ксилоле составляет 150—200 с по ВЗ-4). По окончании этой стадии процесса форконденсат сливают в промежуточную емкость 17, откуда он подается (в подогретом виде) на фильтрацию в патронный фильтр 20. Далее очищенный форполимер через промежуточную емкость 18 поступает в реактор 14, снабженный электроиндукционным обогревом, в котором проводят малеинизацию. В этот же реактор, помимо форполимера, загружают тунговое масло, малеиновый ангидрид и нагревают смесь при перемешивании до 160 °С, после чего обогрев выключают. За счет экзотермического эффекта температура реакционной массы

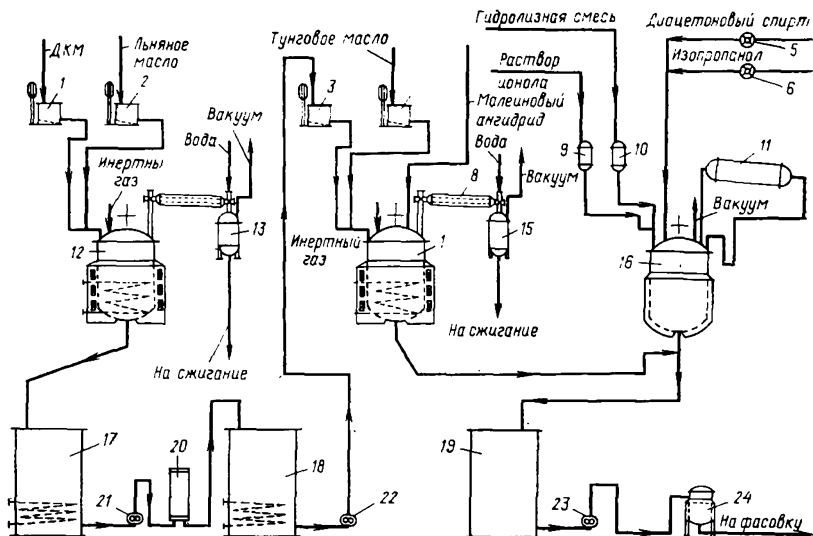


Рис. 8.4. Технологическая схема процесса получения малеинизированного масла:

1—4 — весовые мерники; 5, 6 — жидкостные счетчики; 7, 8 — сублимационные трубы; 9, 10 — объемные мерники; 11 — конденсатор; 12, 14, 16 — реакторы; 13, 15 — мокрые уловители погонов; 17—19 — емкости; 20 — патронный фильтр; 21—23 — шестеренчатые насосы; 24 — тарельчатый фильтр

повышается до 210 °С. За ходом процесса следят по изменению содержания свободного малеинового ангидрида в системе.

По окончании малеинизации продукт реакции (с помощью вакуума) передают в реактор 16 для гидролиза и нейтрализации. После охлаждения продукта до 95—100 °С проводят его обработку гидролизной смесью (деминерализованная вода, триэтиламин и диацетоновый спирт) при 80 °С. После окончания гидролиза в смеситель загружают 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (для стабилизации водно-спиртового раствора малеинизированного масла) и растворитель (изопропанол и диацетоновый спирт) до получения продукта с содержанием сухого вещества 65%. Затем раствор очищают фильтрованием.

Масляные лаки

Масляные лаки представляют собой растворы в органических растворителях смеси масел (или продуктов их переработки) с пленкообразующими других видов. В зависимости от вида пленкообразующего, добавленного к маслу, различают масляные лаки:

- 1) со смолами растительного происхождения или продуктами их переработки;
- 2) с ископаемыми смолами;
- 3) с битумами (масляно-битумные лаки);
- 4) с синтетическими олигомерами.

Из масляных лаков, относящихся к первой группе, наибольшее распространение получили масляные лаки с эфирами канифоли, и в первую очередь, ее глицериновыми и пентаэритритовыми эфирами. Используют также канифольно-малеиновые аддукты, модифицированные пентаэритритом или глицерином. Покрытия на основе таких лаков отличаются повышенной твердостью, глянецом и атмосферостойкостью. Из ископаемых смол для приготовления масляных лаков чаще всего используют копалы и янтарь. Масляные лаки с этими смолами также обладают повышенными твердостью и атмосферостойкостью. Битумы придают пленкам на основе масляных лаков высокие водо- и кислотостойкость.

Из синтетических олигомеров конденсационного типа, совмещающихся с маслами, в масляных лаках чаще всего используют фенольно-канифольные аддукты (искусственные копалы). Синтетические пленкообразующие полимеризационного типа, а также эфиры целлюлозы не применяются для производства масляных лаков из-за несовместимости с маслами.

Все перечисленные виды пленкообразующих, применяемых в масляных лаках, подробно рассмотрены в соответствующих главах книги.

Для производства масляных лаков используют непрепарированные и полимеризованные масла. В зависимости от содержания масла в основе различают жирные, средние и тощие масляные лаки. Содержание масла в жирных лаках составляет 75, средних — 55 и тощих — 30% (от пленкообразующей основы). Изменяя соотношение компонентов в лаковой основе, можно варьировать свойства лаковых покрытий в желаемом направлении.

Формирование покрытий на основе масляных лаков происходит как за счет физических процессов (улетучивание растворителя), так и за счет окислительной полимеризации по двойным связям триглицеридов растительных масел. Относительная доля этих процессов зависит от степени жирности лаков. С наибольшей скоростью высыхают тощие лаки (доля физических процессов выше), однако они образуют более хрупкие пленки, размягчающиеся при нагревании.

Масляные лаки готовят двумя способами. Первый способ — холодное смешение растворов в органических растворителях (уййт-спирит, сольвент-нафта, скипидар) масла и второго компонента. По второму способу совмещение масла с другими пленкообразующими проводят при 270—290 °С в течение нескольких часов до получения однородной массы с заданной вязкостью, после чего полученную смесь растворяют в растворителе.

К масляным лакам обычно добавляют сиккатив (для ускорения пленкообразования). Второй способ («горячее смешение») является предпочтительным, поскольку он обеспечивает (при

прочих равных условиях) лучшие характеристики пленок и вследствие этого он находит большее распространение. Способ холодного смешения обычно применяется лишь для приготовления масляных лаков неотвественного назначения.

Производство масляных лаков сокращается в связи с тем, что они постепенно вытесняются алкидными олигомерами, содержащими значительно меньше масла (на 15—20%) и образующими покрытия с более высокими эксплуатационными характеристиками.

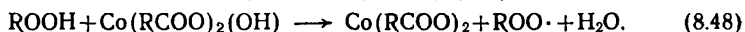
8.1.5. Сиккативы

Ускорители процесса окислительной полимеризации — сиккативы — представляют собой растворимые в маслах соли некоторых тяжелых металлов и одноосновных органических кислот общей формулы $(RCOO)_xMe$, где Me — металл (Co , Mn , Pb , Ca , Zn , Fe , V и др.); R — алифатический или алициклический радикал; x — валентность металла. Наибольшее распространение в качестве сиккативов получили соли нафтенных кислот (нафтенаты), смоляных кислот канифоли (резинаты), жирных кислот льняного масла (линолеаты), а также предельных высших жирных кислот ($C \geq 8$), в том числе α -разветвленных (ВИКК).

Основной частью сиккатива, обуславливающей его каталитическое действие, является ион металла. Анион соли способствует растворению сиккатива в масле.

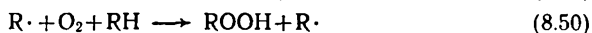
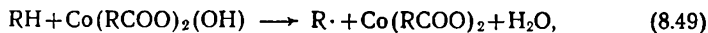
По механизму действия сиккативы можно разделить на две группы: первичные (истинные) сиккативы и вспомогательные (промоторы). К первичным сиккативам относятся соли металлов переменной валентности (Co , Mn , Pb , Fe , V), в которых состояние высшей валентности менее устойчиво, чем низшей.

Рассмотрим подробнее механизм действия первичных сиккативов на примере соли двухвалентного кобальта $Co(RCOO)_2$. В процессе окислительной полимеризации присутствие такого сиккатива приводит к образованию окислительно-восстановительной системы гидропероксид — Me , обуславливающей протекание реакций, приводящих к значительному ускорению распада гидропероксидов:



Помимо ускоряющего действия на разложение гидропероксидов сиккативы этой группы могут также ускорять и процесс их образования. Возможный механизм такого действия заключается в непосредственном взаимодействии ионов металла (в состоянии высшей валентности) с α -метиленовой группой жирнокис-

лотного остатка с образованием алкильного радикала, из которых затем может образоваться гидропероксид:



Следует отметить, что каталитическая активность ионов различных металлов по отношению к реакциям (8.47) — (8.50) избирательна. Так, ионы кобальта являются более эффективными катализаторами реакций образования гидропероксида [реакции (8.49) и (8.50)], а ионы марганца более эффективно способствуют распаду гидропероксида [реакции (8.47) и (8.48)].

Избирательная каталитическая активность ионов различных металлов положена в основу составления наиболее эффективных смешанных (например, кобальто-марганцевых) сиккативов.

Сиккативы, относящиеся к первой группе, вводят в систему в очень небольшом количестве [0,005—0,02% (масс.) Me в расчете на масло].

Вспомогательные сиккативы (промоторы) — соли металлов постоянной валентности (Ca, Ba, Zn) — самостоятельного каталитического действия не проявляют, однако повышают эффективность сиккативов первой группы. Механизм их действия пока точно не выяснен. Предполагают, что они обуславливают сохранение первичных сиккативов в активной (легкоподвижной форме), исключая возможность обменных реакций этих сиккативов с карбоксильными группами пленкообразующего (например, алкида) из-за большей способности металлов второй группы к солеобразованию. Поэтому промоторы обычно вводят в систему в значительно больших количествах (до 0,6%), чем первичные сиккативы.

Изложенное выше объясняет высокую активность применяемых в промышленности сиккативов сложного состава, в которые одновременно входят не только ионы металлов первичных сиккативов, но и промоторов. Примерами таких сочетаний, находящихся широкое применение, являются: Co—Mn—Zn; Pb—Mn—Zn; Pb—Mn—Ca.

Следует также иметь в виду, что различные металлы дают наилучшие результаты при разных температурах отверждения покрытий. Например, ниже 20 °С кобальт более эффективен, чем марганец, а при 25—65 °С более пригоден марганец.

Сиккативы влияют не только на скорость высыхания покрытий, но и на многие свойства лакокрасочных композиций: повышают их вязкость, ускоряют образование плотных осадков пигмента при хранении красок. Они могут ухудшать цвет покрытия, а также вызывать сморщивание пленок. Кроме того, что имеет особенно важное значение, сиккативы ускоряют и процесс старения покрытий, который по существу является дальнейшим развитием процесса окисления. Вследствие изложенного количе-

ственный учет влияния сиккатива на перечисленные выше характеристики пленки учесть трудно. Поэтому оптимальное количество сиккатива, вводимого в лакокрасочный материал, обычно подбирается экспериментально.

Технология получения сиккативов. Сиккативы получают различными способами. В зависимости от способа получения различают сиккативы плавленые и осажденные.

Плавленые сиккативы получают сплавлением оксидов металла с соответствующими органическими кислотами (нафтен-вые кислоты, кислоты канифоли, высшие жирные предельные кислоты, жирные кислоты льняного масла) или с растительным маслом (льняным).

Для получения свинцовых сиккативов используют глет (PbO) или сурик (Pb_3O_4), для марганцевых сиккативов — пиролюзит (MnO_2), кальциевых — негашеную известь (CaO).

Взаимодействие оксидов с кислотами проводят при температуре до 200—240 °С. Взаимодействие идет по схеме, представленной ниже на примере оксида двухвалентного металла:



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

Плавленые сиккативы получают следующим образом. К кислотам (или маслу), нагретым до указанной выше температуры, постепенно, порциями (во избежание сильного вспенивания) вводят оксиды металлов в виде паст в обезвоженном льняном масле (введение оксидов в виде паст предупреждает их агрегирование). Процесс ведут до получения гомогенной реакционной массы. Полученные сиккативы растворяют в уайт-спирите.

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



где X — анион кислоты.

Этим способом получают преимущественно нафтенаты и сиккативы высших жирных предельных кислот (например, СЖК). Для получения свинцовых сиккативов обычно используют ацетат и нитрат свинца; кобальтовых — ацетат кобальта; марганцевых — сульфат и хлорид марганца; цинковых — сульфат цинка.

Обменную реакцию проводят с использованием водных растворов мыла и соли сиккативного металла (10—20%-ной кон-

центрации) при комнатной температуре. Образующийся сиккатив выпадает в осадок; его промывают водой и сушат.

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

Осажденные сиккативы по своему качеству намного превосходят плавленные. Они чище, светлее, поскольку последние загрязнены продуктами термической деструкции. Содержание металла в осажденных сиккативах близко к рассчитанному, в то время как в плавленных оно намного ниже.

8.2. ПРИРОДНЫЕ СМОЛЫ

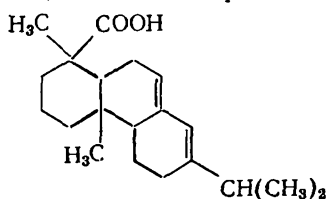
В течение многих веков производство лакокрасочных материалов базировалось исключительно на применении природных смол и растительных масел. Однако в настоящее время роль природных смол в лакокрасочной промышленности крайне ограничена, что обусловлено в первую очередь появлением исключительного многообразия синтетических пленкообразующих веществ, намного превосходящих по комплексу своих свойств природные смолы, а также ограниченностью сырьевой базы природных смол. Сейчас из природных смол в заметных масштабах используется только канифоль, да и то в основном как исходное сырье при получении отдельных видов синтетических олигомеров и только отчасти — в виде ее эфиров, низкомолекулярных аддуктов и некоторых других продуктов переработки. Другие смолы, в том числе шеллак, копалы, даммара, сандарак, почти полностью утратили свое значение, особенно в отечественной лакокрасочной промышленности, не располагающей этими видами природных смол. Такая ценная природная смола как янтарь употребляется почти исключительно для изготовления ювелирных и художественных изделий. Необходимость использования ее в качестве пленкообразующего отпала за исключением тех случаев, когда нужно использовать отходы (крошку) янтаря.

В связи с изложенным в данном разделе основное внимание уделяется канифоли и продуктам ее переработки. Остальные природные смолы рассмотрены в самых общих чертах.

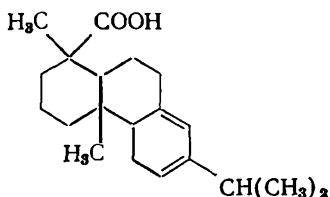
8.2.1. Канифоль и продукты ее переработки

Канифоль — смола растительного происхождения. Она содержится в значительных количествах в живице — соке хвойных деревьев.

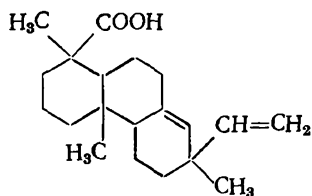
По своему химическому составу канифоль представляет собой смесь изомеров циклической одноосновной кислоты общей формулы $C_{19}H_{29}COOH$, главным образом абиетиновой:



левопимаровой:



и декстропимаровой:



По внешнему виду канифоль — твердая хрупкая стеклообразная масса от светло-желтого до коричневого цвета с температурой размягчения от 50 до 70 °С. Она хорошо растворяется в большинстве органических растворителей и совмещается с растительными маслами.

Существуют различные промышленные способы получения канифоли. По первому из них канифоль получают непосредственно из живицы, вытекающей из специально сделанных надрезов живых хвойных деревьев. В живице содержится около 30% канифоли, остальную ее часть составляет скипидар. Процесс получения канифоли из живицы сводится к отгонке от нее скипидара. Остаточный продукт представляет собой канифоль, которую в соответствии со способом получения (подсочка хвойных деревьев) называют *подсочной канифолью*.

По другому способу исходным сырьем для получения канифоли являются осмолившиеся пни старых хвойных деревьев. Для извлечения канифоли их щепу экстрагируют органическим растворителем, после чего полученный экстракт отфильтровывают и отгоняют от него легколетучие (растворитель, скипидар),

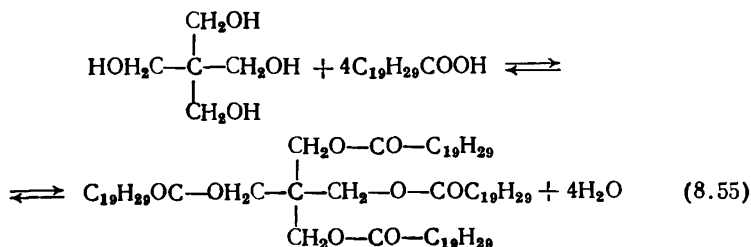
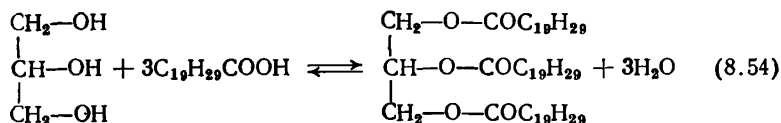
а в остатке остается канифоль. По качеству канифоль, полученная методом экстракции (*экстракционная канифоль*), хуже подсочной.

Канифоль может быть получена и из таллового масла. Последнее является отходом целлюлозно-бумажной промышленности и содержит до 50% канифоли, которую выделяют обычно вакуум-разгонкой или отгонкой с водяным паром.

Кроме того, канифоль в виде ее натриевых солей ($C_{19}H_{29}COONa$) может быть получена обработкой водным раствором гидроксида натрия отходов лесоперерабатывающей промышленности (щепа, стружки, опилки); при этом образующиеся соли кислот канифоли переходят в водный раствор, который в основном используется для получения осажденных резинатов.

Из-за относительно высокой хрупкости, низкой температуры размягчения и очень высокого кислотного числа (150—170 мг КОН/г) канифоль практически не используется как самостоятельное пленкообразующее вещество. Канифоль находит применение в качестве модификатора синтетических олигомеров (алкидных, фенолоформальдегидных), а также для получения таких ее продуктов переработки, как эфиры канифоли, канифольно-малеиновые аддукты и резинаты, которые используются как добавки к самым разнообразным лакокрасочным материалам.

Эфиры канифоли. Этерификация канифоли многоатомными спиртами — глицерином и пентаэритритом — проводится с целью получения продуктов, имеющих более высокую температуру размягчения и гораздо более низкое кислотное число, чем исходная канифоль. Процесс взаимодействия канифоли с многоатомными спиртами можно представить следующим образом:

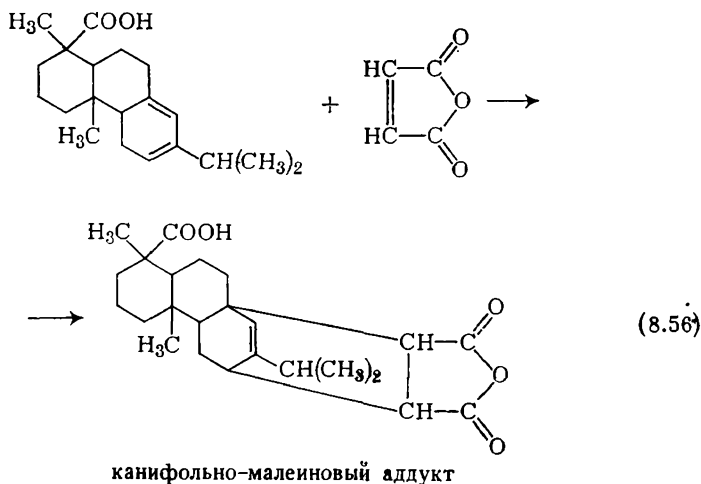


Этот процесс подчиняется обычным закономерностям реакции этерификации (см. гл. 2). Обычно синтез эфиров канифоли проводят в расплаве при температуре до 260 °С в токе диоксида углерода. Контроль процесса осуществляется по кислотному чис-

лу. Процесс считают законченным, когда кислотное число реакционной массы при синтезе глицериновых и пентаэритритовых эфиров снижается соответственно до 10—15 и 20 мг КОН/г. Температура размягчения глицеринового эфира 70—77, пентаэритритового — 95—100 °С.

Эфиры канифоли хорошо растворяются в уайт-спирите, ароматических углеводородах, совмещаются с маслами и некоторыми другими пленкообразующими. Они используются для приготовления масляных лаков, которым придают повышенные твердость, глянец и атмосферостойкость. Кроме того, эфиры канифоли используются как добавки к нитролакам, покрытиям, на основе которых они сообщают повышенную адгезию, глянец и твердость.

Канифольно-малеиновые аддукты — продукты взаимодействия кислот канифоли с малеиновым ангидридом, протекающего по принципу 1,4-присоединения (реакция Дильса — Альдера):



Малеиновый ангидрид, имеющий две полярные карбонильные группы по соседству с двойной связью, является высокоактивным диенофилом, поэтому образование канифольно-малеиновых аддуктов происходит относительно легко. Процесс, сопровождающийся выделением значительных количеств тепла, начинается при 95 и заканчивается при 150 °С.

Канифольно-малеиновый аддукт представленной выше структуры — трикарбоновая кислота. Его кислотное число составляет 397—405 мг КОН/г. Поэтому в качестве пленкообразующего используют в основном продукты этерификации канифольно-малеиновых аддуктов многоатомными спиртами — глицерином и пентаэритритом, имеющие низкие кислотные числа (соответственно 7—13 и 25 мг КОН/г.) Кроме того, в сравнении с эфирами

канифоли они имеют более высокую температуру размягчения (125—135 °С), лучше растворяются в полярных растворителях, например в ацетатах, и более светостойки (из-за уменьшения числа двойных связей).

Синтез этерифицированного пентаэритритом канифольно-малеинового аддукта осуществляют в две стадии. Вначале канифольно-малеиновый аддукт и затем подвергают его этерификации пентаэритритом. На первой стадии к расплавленной канифоли постепенно порциями (во избежание слишком бурного течения процесса) добавляют малеиновый ангидрид, следя за тем, чтобы температура в ходе процесса постепенно повышалась от 95 до 150 °С. К полученному аддукту добавляют пентаэритрит и проводят в токе CO₂ этерификацию аддукта в течение 3—4 ч при постепенном повышении температуры до 280 °С.

Несколько по-иному проводят технологический процесс получения канифольно-малеинового аддукта, этерифицированного глицерином: вначале малеиновый ангидрид обрабатывают глицерином, в результате чего образуются соответствующие глицериновые эфиры, и затем эти эфиры подвергают взаимодействию с канифолью.

Этерифицированные канифольно-малеиновые аддукты, так же как и эфиры канифоли, используют как добавки к различным пленкообразующим. Так, их вводят в алкидные олигомеры, масляные и нитролаки для повышения твердости и глянца покрытий.

Резинаты — соли кислот канифоли. Наибольшее применение в лакокрасочной промышленности резинаты находят в качестве сиккативов. Кроме того, резинат кальция часто вводят в пленкообразующие на основе растительных масел с целью повышения их твердости. Для этой же цели используется и смешанный резинат кальция и цинка, который отличается от резината кальция повышенной влагостойкостью.

8.2.2. Другие природные смолы

Копалы представляют собой ископаемые смолы растительного происхождения — от желтого до темно-коричневого цвета. Это твердые продукты с температурой плавления от 110 до 380 °С. В зависимости от происхождения различают несколько видов копалов, отличающихся по своим свойствам (табл. 8.2).

Все копалы, кроме самых низкоплавких, не растворяются в этаноле. Совместимость с маслом и растворимость в углеводородных растворителях достигается лишь после термообработки копалов при 280—400 °С, которая сопровождается отгонкой 10—30% (масс.) летучих продуктов разложения.

Таблица 8.2

Наименование	Место добычи	Температура плавления (размягчения), °С	Кислотное число, мг КОН/г	Число омыления, мг КОН/г	Иодное число, г I ₂ /100 г
Манила	Индия	110—180(85—125)	110—143	158—190	104—130
Каури	Новая Зеландия	115—185(110—130)	57—81	67—124	58—177
Конго	Африка	150—200	92—115	119—150	111—137
Занзибар	»	От 180 до 300	35—95	60—100	—
—	Армения	80	2	59	26
—	Азербайджан	220	31	97	45
—	Дальний Восток	250	74	139	82

Копалы с высокими кислотными числами иногда этерифицируют глицерином. Глицериновые эфиры копалов имеют кислотное число 8—12 мг КОН/г и растворяются в большинстве органических растворителей, кроме этанола. В маслах они растворяются при более низких температурах, чем копалы.

Копалы и их эфиры применяют в сочетании с высыхающими растительными маслами для изготовления масляных лаков различной жирности. Лаки образуют атмосферостойкие покрытия высокого качества.

Янтарь — ископаемая смола от желтого до темно-коричневого цвета, добываемая в наибольших количествах в СССР (Калининградская область). Основной составной частью янтаря (до 70%) являются полиэфиры янтарной кислоты. По твердости и температуре плавления янтарь превосходит лучшие сорта копалов.

Ниже приводятся технические характеристики янтаря:

Температура плавления, °С	280—380	Число омыления, мг КОН/г	85—145
Кислотное число, мг КОН/г	15—35	Иодное число, г I ₂ /100 г	50—75

Янтарь растворяется в ароматических и терпеновых углеводородах.

В качестве пленкообразующего обычно используют отходы художественных промыслов: янтарную стружку, обрезки, пыль. Отходы прессуют и подвергают, как и в случае использования копалов, термообработке с отгонкой 20—30% (масс.) продуктов разложения. Термообработка проводится с целью достижения совместимости янтаря с растительными маслами. Термообработанный («плавленый») янтарь имеет более низкую температуру плавления, но более темный цвет, чем ископаемый янтарь.

Янтарь в основном применяют для получения масляных лаков, образующих твердые, блестящие покрытия, атмосферо- и химически стойкие.

Шеллак — продукт, получаемый очисткой смолистых выделений мелкого насекомого (лакового червеца), паразитирующего на некоторых видах деревьев, преимущественно в Индии и Таиланде. Это твердая смола, выпускаемая чаще всего в виде тонких непрозрачных чешуек от лимонного до темно-коричневого цвета. Молекулярная масса шеллака от 965 до 1100. В состав шеллака входит ряд насыщенных гидроксикислот, в том числе шеллоновой $C_{13}H_{16}(OH)_2(COOH)_2$ и алейритиновой $CH_3(CH_2)_2-CH(OH)-(CH_2)_7-CH(OH)-COOH$, и ненасыщенных кислот.

Характеристика шеллака приведена ниже:

Температура, °С		Число омыления,	220—230
плавления	110—115	мг КОН/г	
размягчения	77—85	Иодное число,	8—12
Кислотное число, мг	55—75	I ₂ /100 г	
КОН/г			

При температуре ниже 200 °С шеллак термопластичен; при нагревании до 50—60 °С он становится гибким, а в расплавленном состоянии обладает высокой текучестью. При температурах выше 200 °С шеллак превращается в неплавкую, нерастворимую массу за счет прохождения дальнейшей поликонденсации.

Шеллак обладает высокой твердостью, износостойкостью, хорошими адгезионными и электроизоляционными свойствами, стоек к действию ультрафиолетового облучения. Он хорошо растворяется в спирте. На его основе готовят спиртовые лаки (30—40%-ные) и политуры (12—20%-ные), которые используются для отделки дерева. На основе шеллака готовят и электроизоляционные лаки.

Шеллачные покрытия недостаточно водостойки и белеют при длительном воздействии воды. Водостойкость шеллачных покрытий может быть повышена модифицированием шеллака меламино- и фенолоформальдегидными олигомерами, а также бутилтитанатом.

8.3. БИТУМЫ

Битумами называют твердые смолообразные вещества черного цвета, представляющие собой сложные смеси углеводов и продуктов их полимеризации и окисления. По своей природе битумы термопластичны и не подвергаются химическим превращениям при пленкообразовании. Битумы бывают природными и искусственными. В природе битумы в наиболее чистом виде находятся в асфальтах. Кроме того, природные битумы в значительных количествах содержатся в асфальтовых породах.

Искусственные битумы получают при переработке нефти и некоторых других природных продуктов (например, сланцевого масла, каменного и бурого угля, торфа, древесины).

Основными химическими элементами, входящими в состав битумов, являются углерод (75—85%) и водород (8—11,5%). Кроме того, в состав битумов в небольшом количестве входят кислород, сера и азот.

Состав битумов принято оценивать по их фракционному составу. В настоящее время в битумах различают следующие фракции.

Петролены — маслянистые вещества, способные улетучиваться из битумов при температуре до 180 °С.

Мальтены — жидкие маслянистые вещества, растворимые в бензине, сероуглероде, четыреххлористом углероде и петролейном эфире, которые не улетучиваются из битумов при температуре до 180 °С. Петролены и мальтены — углеводороды сравнительно невысокой молекулярной массы.

Масла минеральные — жидкие (парафиновые и нефтяные) углеводороды со средней молекулярной массой 350—500.

Смолы — твердые углеводородные компоненты битумов с молекулярной массой 600—1000, растворимые на холоду в петролейном эфире, бензоле, четыреххлористом углероде и сероуглероде.

Асфальтены — твердые компоненты битумов с еще более высокой молекулярной массой, чем смолы (1200—200 000). Асфальтены растворяются на холоду в бензоле, четыреххлористом углероде и сероуглероде, но в отличие от углеводородов (петроленов и мальтенов), минеральных масел и смол, они не растворяются в бензине и петролейном эфире.

Карбены — компоненты битумов, растворимые в сероуглероде, но не растворимые в других органических растворителях.

Карбоиды — компоненты битумов, не способные растворяться в органических растворителях, в том числе и в сероуглероде.

Асфальтогеновые кислоты и ангидриды — смолистые продукты окисления отдельных компонентов битумов, в частности нафтеннов. Они хорошо растворяются в спирте, но не растворяются в бензине.

Различные составные части битумов по-разному влияют на их свойства. Так, асфальтены придают битумам твердость, повышают их температуру размягчения, и в то же время снижают эластичность. Минеральные масла улучшают растворимость битумов, но ухудшают высыхание, снижают твердость и температуру их размягчения. Петролены и мальтены снижают твердость и температуру размягчения битумов в еще большей степени, чем минеральные масла. Карбены и карбоиды ухудшают растворимость битумов в органических растворителях. Асфальтогено-

вые кислоты и их ангидриды придают битумам адгезионные свойства.

Природные битумы образовались главным образом из нефти за счет длительных химических процессов, происходящих в природе. Механизм этого процесса нельзя считать в достаточной мере выясненным. Предполагают, что вначале происходила дегидрогенизация углеводородов, а образующиеся непредельные соединения полимеризовались. Эти смолы в свою очередь за счет окислительной полимеризации или присоединения серы переходили в еще более высокомолекулярные вещества — асфальтены (подтверждением этого является способность смол при нагревании до 260—300 °С переходить в асфальтены). Карбены и карбоиды, по всей видимости, можно рассматривать как продукты дальнейшего уплотнения асфальтенов, а асфальтогеновые кислоты и их ангидриды — как продукты окислительной деструкции различных битумных компонентов.

Для получения природных битумов из соответствующих природных пород (асфальтов и др.) компоненты битумов извлекают горячей водой в виде эмульсии. Затем из этой эмульсии выделяют битумы либо ее разрушением электролитами (высаливанием), либо экстрагированием соответствующими органическими растворителями.

Состав природных битумов и их свойства могут заметно колебаться в зависимости от места их добычи и способа выделения из природных пород. Однако в основном в состав их входят асфальтены, минеральные масла и смолы. Данные о составе и свойствах некоторых природных битумов приведены в табл. 8.3.

Искусственные битумы. Известны различные виды искусственных битумов. Основными среди них являются нефтяные, сланцевые битумы и пеки, причем наиболее широко используются нефтяные битумы.

По технологии получения искусственные нефтяные битумы подразделяются на следующие группы:

Таблица 8.3

Показатель	Асфальт Печорский	Асфальт Садкинский	Асфальт Гильсонит
Содержание, % (масс.):			
минеральные масла	25—30,5	15—23,5	17—23
смолы	17—20	13—29,5	45—45
асфальтены	45—57,5	48—68	32—35
карбены и карбоиды	2,5	2—19	—
Плотность, кг/м ³	1070—1080	1050—1150	1050—1100
Температура размягчения, °С	110—130	149—210	119—130
Кислотное число, мг КОН/г	—	2—15	0,5—2,0
Зольность, % (масс.)	0,2—5,0	0,5	0,1

Таблица 8.4

Показатель	Уральская нефть	Краснодарская нефть	Ухтинская нефть	Грозненская нефть
Содержание, % (масс.):				
минеральные масла	46,1	46,0	43,0	46,5
смолы	38,8	17,0	28,0	15,0
асфальтены	15,6	39,0	32,0	41,0
карбены и карбоиды	0,5	0,6	—	0,8
Температура размягчения, °С	33	110—135	110—135	110—135

остаточные битумы — остатки после прямой перегонки нефти (мазуты, гудроны);

крекинговые битумы, образующиеся при крекинге нефти;

экстракционные битумы, получаемые при селективной экстракции нефтяных продуктов;

окисленные битумы — продукты окисления остаточных битумов продувкой кислородом воздуха, паровоздушной смесью или др.

Среди нефтяных искусственных битумов наибольший интерес представляют нефтяные окисленные битумы, так как они обладают повышенной температурой размягчения, повышенной адгезией и лучшей совместимостью с другими пленкообразующими веществами.

Данные о составе некоторых нефтяных искусственных битумов и их температуре размягчения приведены в табл. 8.4.

Из сравнения данных табл. 8.3 и 8.4 видно, что искусственные нефтяные битумы по своему составу существенно не отличаются от природных.

Применение битумов. Битумы используют в лакокрасочных материалах как самостоятельные пленкообразующие, а также в сочетании с растительными маслами, природными смолами и синтетическими пленкообразующими.

Лакокрасочные материалы на основе одних битумов обладают исключительно высокой водостойкостью и широко используются для окраски подводных и подземных сооружений, а также подводных частей речных и морских судов. Вместе с тем атмосферостойкость битумов очень невысокая из-за их склонности к окислению под действием кислорода воздуха. Быстрое старение битумов наблюдается и при воздействии солнечных лучей.

Битумные масляные лаки отличаются более высокой атмосферостойкостью, вместе с тем они обладают достаточно высокой водо- и кислотостойкостью, а также удовлетворительными электроизоляционными показателями.

Большое значение приобретают в последнее время лакокрасочные материалы на основе битумов и синтетических пленкообразующих веществ. В сочетании с битумами используют маслорастворимые фенолоформальдегидные олигомеры, а также эпоксидные олигомеры и полиуретаны. Битумы сообщают этим материалам очень хорошую водостойкость, при этом последние сохраняют высокие физико-механические и адгезионные свойства, присущие синтетическим пленкообразующим.

Из природных смол в сочетании с битумами главным образом используют канифоль и продукты ее переработки, однако в настоящее время эти материалы практически не применяются.

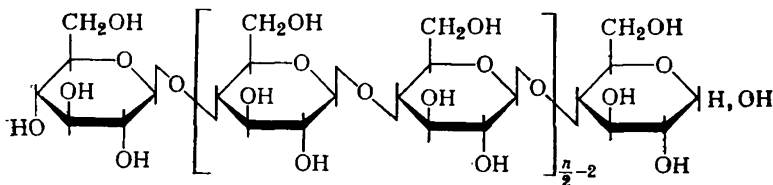
8.4. ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Эфиры целлюлозы — продукты замещения водородных атомов гидроксильных групп целлюлозы на спиртовые (при получении простых эфиров) или кислотные остатки (при получении сложных эфиров).

8.4.1. Физические и химические свойства целлюлозы

Целлюлоза — один из самых распространенных природных полимеров, получаемый в промышленности очисткой волокон растительных тканей (древесина, хлопок) от нецеллюлозных компонентов. Неограниченная сырьевая база, низкая стоимость материалов, получаемых на основе целлюлозы, и их ценные специфические свойства обуславливают целесообразность использования целлюлозы наряду с синтетическими полимерами в качестве пленкообразующих веществ.

Макромолекулы целлюлозы — линейные неразветвленные цепи, построенные из большого числа остатков — *D*-глюкопиранозы (ангидроглюкозных звеньев), соединенных между собой 1,4-β-глюкозидными (ацетальными) связями:



Целлюлоза — сравнительно жесткоцепной полимер. Она нерастворима в воде и в органических растворителях. Стереорегулярное строение макромолекулы, наличие полярных гидроксильных групп в макромолекуле, обуславливающих сильное межмолекулярное взаимодействие, и высокая степень ориента-

ции этого жесткоцепного полимера определяют высокие механические свойства материалов, получаемых на основе целлюлозы и ее производных.

Химические свойства целлюлозы определяются наличием в каждом элементарном звене одной первичной и двух вторичных ОН-групп, а также ацетальных связей между элементарными звеньями. Из-за разной кислотности ОН-группы обладают различной реакционной способностью. Так, наиболее кислые вторичные ОН-группы более реакционноспособны при этерификации и О-алкилировании в щелочной среде. При этерификации в кислой среде более реакционноспособны первичные ОН-группы.

Ацетальные связи в целлюлозе легко гидролизуются под действием кислот и оснований. Эта реакция в большей или меньшей степени протекает при получении сложных и простых эфиров целлюлозы, приводя к получению продуктов с меньшей молекулярной массой и лучшей растворимостью.

Реакции этерификации и О-алкилирования, за счет которых образуются сложные и простые эфиры целлюлозы, широко используются для получения пленкообразующих производных целлюлозы. К их числу относятся нитрат, ацетат и ацетобутират целлюлозы, а также этил- и бензилцеллюлоза.

Сложные и простые эфиры целлюлозы растворимы в органических растворителях, что позволяет использовать их для получения традиционных лакокрасочных материалов. Наиболее распространены лакокрасочные материалы на основе нитрата целлюлозы (более 95% от общего количества эфироцеллюлозных лаков и эмалей).

Пленкообразующие на основе всех эфиров целлюлозы термопластичны. Пленкообразование происходит за счет физического испарения растворителей.

8.4.2. Химические основы получения эфиров целлюлозы

Процессы получения эфиров целлюлозы относятся к реакциям полимераналогичных превращений целлюлозы. В их основе лежат реакции этерификации и О-алкилирования целлюлозы, в которых она играет роль нуклеофильного агента.

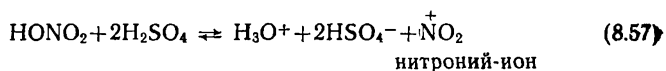
8.4.2.1. Сложные эфиры целлюлозы

Гидроксильные группы макромолекул целлюлозы могут этерифицироваться подобно обычным спиртовым гидроксильным группам. Как и соответствующие эфиры низкомолекулярных спиртов, сложные эфиры целлюлозы могут образовываться при воздействии на целлюлозу различных минеральных или органических кислот, их ангидридов и хлорангидридов.

Вместе с тем процессы этерификации целлюлозы имеют свои специфические особенности, определяющие их кинетические закономерности и свойства получаемых продуктов. Эти особенности связаны в первую очередь с природой макромолекул целлюлозы. Целлюлоза не растворяется в большинстве реагентов, применяемых для получения ее производных, что часто обуславливает необходимость проведения реакций в гетерогенной среде. Она имеет специфическую морфологическую структуру волокна, а также различную степень упорядоченности макромолекул и элементов надмолекулярной структуры в целлюлозном волокне, в результате чего скорость диффузии реагентов в отдельные участки волокна различна. Для облегчения диффузии этерифицирующих агентов внутрь макромолекулы целлюлозы, равномерности процесса этерификации и повышения его скорости целлюлозу перед этерификацией часто активируют — подвергают набуханию в среде какого-либо агента.

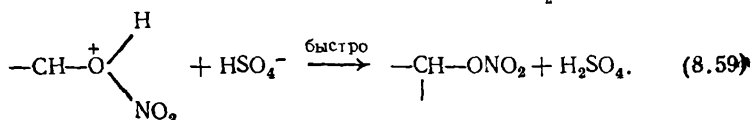
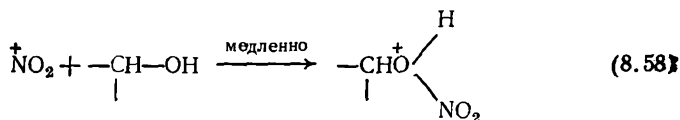
Этерификация целлюлозы азотной кислотой (нитрация целлюлозы). Эта реакция используется для получения нитрата целлюлозы. Для нитрации используют смесь азотной и серной кислот. Нитрование смесью азотной и серной кислот (нитрующая смесь) протекает следующим образом.

По реакции

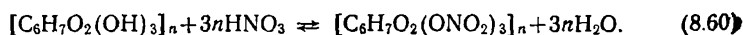


генерируется нитроний-ион $\overset{+}{\text{N}}\text{O}_2$ — электрофильная частица, атакующая нуклеофильный агент. Эта реакция представляет собой кислотно-основное равновесие, в котором серная кислота служит кислотой, а гораздо более слабая азотная кислота — основанием.

Поскольку нитроний-ион является электрофильным реагентом, он атакует нуклеофильные центры целлюлозы — кислородные атомы гидроксильных групп. В результате этой атаки образуется ковалентная связь N—O и возникает ион оксония:



Брутто-схему процесса нитрации можно представить следующим образом:



Реакция протекает в гетерогенной среде, причем диффузия иона нитрония даже в наиболее упорядоченные участки макромолекулы целлюлозы происходит настолько быстро, что предварительного активирования целлюлозы (набухания) не требуется.

На скорость процесса нитрации большое влияние оказывает соотношение азотной и серной кислот в смеси.

Предельное содержание азота, соответствующее этерификации трех ОН-групп в элементарном звене составляет 14,14%. При этерификации двух ОН-групп — 11,1 и одной ОН-группы — 6,8%. Степень замещения гидроксильных групп нитратными определяется содержанием воды в нитрующей смеси. Соотношение серной и азотной кислот не оказывает заметного влияния на степень этерификации. Максимальная степень замещения 2,8 (содержание азота 13,2%), которую практически можно получить, достигается при содержании воды в нитрующей смеси 3,5—5,0%. При увеличении содержания воды до 18—20% снижается степень этерификации до 2,28—2,55% (содержание азота 10,7—12,0%).

Наряду с основной реакцией — нитрацией целлюлозы — протекают и другие процессы. К их числу в первую очередь относится частичный гидролиз макромолекулы целлюлозы по ацетальным связям, приводящий к снижению молекулярной массы и увеличению степени полидисперсности продукта реакции. За счет гидролиза степень полимеризации целлюлозы снижается до 150—300, что способствует улучшению растворимости полученных продуктов при достаточном сохранении механических свойств. Кроме того, при нитрации протекают побочные процессы — образование малоустойчивых серноокислых эфиров целлюлозы и продуктов окисления целлюлозы азотной кислотой. Температуру нитрации выбирают с таким расчетом, чтобы свести к минимуму долю нежелательных побочных реакций. Обычно нитрацию проводят при температуре 35—40 °С.

Нитрат целлюлозы — волокнистое вещество белого цвета. Растворимость нитрата целлюлозы обусловлена величиной его молекулярной массы и степенью замещения гидроксильных групп. При содержании азота 11—12,7% нитрат целлюлозы растворим в кетонах, сложных эфирах, циклогексаноне. Спирты (этанол и *n*-бутанол) являются «скрытыми» растворителями нитрата целлюлозы (сами спирты не растворяют нитрата целлюлозы, но его растворимость в других органических растворителях улучшается в присутствии этих спиртов). Нитраты целлюлозы с любой степенью замещения нерастворимы в воде и в неполярных органических растворителях.

Нитраты целлюлозы обладают хорошей механической прочностью и водостойкостью. В то же время они не стойки к действию разбавленных кислот и щелочей, которые вызывают их денитрацию и гидролиз. Нитрат целлюлозы отличается низкой

атмосферо- и термостойкостью, взрыво- и пожароопасностью, причем степень его взрыво- и пожароопасности возрастает с увеличением содержания азота. Нитрат целлюлозы со степенью замещения $\geq 2,75$ (содержание азота $\geq 13\%$) — взрывчатое вещество (пироксилин).

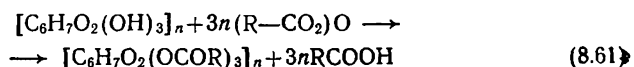
Этерификация целлюлозы органическими кислотами. Эта реакция применяется для получения ацетата и ацетобутирата целлюлозы.

Для этерификации целлюлозы органическими кислотами могут быть использованы сами кислоты, их ангидриды и хлорангидриды, которые по своей реакционной способности можно расположить в ряд $\text{RCOCl} > (\text{RCO})_2\text{O} > \text{RCOOH}$.

При прочих равных условиях реакционная способность этерифицирующего агента зависит и от характера заместителя R. С увеличением алкильного заместителя активность агента снижается.

Обычно для этерификации целлюлозы применяются ангидриды. Использование хлорангидридов затруднительно из-за бурного протекания процесса и необходимости добавления к реакционной массе органических оснований, выполняющих функцию акцептора выделяющегося хлороводорода. Использование кислот, даже таких наиболее активных, как уксусная, в условиях технологического процесса не обеспечивает получения эфиров целлюлозы с достаточной степенью замещения из-за обратимости реакции.

Ацилирование целлюлозы ангидридами кислот — неравновесная реакция, конечным продуктом которой всегда является тризамещенная целлюлоза:



Если необходимо получить целлюлозу с меньшей степенью этерификации со сравнительно равномерным распределением ацетильных групп в макромолекуле, вначале синтезируют триэфир, а затем его частично омыляют.

Поскольку в условиях технологического процесса удобнее вести этерификацию при низких температурах ($\leq 30^\circ\text{C}$), его ведут обычно в присутствии катализаторов кислотного характера, в качестве которых используются H_2SO_4 и HClO_4 . Хлорная кислота является наиболее активным катализатором. Ее добавляют обычно в очень небольших количествах (0,5—1,0% от массы целлюлозы). Механизм каталитического действия хлорной кислоты может быть описан с общих позиций специфического кислотного катализа процессов ацилирования спиртов.

Следует отметить, что хлорная кислота (в отличие от серной)

не образует соответствующих эфиров целлюлозы из-за низкой нуклеофильности ее аниона. Поэтому при использовании этого катализатора образуется продукт, содержащий меньше примесей.

Этерификацию целлюлозы чаще всего проводят в среде соответствующих органических кислот, в которых получаемые эфиры целлюлозы хорошо растворимы. Поэтому реакция, начинающаяся в гетерогенной среде, заканчивается в гомогенной. Перед этерификацией целлюлозу обычно активируют набуханием для обеспечения диффузии ацилирующей смеси.

Реакция этерификации целлюлозы ангидридами — экзотермический процесс. Во избежание сильного разогрева реакционной массы его часто проводят в растворе легколетучего органического растворителя — метиленхлорида.

Продукты этерификации эфиров целлюлозы органическими кислотами, как и нитрат целлюлозы, — белые волокнистые вещества, нерастворимые в воде.

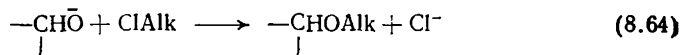
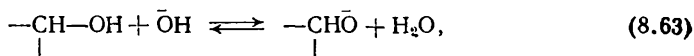
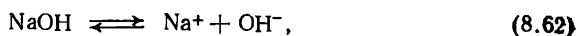
Главным свойством, определяющим возможность использования этих эфиров целлюлозы в качестве пленкообразующих, является их растворимость в органических растворителях. Важным фактором, обуславливающим растворимость, является степень этерификации. Так, например, триацетат целлюлозы растворим лишь в хлорированных углеводородах, муравьиной и уксусной кислотах. Понижение степени этерификации дает возможность расширить ассортимент растворителей для ацетата целлюлозы и улучшить его совместимость с пластификаторами. Частично омыленный триацетат целлюлозы (со степенью замещения 2,4—2,6), помимо выше перечисленных растворителей, растворяется в сложных эфирах и в кетонах, и особенно хорошо — в ацетоне. Продукты со степенью замещения $< 2,3$ обладают худшей растворимостью, чем триацетат. Поэтому в качестве пленкообразующих преимущественно используют ацетат целлюлозы со степенью замещения 2,4—2,6.

Растворимость эфиров зависит также и от характера ацильных остатков, входящих в их состав. При замене части ацильных групп в эфире на бутиральные улучшаются растворимость в органических растворителях и совместимость с пластификаторами и многими синтетическими олигомерами. Поэтому в качестве пленкообразующего часто используют смешанные ацетобутиратные эфиры целлюлозы.

Ацетат и ацетобутират целлюлозы значительно менее горючи, чем нитрат целлюлозы, невзрывоопасны. Они также обладают высокими механическими показателями, светостойкостью. Ацетат и ацетобутират целлюлозы, как и все сложные эфиры, не стойки к действию воды, кислот и щелочей, причем водостойкость их ниже, чем у нитрата целлюлозы.

8.4.2.2. Простые эфиры целлюлозы

Простые эфиры целлюлозы, из которых наибольшее распространение получили этил-, бензил- и карбоксиметилцеллюлоза, получают O-алкилированием целлюлозы. В качестве алкилирующего агента могут использоваться алкилсульфаты, алкилгалогениды, эфиры ароматических сульфокислот и другие соединения. Однако наибольшее применение на практике находят алкилгалогениды. Реакцию проводят в присутствии оснований, повышающих нуклеофильную активность гидроксильных групп целлюлозы. Механизм реакции — нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода:



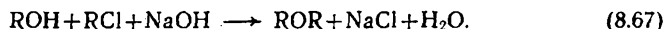
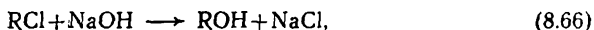
В щелочной среде большей реакционной способностью обладает вторичная гидроксильная группа у атома C₂. С учетом влияния стерических факторов высокой реакционной способностью обладает также первичная гидроксильная группа у атома C₆, что видно из приведенных ниже данных об относительных скоростях O-алкилирования гидроксильных групп целлюлозы:

Реагент	k_2^*	k_6^*
Метилхлорид	3,5	2
Этилхлорид	4,5	2
Монохлоруксусная кислота	2	2,5

* k_2 и k_6 — относительные константы скорости реакции OH-группы соответственно у атомов C₂ и C₆ (константа скорости реакции OH-группы у атома C₃ принята за единицу).

Реакция образования простых эфиров целлюлозы необратима. Если степень этерификации сложных эфиров можно регулировать изменением состава этерифицирующей смеси (для нитрата целлюлозы) или последующим омылением продукта реакции (ацетат и ацетобутират целлюлозы), то для простых эфиров целлюлозы эти методы регулирования степени замещения не могут быть использованы. Поэтому степень замещения определяется главным образом соотношением алкилирующего агента и целлюлозы, а также степенью активирования целлюлозы набуханием. Следует иметь в виду, что при получении эфиров целлюлозы особенно велика доля побочных реакций, на протекание

которых расходуется алкилирующий агент. К таким реакциям преимущественно относится омыление алкилгалогенидов, приводящее к образованию соответствующих спиртов и эфиров:



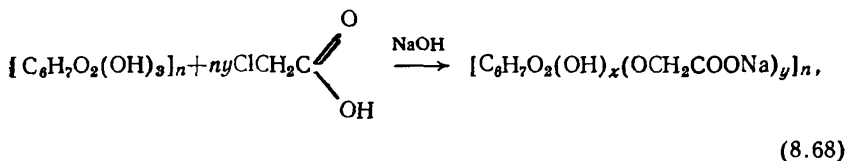
Расход алкилирующего агента на побочные реакции часто в три-четыре раза превышает расход на основную реакцию О-алкилирования. Кроме того, под действием щелочи протекает также частичная деструкция целлюлозы по ацетальным группам, приводящая к снижению степени полимеризации до 150—400.

Максимальная степень алкилирования целлюлозы составляет 2,95. Однако эти продукты не нашли практического применения. Наиболее часто применяют простые эфиры со степенью замещения 2,2—2,6 (для этил- и бензилцеллюлозы) и 0,4—1,2 (для карбоксиметилцеллюлозы).

Процесс алкилирования проводят в гетерогенной среде с предварительным активированием целлюлозы в растворе NaOH при 100—140 °С. В случае получения этилцеллюлозы изменяют давление из-за низкой температуры кипения хлорэтила (т. кип. 12 °С).

Простые эфиры целлюлозы (этил- и бензилцеллюлоза) — белые твердые вещества (порошкообразные или в виде гранул). Они хорошо растворяются во многих органических растворителях и совмещаются с различными синтетическими пленкообразующими и маслами. Этил- и бензилцеллюлоза стойки к действию кислот и щелочей и выдерживают нагревание при сравнительно высоких температурах. На их основе готовят разнообразные лакокрасочные материалы.

Карбоксиметилцеллюлоза для получения пленкообразующих обычно не используется. Она получается в виде соли О-алкилированием целлюлозы монохлоруксусной кислотой в щелочной среде:



где $x + y = 3$.

Присутствие карбоксиметильных групп придает этому эфиру специфические свойства, обуславливающие его использование в качестве эмульгаторов при синтезе олигомеров.

8.4.3. Технологические процессы получения эфиров целлюлозы

Нитрат целлюлозы. По содержанию азота (%) различают следующие виды нитратов целлюлозы:

Коллоксилин	11—12
Пироколлодный	12—12,5
Пироксилин	12,5—13,9

В качестве пленкообразующего в лакокрасочной промышленности используют коллоксилин (степень замещения 2,3—2,5).

Различают несколько видов коллоксилинов, отличающихся по молекулярной массе. В основу классификации коллоксилинов положена вязкость их 2%-ных растворов в ацетоне, оцениваемая в град. Энглера:

Коллоксилин	Вязкость, Е°
Высоковязкий (ВВ)	1,9—2,2
Средневязкий (СрВ)	1,3—1,89
Низковязкий (НВ)	1,11—1,3
Весьма низковязкий (ВНВ)	1,03—1,10
Полусекундной вязкости (ПСВ)	0,98—1,02

Из коллоксилинов с меньшей вязкостью можно приготовить более концентрированные растворы, однако механическая прочность лаковых пленок в этом случае несколько ниже.

Лаковый коллоксилин. Предварительно разрыхленную и высушенную до содержания влаги не более 1,5% целлюлозу обрабатывают нитрующей смесью, состоящей из 20—25% азотной кислоты, 55—60% серной кислоты и 18—20% воды в специальных аппаратах-нитраторах при 30—45 °С и 40—50-кратном избытке смеси. Такой большой избыток нитрующей смеси необходим для того, чтобы процесс, проводимый в гетерогенной системе, проходил равномерно по всей длине цепи макромолекул, а влияние воды, образующейся при этерификации, было минимальным. В зависимости от температуры продолжительность процесса составляет 20—60 мин. После завершения нитрации образовавшийся продукт отжимают от нитрующей смеси и многократно промывают горячей и холодной водой, слабым раствором карбоната натрия и снова водой. Этот процесс последовательной обработки водой и раствором карбоната натрия называется *стабилизацией*. Он проводится для разрушения побочно образующихся сернокислых эфиров целлюлозы, а также для удаления остатков свободных кислот из нитрационной смеси.

Для получения коллоксилина низкой вязкости реакционную массу подвергают далее частичной деструкции, которую проводят двояким способом: либо нагреванием с водой в автоклаве при температуре >100 °С, либо обработкой водным раствором аммиака при нагревании.

Следующей и конечной операцией технологического процесса является обезвоживание коллоксилина (до содержания воды: 28—30%), которое вначале проводят на центрифугах, а затем оставшуюся воду вытесняют этанолом. Выпускаемый коллоксилин содержит до 40% спирта; он хранится и перевозится в герметично закрытых резиновых мешках. Спирт добавляется для снижения взрывоопасности коллоксилина.

Ацетат целлюлозы. Используемый в качестве пленкообразующего ацетат целлюлозы (со степенью замещения 2,4—2,6) является продуктом частичного гидролиза полного эфира — триацетата целлюлозы, который получают в растворе смеси уксусного ангидрида и уксусной кислоты. Процесс начинается в гетерогенной среде, а заканчивается в гомогенной. Такой метод ведения процесса принято называть *гомогенным*. Для облегчения этерификации целлюлозу вначале подвергают предварительной специальной обработке — активации, которая сводится к набуханию целлюлозы в уксусной кислоте (1:1 по массе) при 30—40 °С. Набухшую целлюлозу обрабатывают ацетилирующей смесью следующего состава (% от массы целлюлозы)

Уксусный ангидрид	300
Уксусная кислота	400—600
HClO ₄ (или H ₂ SO ₄)	8—12

Продолжительность ацетилирования 4—7 ч, температура — 30—35 °С. Ацетилирование — сильно экзотермическая реакция, поэтому необходим тщательный контроль и регулирование температуры. Процесс ведут до полного растворения продукта реакции — триацетата целлюлозы. По окончании этой стадии процесса, не выделяя триацетата из раствора, проводят его частичный гидролиз. Для этого к раствору триацетата в уксусной кислоте добавляют воду и дополнительное количество катализатора — кислоты. Гидролиз ведут при 40—45 °С в течение 12—14 ч, после чего полученный продукт осаждают из раствора разбавленной (8—15%-ной) уксусной кислотой. Осажденный ацетат целлюлозы отделяют от маточника, обильно промывают водой, отжимают на центрифуге и сушат в вакуум-сушилке при 60—80 °С (вакуум 73,3—80 кПа) до содержания влаги 3%.

Ацетобутират целлюлозы. Производство ацетобутирата целлюлозы сходно с описанным выше производством ацетата целлюлозы гомогенным методом и состоит из следующих основных операций: активации целлюлозы; этерификации; частичного гидролиза; обезвоживания (сушки). Реакцию ведут в среде масляной кислоты.

Этерифицирующим агентом являются уксусный и масляный ангидриды. Ввиду того, что реакционная способность уксусного ангидрида значительно выше, чем масляного, целлюлозу после-

довательно обрабатывают смесями различного состава (в масс. ч. по отношению к целлюлозе) в присутствии метиленхлорида (агента, отводящего тепло):

	I	II	III
Метиленхлорид	275	100	100
Масляный ангидрид	175	175	50
Уксусный ангидрид	—	—	75
Хлорная кислота	0,15	0,15	0,23

Этилцеллюлоза. В промышленности этилцеллюлозу получают следующим образом. Целлюлоза обрабатывается 48—78%-ным водным раствором гидроксида натрия для перевода ее в активную форму алкоголята (щелочная целлюлоза). Процесс ведут при температуре от 24 до 40 °С в течение 3—3,5 ч; при этом на 1 масс. ч. целлюлозы берется 3 ч. раствора NaOH (считая на 50%-ный раствор). Щелочную целлюлозу обрабатывают этилхлоридом (гетерогенный процесс) в автоклаве при 80—140 °С и давлении 0,6—2,4 МПа в течение 8—12 ч. Необходимость проведения процесса под давлением обусловлена низкой температурой кипения хлористого этила (+12 °С). Процесс ведут при большом избытке этилхлорида (3—4 моль на одну OH-группу целлюлозы) вследствие протекания побочных реакций. Не вступивший в реакцию этилхлорид, а также побочные продукты (этанол и диэтиловый эфир) отгоняют с водяным паром, после чего продукт промывают водой для удаления соли и избытка гидроксида натрия, отжимают на центрифугах и сушат.

8.4.4. Лакокрасочные материалы на основе эфиров целлюлозы

подавляющее большинство лакокрасочных материалов на основе эфиров целлюлозы получают с использованием нитрата целлюлозы — нитратцеллюлозные лаки (эмали). Их обычно называют *нитролаками* или *нитрозмалями*.

Простейшими представителями лакокрасочных материалов на основе нитрата целлюлозы являются цапонлаки, в состав которых входит только нитрат целлюлозы и растворитель; содержание основного вещества в них составляет лишь 8—10%. Цапонлаки применяют в основном для окраски металлов в тех случаях, когда нужно получить пленку минимальной толщины, не маскирующую текстуру подложки.

Для повышения содержания основного вещества, а также для улучшения декоративных и эксплуатационных свойств покрытий (блеска, адгезии к подложке, твердости) нитратцеллюлозные материалы модифицируют хорошо совместимыми с коллоксилином синтетическими полимерами и природными смолами. Наиболее часто для этой цели используют: высыхающие глифталевые и пентафталевые алкидные олигомеры (тощие и

средней жирности); карбаминоформальдегидные олигомеры; фенольно-канифольные аддукты; эпоксиэфиры; эфиры канифоли; даммару; акриловые полимеры. Содержание модифицирующих добавок может достигать до 80% (в расчете на массу коллоксилина). Некоторые материалы, модифицированные алкидами, содержат до 200% последних. Такие материалы называют *нитроалкидными*.

Растворителями нитратцеллюлозных материалов служат обычно смеси истинных и скрытых растворителей с разбавителями. Наилучшими истинными растворителями являются сложные эфиры (этил- и бутилацетаты), кетоны (ацетон, метилэтилкетон); скрытыми растворителями — этанол и бутанол. В качестве разбавителей применяют ароматические углеводороды (толуол, ксилол), которые часто являются истинными растворителями олигомеров-модификаторов и пластификаторов.

Нитратцеллюлозные материалы обычно пластифицируют, используя фталаты, фосфаты, невысыхающие алкиды, касторовое масло и другие соединения. Общее содержание пластификаторов может составлять 10—80% (от массы пленкообразующего), а в отдельных случаях — и до 130% (эластичные покрытия по коже).

Формирование покрытий из нитратцеллюлозных материалов, содержащих только коллоксилин, осуществляется в результате улетучивания растворителей. Аналогичным образом происходит формирование покрытий из нитратцеллюлозных материалов, модифицированных фенольно-канифольными аддуктами, эфирами канифоли, даммарой, полиакрилатами. При модификации нитратцеллюлозных материалов реакционноспособными олигомерами пленкообразование сопровождается и химическими превращениями, характер которых определяется типом олигомера-модификатора: при модификации эпоксиэфирами и алкидами протекает окислительная полимеризация; при модификации карбаминоформальдегидными — конденсация по метилольным группам в присутствии специально добавленного кислого катализатора.

Все нитратцеллюлозные материалы способны отверждаться при комнатной температуре. При необходимости ускорения отверждения температура может быть повышена до 40—80 °С.

К достоинствам нитратцеллюлозных покрытий относятся бензостойкость, хорошие декоративные свойства, легкость исправления дефектов; к недостаткам — горючесть, низкие атмосферно-, щелоче-, и кислотостойкость. Нитратцеллюлозные материалы применяют для отделки мебели, изделий из дерева, для окраски металлорежущих станков, электромоторов, автомобилей, приборов. Нитролаками покрывают кожу, бумагу, металлическую фольгу, полимерные пленки и другие материалы.

Помимо наиболее широко распространенных традиционных органорастворимых нитратцеллюлозных материалов находят применение эмульсии эфиров целлюлозы, которые используют преимущественно для покрытий по коже. Их готовят путем эмульгирования растворов нитрата целлюлозы с добавкой пластификаторов в водных растворах эмульгаторов. Такие эмульсии представляют собой системы, содержащие до 50% органических растворителей и до 16% основного вещества.

Для отделки деревянных поверхностей используют эмульсии эфиров целлюлозы, содержащие 5—10% водорастворимых карбамидо- или меламиноформальдегидных олигомеров.

ГЛАВА 9

ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

При производстве пленкообразующих веществ образуются сточные воды и газовые выбросы, которые могут загрязнять окружающую среду, и в первую очередь воздушный и водные бассейны. Поэтому проблема очистки сточных вод и газовых выбросов имеет огромное народнохозяйственное значение. Эта проблема становится все более актуальной из-за интенсивных темпов роста лакокрасочной промышленности. Вместе с тем, очень остро ставится вопрос о внедрении в промышленность новых, экологически более совершенных технологических процессов, способствующих сокращению количества сточных вод и газовых выбросов, а также о герметизации используемого оборудования и разработке более эффективных, высокопроизводительных и относительно дешевых методов обезвреживания отходов производства пленкообразующих веществ.

Очень актуальными являются вопросы, связанные с увеличением оборотного и повторного использования воды, разработкой замкнутых систем водного хозяйства, решение которых позволит исключить сброс сточных вод в водоемы.

Большой интерес представляют и методы очистки, предусматривающие возможность извлечения из сточных вод и газовых выбросов ценных продуктов, которые регенерируют и используют повторно.

Характер сточных вод, газовых выбросов и их количество изменяются в зависимости от типа выпускаемого пленкообразующего вещества, а также от конкретных особенностей каждого технологического процесса. Характеристика и количество отходов определяют метод их обезвреживания. Ниже приводится краткая характеристика сточных вод и газовых выбросов, образующихся при производстве различных пленкообразующих веществ.

9.1. ХАРАКТЕРИСТИКА СТОЧНЫХ ВОД И ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Производство олигоэфиров. Газовые выбросы, образующиеся при производстве олигоэфиров, содержат акролеин, фталевый и малеиновый ангидриды, жирные кислоты, спирты, а также реакционную воду. Общий объем газовых выбросов при производстве 1 т олигоэфиров азеотропным методом составляет 6 м³, блочным — 100 м³. Источником образования сточных вод при производстве этих олигомеров является реакционная вода (в отношении небольших количествах), а также вода, выходящая из дезодорационных установок, предназначенных для улавливания вредных веществ из газовых выбросов орошением водой*, и мокрых уловителей погонов. Количество сточных вод и содержание в них вредных веществ (фталевая и малеиновая кислоты, гликоли, акролеин) зависят от режима орошения. В среднем при производстве 1 т олигоэфиров образуется от 2,5 до 5 м³ сточных вод.

Производство фенолоформальдегидных олигомеров. Основным отходом производства фенолоформальдегидных олигомеров являются сточные воды. Газовых выбросов, требующих специальной очистки, не образуется. Количество сточных вод в зависимости от вида олигомера составляет от 400 до 14350 кг на 1 т продукта. Сточные воды включают реакционную воду, воду, введенную в реакционную массу с формальдегидом, а также промывные воды, причем последние — в наибольшем количестве. Весьма значительно и количество воды, вводимой с формальдегидом. Поэтому наименьшее количество сточных вод образуется в технологических процессах производства фенолоформальдегидных олигомеров, в которых не предусмотрены операции промывки. Замена формалина на параформ дает возможность существенно сократить объем образующих сточных вод.

В сточных водах содержатся фенолы, формальдегид, метанол, бутанол, сульфаты.

Производство карбамидо- и меламинаформальдегидных олигомеров. При производстве олигомеров этих видов образуется довольно значительное количество сточных вод (от 1,1 до 2,1 т на 1 т олигомера). Газовые выбросы, требующие специальной очистки, не образуются. Источниками сточных вод являются реакционная вода, а также вода, введенная в реакционную массу с формалином и выделяющаяся на стадии поликонденсации и осушки олигомеров. Основными загрязнениями стоков являются формальдегид, метанол, бутанол и этилцеллозольв. Содержание спиртов в сточных водах может достигать 50%.

* Подробнее об этих установках будет сказано ниже при описании методов очистки газовых выбросов.

Производство олигоорганосилоксанов. Получение этих олигомеров сопровождается образованием вредных водных стоков и газовых выбросов. Особенно много газовых выбросов, содержащих хлороводород, выделяется при производстве олигоорганосилоксанов из хлорсиланов. Водные стоки содержат хлороводород, силанолы, низкомолекулярные продукты поликонденсации и толуол. Кроме того, большое количество сточных вод, как и при производстве олигоэфиров, образуется при улавливании вредных примесей из газовых выбросов путем орошения водой.

Производство диановых эпоксидных олигомеров. Характер отходов при производстве эпоксидных олигомеров зависит от метода их получения. При производстве эпоксидных олигомеров методом непосредственной конденсации основными отходами являются сточные воды, содержащие значительные количества различных неорганических и органических веществ, подлежащих очистке. Газовые выбросы, как правило, не требуют очистки.

К сточным водам относятся маточник, поддистиллятная (дистиллятная) вода, а также промывные воды, если в технологическом процессе предусмотрена промывка олигомера водой.

Маточник представляет собой водную фазу, отделяемую от полученного олигомера. Объем маточника — от 1,7 до 3 т на 1 т олигомера. Основную массу маточника чаще всего составляет вода, вводимая в реактор с раствором гидроксида натрия, и иногда технологическая вода (при проведении синтеза олигомера в присутствии эмульгатора). В качестве примесей маточник содержит хлорид натрия, смолистые вещества, глицерин и дигидроксибензилпропан. Кроме того, в зависимости от вида олигомера маточник может также содержать различные органические растворители (толуол, циклогексанон, бутанол и др.) и соли (карбонат, бикарбонат, фосфат или ацетат натрия).

Поддистиллятная вода отгоняется от олигомера на стадии его осушки. Последнюю чаще всего проводят в растворах органических растворителей, и поэтому дистиллят представляет собой азеотропную смесь воды с растворителем, после расслоения которой и отделяется поддистиллятная вода. Она содержит в своем составе значительные количества растворителя, а также примеси глицерина и дигидроксибензилпропана. Количество водного дистиллята составляет около 0,5 т на 1 т олигомера.

Промывные воды, образующиеся при промывке эпоксидных олигомеров (до 7 т на 1 т олигомера), содержат те же примеси, что и маточник, однако их концентрация в промывных водах несколько ниже.

При производстве большинства эпоксидных олигомеров методом «сплавления» отходов практически не образуется. Исключением являются эпоксиалкидные олигомеры и эпоксиэферы, при производстве которых отходом является реакционная вода; последняя обычно отгоняется в виде азеотропной смеси с раство-

рителем. Помимо растворителя в водном дистилляте могут содержаться и примеси других органических веществ (например, жирных кислот), и поэтому его необходимо очищать. Количество водного дистиллята, образующегося на 1 т олигомера, невелико.

Производство олигоуретанов и некоторых полупродуктов для их получения. Основными отходами различных производств, связанных с использованием полиизоцианатов, являются газовые выбросы. В газовых выбросах содержатся изоцианаты (до 2—5 мг/м³) в случае использования толуилендиизоцианата и до 200 мг/м³ — в случае применения гексаметилендиизоцианата), а также растворители, в частности циклогексанон и др. Эти газовые выбросы необходимо подвергать очистке. Если технологический процесс производства олигоуретанов включает стадии получения исходных гидроксилсодержащих соединений, то образуются и другие отходы.

Получение гидроксилсодержащих соединений при производстве уралкидов и преполимера КТ (а именно пентафталей, модифицированных маслами, и продукта алкоголиза касторового масла глицерином) сопровождается образованием сточных вод и газовых выбросов, состав которых близок к составу отходов в производстве алкидных олигомеров.

Производство пленкообразующих по реакции полимеризации непредельных мономеров. Состав отходов в производстве этих пленкообразующих зависит, главным образом, от способа полимеризации. Если процесс проводится в массе или в органических растворителях, то отходами являются газовые выбросы из реакционных аппаратов, представляющие собой инертные газы (в среде которых обычно ведут процесс), содержащие примеси различных органических веществ, и в первую очередь — самих мономеров, участвующих в реакции.

При проведении процесса в эмульсии или суспензии помимо газовых выбросов образуются сточные воды. Исключение составляют процессы эмульсионной (дисперсионной) полимеризации, в которых целевым продуктом является сама полимерная эмульсия (дисперсия). В состав сточных вод входит водная фаза, сливаемая из реакционных (или других) аппаратов после отделения полимера, и промывные воды. Кроме того, при эмульсионной полимеризации в состав сточных вод входит также водный раствор электролита, например хлорида натрия, используемого для разрушения эмульсии. В сточных водах, количество которых может составлять от одной до нескольких тонн на 1 т готового продукта, так же, как и в газовых выбросах, содержатся различные органические вещества, в первую очередь непрореагировавшие мономеры.

Большинство используемых мономеров (например, стирол, акриловая и метакриловая кислоты и их производные, винилацетат, винилбутиловый эфир и др.) являются вредными веществ-

вами, и поэтому все отходы, образующиеся в производстве на их основе полимеров и сополимеров, необходимо подвергать очистке.

Производство продуктов переработки растительных масел. Основными отходами при производстве таких продуктов переработки растительных масел, как олифы на окисленных и полимеризованных маслах, малеинизированное масло, являются газовые выбросы, а также воды, выходящие из мокрых уловителей погонов. Газовые выбросы содержат главным образом продукты частичной высокотемпературной и окислительной деструкции растительных масел (глицерин, жирные кислоты, акролеин, муравьиный и уксусный альдегиды и некоторые другие). При улавливании вредных примесей из газовых выбросов путем орошения их водой на специальных установках образуются сточные воды, содержащие перечисленные выше вещества. Вода, выходящая из мокрых уловителей погонов, также содержит многие из веществ, входящих в состав газовых выбросов. При производстве малеинизированных масел эта вода содержит еще и значительные количества малеиновой кислоты.

В производстве эпоксицированных масел газовых выбросов, требующих очистки, не образуется. Основной отход производства — сточные воды, источником образования которых являются эпоксицирующая смесь, а также промывные воды. В сточных водах содержатся обычно значительные количества кислот (муравьиной или уксусной), а также некоторое количество масла.

Производство эфиров целлюлозы. В производстве эфиров целлюлозы основным видом отходов являются сточные воды, образующиеся при промывке синтезируемых продуктов. В зависимости от вида получаемого эфира целлюлозы эти воды могут содержать значительные количества азотной, серной, уксусной кислот (при производстве сложных эфиров) или щелочи и хлорида натрия (при производстве простых эфиров). Кроме того, эти воды могут содержать некоторое количество органических веществ. Так, при производстве этилцеллюлозы в состав сточных вод входят этилхлорид, диэтиловый эфир, бензол и этанол. Количество образующихся сточных вод может достигать 8—9 т на 1 т продукта.

9.2. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД И ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

Методы очистки сточных вод и газовых выбросов обычно основываются на принципах деструкции вредных примесей или их регенерации. Деструктивные методы очистки предусматривают разрушение вредных примесей или их перевод в нетоксичные продукты. Регенеративные методы основаны на улавливании и утилизации примесей. При выборе способа

очистки во внимание обязательно принимаются экономические соображения. В большинстве случаев регенеративные методы очистки оказываются эффективными в случае очень высокого содержания примесей или их высокой стоимости.

Очистка сточных вод может осуществляться самыми различными способами, к числу которых относятся:

механические (отстаивание, фильтрование и осветление);

физико-химические, предусматривающие удаление загрязнений адсорбцией, экстракцией, коагуляцией и другими методами;

химические, основанные на химических превращениях вредных веществ, в том числе их нейтрализации, окислении или конденсации; разновидностью этих способов является термический (сжигание), сводящийся к полному окислению органических примесей до диоксида углерода и воды;

биохимические.

Для очистки газовых выбросов чаще других используются: физико-химические способы, в частности экстрагирование вредных примесей водой;

каталитическое окисление;

огневое обезвреживание.

При очистке газовых выбросов по первому из этих трех способов образуются сточные воды, которые в свою очередь требуют очистки.

Использование метода каталитического окисления дает возможность полностью очистить газовые выбросы от таких примесей, как масляный альдегид, ацетон, метанол, этанол, пропанол, диацетоновый спирт, фенол, толуол, ксилол, уайт-спирит, изоцианаты, непредельные мономеры и др. Очень эффективным оказалось применение в этом методе очистки медно-хромового катализатора, состоящего из смеси хромата (60%) и хромита (30%) меди с добавками оксидов меди, хрома и кальция. Процесс окисления (до CO_2 и воды) большинства перечисленных выше веществ происходит при 250—350 °С.

Находят применение и другие катализаторы, в частности катализатор М-2, представляющий собой смесь неблагородных металлов с очень небольшими добавками платины (тысячные доли %), нанесенными на пористый металлический носитель.

Метод огневого обезвреживания газовых выбросов заключается в непосредственном сжигании вредных органических примесей при температурах от 800 до 1000 °С.

Применяются и комбинированные методы очистки, при которых газовые выбросы последовательно подвергают очистке различными способами. К их числу относится, например, довольно широко применяемая схема очистки, согласно которой часть примесей из газовых выбросов вначале экстрагируется водой,

а затем оставшуюся часть подвергают каталитическому окислению.

Биохимический способ очистки используется для очистки сточных вод, содержащих различные органические примеси, способные к биохимическому окислению при наличии в сточных водах биогенных элементов (азота, фосфора, калия). Воды, направляемые на биохимическую очистку, не должны содержать нерастворимых олигомеров и масел, всплывающих на поверхность в процессе отстаивания. Обычно биохимическая очистка эффективна при сравнительно невысокой концентрации органических примесей, так как повышение их концентрации оказывает в большинстве случаев губительное действие на микроорганизмы. Поэтому очень часто сточные воды, направляемые на биохимическую очистку, предварительно разбавляют.

Склонность вещества к биохимическому окислению A (%) определяется отношением

$$A = \frac{\text{БПК}_n}{\text{ХПК}} \cdot 100, \quad (9.1)$$

где БПК_n — биологическая потребность в кислороде, т. е. количество кислорода, использованное в биохимических процессах окисления органических веществ, мг O_2 /мг вещества за определенное время ($n=2; 5; 8; 10$ или 20 сут); ХПК — химическая потребность в кислороде — количество кислорода, эквивалентное количеству расходуемого окислителя (бихромата) для окисления вещества, мг O_2 /мг вещества.

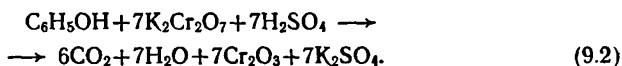
Путем биохимической очистки сточные воды могут быть очищены от таких примесей, как ацетон, изопропанол и бутанол, эпихлоргидрин, резорцин, крезолы, дигидроксидифенилпропан, ароматические углеводороды, циклогексанон, стирол, метилметакрилат, акриловая кислота, винилацетат, формальдегид, ацетальдегид и другие соединения. В зависимости от вида и концентрации вещества степень его извлечения из сточных вод может быть различной. Так, ацетон извлекается полностью и за довольно короткое время ($A_{24ч}=100\%$), формальдегид (при концентрации 160 мг/л) — на 74 , винилацетат — примерно на 60% .

Биохимическая очистка не может быть использована для извлечения акролеина, акрилонитрила, меламина, гексаметилендиамина, алифатических углеводородов, а также тетрахлорида углерода, хлороформа и других соединений. Эти вещества либо неспособны к биохимическому окислению, либо сильно тормозят (даже при очень низких концентрациях) процесс развития микроорганизмов, или оказывают на них губительное действие. Так, тормозящее действие акролеина проявляется уже при его концентрациях в сточных водах $>0,01$ мг/л, гексаметилендиамина и акрилонитрила — соответственно при концентрациях 4 и 20 мг/л. Меламин вообще не способен к биохимическому окислению.

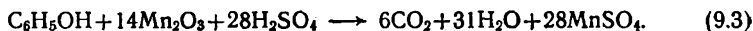
Механические методы очистки, в частности флотацию и фильтрацию, используют главным образом для удаления из сточных вод маслянистых веществ и остатков нерастворимых в воде олигомеров.

Физико-химические методы применяют для удаления из сточных вод самых различных веществ. Так, посредством коагуляции гидроксидом магния удаляют метил- и бутилметакрилат; ацетальдегид можно удалять коагуляцией сульфатом алюминия. Адсорбция активированным техническим углеродом применяется для удаления ряда веществ, в том числе ароматических аминов, акрилонитрила, циклогексанона, крезола, фенола и др.

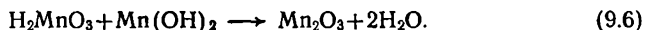
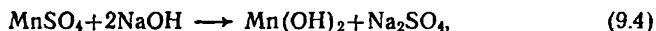
Химические методы, применяемые для очистки сточных вод, весьма разнообразны, что обусловлено главным образом их составом. Для извлечения фенолов чаще других используется окисление бихроматом в присутствии серной кислоты, протекающее по схеме:



Возможно также обесфеноливание сточных вод оксидом марганца:

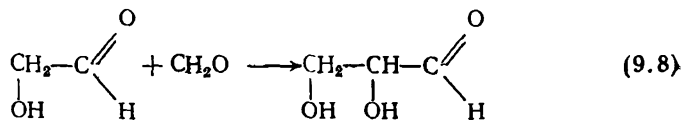
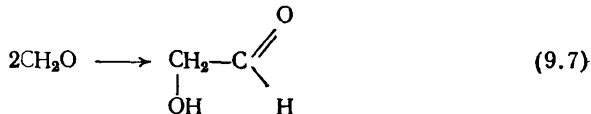


Регенерация Mn_2O_3 происходит в результате протекания следующих реакций:



Этим способом удается очищать сточные воды не только от фенола, но также и от дигидроксибензилпропана и алкилзамещенных одноатомных фенолов. Наилучших результатов (снижение концентрации фенолов на 98,6—99,6%) удается достичь при исходной концентрации фенолов в сточных водах 1000 мг/л.

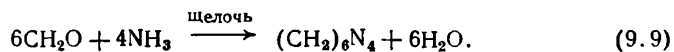
Для очистки сточных вод от формальдегида используется реакция его альдольной конденсации, относительно легко протекающая при температуре $\geq 60^\circ\text{C}$ в присутствии щелочи:



и т. д.

Конечным продуктом альдольной конденсации является гексоза.

Кроме того, формальдегид из сточных вод может извлекаться с помощью аммиака. Взаимодействие формальдегида с аммиаком, приводящее к образованию гексаметилентетрамина, протекает по схеме:



Эта реакция даже при комнатной температуре протекает за полчаса. Если в составе сточных вод помимо формальдегида присутствуют фенол или карбамид, способ очистки заключается в проведении конденсации этих соединений с последующим отделением образовавшегося олигомерного продукта. Меламин удаляется из сточных вод хлорированием. Для извлечения водорастворимых сульфатов обычно используют гидроксид бария; кислые сточные воды нейтрализуют карбонатом магния или кальция.

Термический метод очистки используется для обезвреживания реакционной воды, образующейся при производстве олигоэфиров, а также сточных вод в производстве некоторых диановых эпоксидных олигомеров.

Как правило, ни одним из приведенных выше способов не удается полностью очистить сточные воды, что объясняется в основном двумя факторами: различным характером примесей, одновременно присутствующих в сточных водах, требующих различных методов очистки; невозможностью 100%-ного удаления большинства веществ из сточных вод даже при использовании оптимального способа очистки.

Поэтому на практике часто используют комбинированные методы очистки, заключающиеся в последовательной обработке сточных вод различными способами, что, как правило, обеспечивает наилучшие результаты. Так, в частности, если биохимическая очистка не обеспечивает полной очистки сточных вод, то их направляют далее на химическую доочистку (окисление кислородом, озоном), фильтрацию, обработку коагулянтами и т. д.

При очистке сточных вод, одновременно содержащих фенол и формальдегид, часто используют комплексный метод, заключающийся в последовательном проведении операций конденсации фенола с формальдегидом и обесфеноливания (окислением).

Для повышения эффективности биохимической очистки вод, содержащих некоторое количество легколетучих примесей, тормозящих этот процесс, иногда используют метод предварительной продувки вод дымовыми газами или воздухом (с улавливанием и сжиганием отходящих газов).

9.3. СХЕМЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД И ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Технологический процесс очистки газовых выбросов в производстве алкидных олигомеров дезодорационным методом. Схема дезодорационной установки, предназначенной для очистки газовых выбросов, приведена на рис. 9.1.

Газовые выбросы поступают в скруббер 8, орошаемый водой, откуда, пройдя предварительную очистку, подаются в воздуховод 4, в котором вновь орошаются водой из форсунки 3; после этого выбросы проходят через сепаратор 2 и выбрасываются в атмосферу. Промывные воды сливаются в трубопровод и затем направляются в специальный отстойник на очистку (на схеме не показан).

Очистка газовых выбросов на дезодорационной установке, хотя и обеспечивает достаточно полное удаление фталевого ангидрида и других высококипящих примесей, но в то же время концентрация акролеина в газах еще остается относительно высокой. Поэтому весьма целесообразно после дезодорационной установки направлять газовые выбросы на дополнительную очистку каталитическим окислением.

Технологический процесс очистки сточных (дезодорационных) вод в производстве алкидных олигомеров методом каталитического окисления. Очистка воды методом каталитического окисления проводится в парогазовой фазе. Схема применяемой установки непрерывного действия приведена на рис. 9.2.

Дезодорационная вода из отстойника 1, в котором она отстаивается от механических примесей, передается в сборник 5 и затем насосом-дозатором 8 — в реактор-испаритель 6 через подогреватель 3. Пары воды из испарителя через подогреватель 3 направляются в полочную печь каталитического окисления 4. Туда же с помощью воздуховулки 11 подается необходимый

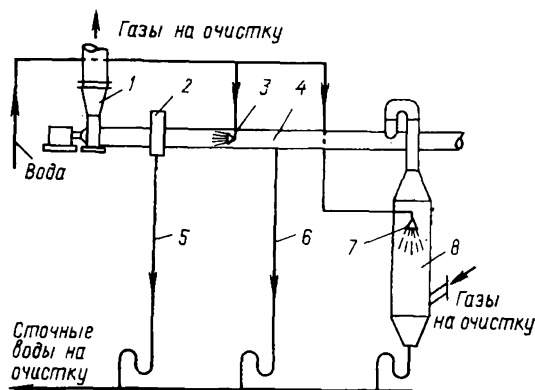


Рис. 9.1. Схема дезодорационной установки:

1 — вентилятор; 2 — сепаратор; 3, 7 — форсунки; 4 — воздуховод; 5, 6 — трубы для стока воды; 8 — скруббер

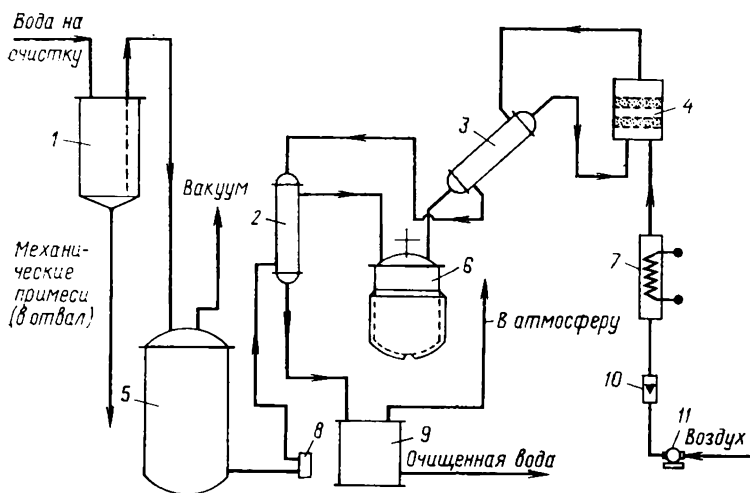


Рис. 9.2. Схема установки для очистки сточных вод методом каталитического окисления:

1 — отстойник; 2, 3 — теплообменники; 4 — печь каталитического окисления; 5 — сборник; 6 — реактор-испаритель; 7 — электроподогреватель; 8 — насос-дозатор; 9 — сборник-разделитель; 10 — ротаметр; 11 — воздуходувка

для окисления воздуха, предварительно подогреваемый до 200—250 °С в электроподогревателе 7. Окисление в печи происходит при 300—320 °С. Очищенная парогазовая смесь, выходящая из печи, последовательно проходит теплообменники 3 и 2 (отдавая свое тепло на подогрев паров воды из реактора-испарителя 6 и сточной воды, поступающей в тот же аппарат); при этом пары воды в парогазовой смеси конденсируются. Образующаяся смесь газа и конденсата поступает в сборник-разделитель 9, из которого газы отводятся в атмосферу, а вода — в систему оборотного водоснабжения.

Технологический процесс очистки сточных вод в производстве водоразбавляемого карбамидомеламинаформальдегидного олигомера, модифицированного метанолом. Схема технологического процесса очистки сточных вод, основанная на обесформалинивании воды по реакции альдольной конденсации в присутствии гидроксида натрия и последующем отделении от нее метанола (с целью регенерации) ректификацией, приведена на рис. 9.3.

По этой схеме сточная вода, подлежащая очистке, из сборника 13 насосом 14 через подогреватель 3 подается в аппарат 9. Туда же подают из весового мерника 1 раствор гидроксида натрия и при 60 °С проводят реакцию альдольной конденсации. По окончании этой операции начинают ректификационную отгонку метанола. Отогнанный метанол (фракция с температурой кипения 64,3—64,9 °С) собирают в приемник 12. Фракцию с более высокой температурой кипения, представляющую собой водно-метанольный дистиллят, собирают в приемниках 10 и 11 и затем направляют на повторную ректификацию.

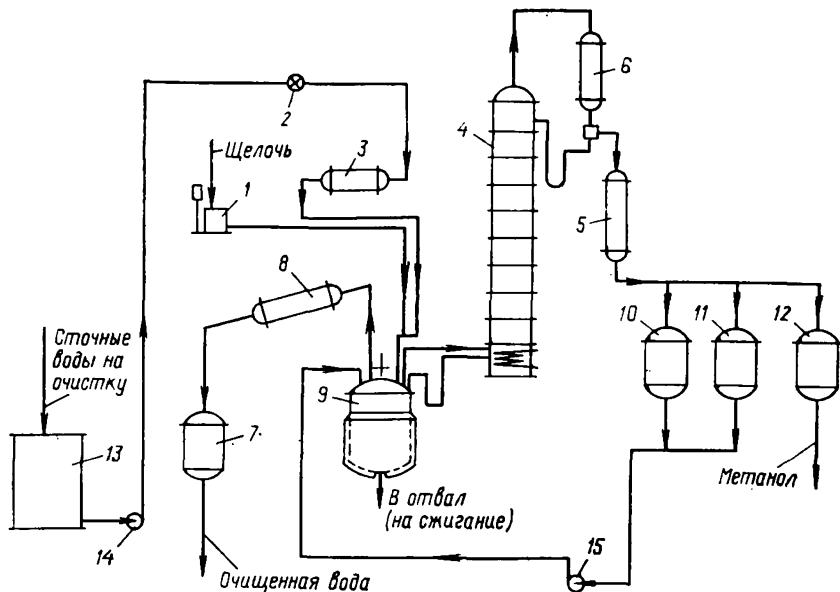


Рис. 9.3. Схема очистки сточных вод водоразбавляемого карбамидоформальдегидного олигомера:

1 — весовой мерник; 2 — жидкостный счетчик; 3 — подогреватель; 4 — ректификационная колонна; 5 — холодильник; 6 — дефлегматор; 7, 10—12 — приемники; 8 — конденсатор; 9 — альдолизер; 13 — сборник; 14, 15 — центробежные насосы

После полного удаления метанола из обесформалиненной воды, находящейся в альдолизере 9, ее перегоняют в приемник 7 и используют в производстве. Кубовый остаток, состоящий преимущественно из продуктов альдольной конденсации формальдегида, продуктов их разложения и органических солей натрия, выводится из аппарата и направляется на сжигание или вывозится в отвал.

Технологический процесс очистки сточных вод в производстве диановых эпоксидных олигомеров методом непосредственной конденсации. Рассмотрим технологический процесс очистки сточных вод, представляющих собой смесь маточника и дистиллята, которые образуются при производстве диановых эпоксидных олигомеров методом непосредственной конденсации при условии, что синтез олигомера ведется в избытке эпихлоргидрина, а осушка и его очистка — в толуольном растворе.

Для очистки сточных вод, образующихся в производстве этих эпоксидных олигомеров, может быть рекомендована схема, по которой маточник (с добавкой или без добавки коагулянта) отстаивается, после чего от него отделяют твердую фазу фильтрованием или центрифугированием, а водную фазу направляют

на выпарку. Поддистиллятную воду подвергают разгонке с целью регенерации толуола, после чего очищают так же, как маточник. Установка, предназначенная для осуществления такого процесса, представлена на рис. 9.4.

Маточник из цеха поступает по трубопроводу в отстойники 1 и 2, работающие попеременно. При отстаивании от воды отделяется толуольный слой, который отводится из верхней части отстойников и направляется на регенерацию. Маточник из отстойников передается на вакуумные фильтры 7 и 8, и затем — в емкость-накопитель 3, из которой через теплообменник (подогреватель) он самотеком попадает в аппарат 10 с погружной горелкой 11 для выпаривания. Парогазовая смесь, выходящая из выпарного аппарата через брызгоуловитель 5, последовательно проходит в теплообменники 4 и 9, в которых охлаждается (с целью конденсации паров воды). Образующаяся смесь газа и конденсата поступает далее в сборники-разделители 15 и 16, из которых газы отводятся в атмосферу, а вода направляется на технологические нужды или на дополнительную биохимическую очистку, после которой сбрасывается в водоемы.

Технологические процессы очистки газовых выбросов при получении олигоуретанов и некоторых полупродуктов для их производства. Способ очистки газовых выбросов определяется концентрацией

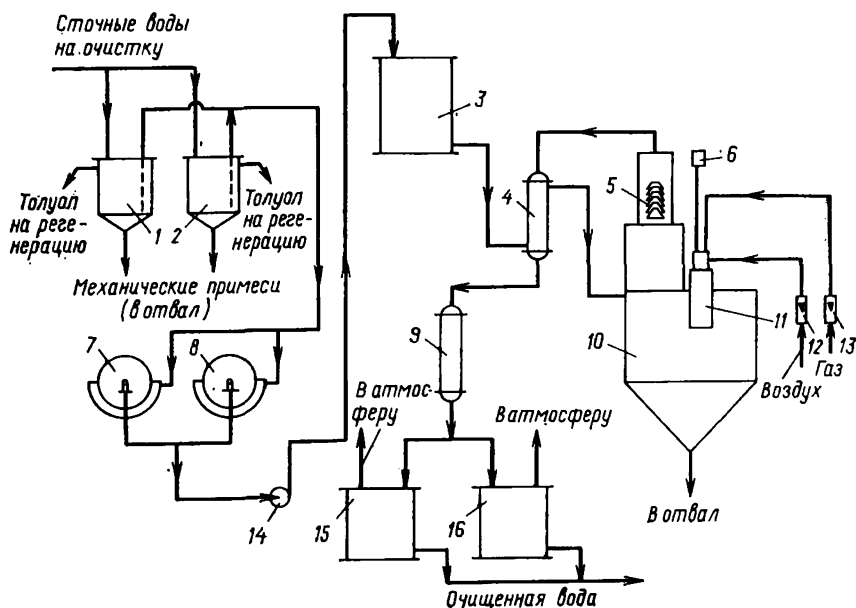


Рис. 9.4. Схема установки для очистки сточных вод огневым обезвреживанием:

1, 2 — отстойники; 3 — емкость-накопитель; 4, 9 — теплообменники; 5 — брызгоуловитель; 6 — бобина зажигания; 7, 8 — вакуум-фильтры; 10 — выпарной аппарат; 11 — горелка; 12, 13 — ротаметры; 14 — центробежный насос; 15, 16 — сборники

диизоцианатов. Газы с небольшим содержанием диизоцианатов направляются из реакционных аппаратов непосредственно на каталитическое сжигание. При высоком содержании диизоцианатов в газах последние вначале подвергают химической очистке и только затем их направляют на каталитическое сжигание.

Для химической очистки выбросов используют 10%-ный водный раствор карбоната аммония. Карбонат аммония, являясь солью слабой кислоты и слабого основания, легко подвергается гидролизу с образованием аммиака. Последний быстро взаимодействует с диизоцианатом с образованием замещенного карбамида.

Схема очистки газовых выбросов с использованием поглотителя (карбоната аммония) показана на рис. 9.5.

Газовые выбросы направляются в барботажную абсорбционную колонну 1, заполненную 10%-ным раствором карбоната аммония, который в ней постоянно циркулирует. Циркуляция раствора осуществляется насосом 7 через сборник 6. Выходящие из колонны 1 газы направляются в барботажную абсорбционную колонну 2, заполненную 40%-ным раствором серной кислоты для улавливания аммиака, унесенного газовым потоком из колонны 1. Затем газы подвергаются доочистке в контактном аппарате каталитического окисления 4, в который они подаются из колонны 2 через подогреватель (теплообменник) 3. В этот же аппарат с помощью воздуходувки 9 подается необходимый для окисления воздух, предварительно подогретый в электроподогревателе 5. Очищенный газ, выходящий из аппарата каталитического окисления, после предварительного охлаждения в теплообменнике 3, выбрасывается в атмосферу.

При очистке газовых выбросов по этой схеме образуются сточные воды, содержащие замещенный карбамид, а также кислые сточные воды из ко-

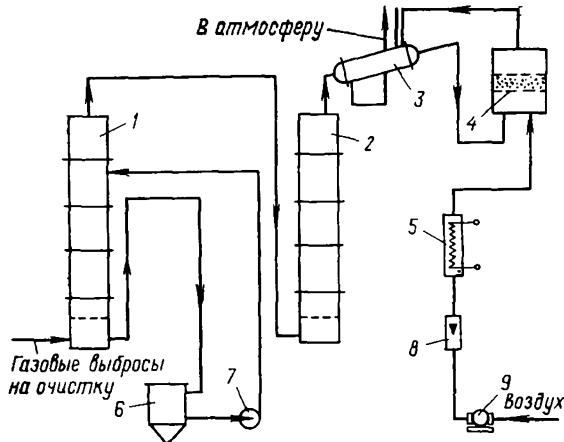


Рис. 9.5. Схема очистки газовых выбросов производства олигоуретанов и полупродуктов для их получения:

1, 2 — барботажные абсорбционные колонны; 3 — теплообменник; 4 — аппарат каталитического окисления; 5 — электроподогреватель; 6 — сборник; 7 — центробежный насос; 8 — ротаметр; 9 — воздуходувка

лонны 2. Замещенный карбамид отделяют от сточных вод фильтрованием и направляют в отвал или на сжигание. Кислые сточные воды подвергаются очистке гидроксидом бария.

Технологический процесс очистки сточных вод от маслянистых веществ и остатков олигомеров. Для очистки сточных вод от маслянистых веществ и остатков олигомеров, нерастворимых в них, целесообразно использование напорной флотации и последующей фильтрации на флотационно-песчаном фильтре.

Сточная вода, подвергаемая очистке напорной флотацией, в виде водно-воздушной смеси с добавкой коагулянта (глинозема) под давлением 0,35—0,40 МПа подается в нижнюю часть флотатора. В результате снижения давления из нее выделяются мельчайшие пузырьки воздуха, которые выносят загрязнения на поверхность водного слоя. Всплывшие загрязнения с помощью скребкового устройства удаляются из флотатора в сборный бак. Вода, подвергнутая предварительной очистке на установке напорной флотации, в виде водно-воздушной эмульсии подается далее в нижнюю часть флотационно-песчаного фильтра, заполненного пористым песчаным наполнителем. Эта смесь проходит вначале через песчаный слой, а затем выделяющийся из нее воздух выносит оставшиеся в воде хлопья скоагулированных частиц загрязнений на поверхность воды, с которой они удаляются. При такой двухступенчатой обработке степень очистки воды достигает 96—99%.

Заключение

Высокий уровень развития промышленности, и в первую очередь, ведущих отраслей техники, постоянно ставит новые серьезные задачи перед лакокрасочной промышленностью: непрерывного совершенствования ее продукции, а также освоения выпуска принципиально новых лакокрасочных материалов с комплексом особых свойств, без которых часто невозможно создание новой техники. Поэтому точное прогнозирование перспектив развития лакокрасочной промышленности без учета возможных изменений требований к лакокрасочным материалам практически невозможно.

В то же время в последнее десятилетие на развитие лакокрасочной промышленности во всем мире оказали серьезное влияние все возрастающие требования к защите окружающей среды, углубление энергетического кризиса и повышение цен на нефтехимическое сырье и органические растворители.

Все это привело к необходимости разработки прогрессивных лакокрасочных материалов, не содержащих органических растворителей или содержащих их в ограниченном количестве. К таким материалам относятся водорастворимые, водоразбавляемые, воднодисперсионные и порошковые материалы, безрастворительные системы со 100%-ным содержанием пленкообразующих веществ, в том числе отверждаемые УФ-облучением и потоком ускоренных электронов, а также лакокрасочные материалы с высоким содержанием основного вещества (ВСОВ).

Производство последних в настоящее время диктуется высоким современным уровнем развития промышленности, потребляющей огромнейшие количества лакокрасочных материалов, что влечет за собой выброс в воздушный бассейн миллионы тонн летучих органических веществ. Сбережение этих веществ для материального производства и защита воздушного океана стали важнейшей задачей времени.

Сочетание экологической полноценности лакокрасочного материала с его высокими эксплуатационными характеристиками является основным критерием «покрытий будущего».

Очевидно, что экологически полноценные материалы — это не просто обычные традиционные лакокрасочные материалы с сокращением или полным исключением органических растворителей из их состава, а принципиально новые материалы с новой технологией производства и применения. Создание таких материалов является революцией в технологии лакокрасочных покрытий, продиктованной временем на данном этапе развития.

Динамика изменения относительной доли традиционных и прогрессивных лакокрасочных материалов (на примере лакокрасочной промышленности США), прогнозируемая до 1993 г., представлена в табл. 1. Из этих данных очевидно резкое сокращение доли традиционных органорастворимых материалов с 78% в 1973 г. до 23% в 1993 г.; увеличение доли прогрессивных материалов с высоким содержанием основного вещества и материалов на водной основе, выпуск которых к 1993 г. в сумме составит более 65%. Несмотря на то, что относительная доля порошковых материалов остается до 1993 г. невысокой ($\approx 6\%$), характерным является высокий темп роста их производства.

Таблица 1. Динамика производства прогрессивных лакокрасочных материалов (%)

Вид лакокрасочного материала	1973 г.	1983 г.	1993 г.
Органорастворимые:			
традиционные (кроме нитролаков)	60	43	19
нитролаки	18	11	4
с высоким содержанием основного вещества	8	15	31
неводные дисперсии	1	2	1
Водные:			
эмульсии (латексы)	8	11	19
водорастворимые и водно-дисперсионные (в том числе электроосаждаемые)	4	10	17
Другие:			
порошковые	1	3	6
УФ- и радиационного отверждения	1	2	3

Таблица 2. Структурный ассортимент (%) лакокрасочной промышленности в США

Олигомеры	1977 г.	1982 г.	1983 г.	1987 г.
Алкидные и полиэфирные	33,6	31,8	31,4	27,8
Акриловые	17,7	18,8	20,6	22,3
Виниловые (ПВХ и ПВА)	17,7	18,4	18,0	18,5
Эпоксидные	5,8	6,3	6,3	7,0
Уретановые	4,4	5,6	5,3	6,8
Карбамидо- и меламиноформальдегидные	3,8	3,4	—	3,0
Нитратцеллюлозные	2,7	2,4	2,3	2,1
Фенолоформальдегидные	1,1	1,2	—	1,1
Прочие	13,2	12,1	16,1	11,4

Следует особо подчеркнуть, что увеличение относительной доли прогрессивных лакокрасочных материалов не вызовет резкого изменения соотношения в структурном ассортименте лакокрасочной продукции в целом (см. табл. 2). Как видно, за 10 лет в США в структурном ассортименте (по полимерам отдельных типов) лишь несколько уменьшилась доля алкидных олигомеров (при некотором росте производства акрилатов). Относительная доля олигомеров других типов изменилась незначительно. Таким образом, изменение ассортимента за счет увеличения доли прогрессивных лакокрасочных материалов различных типов происходит в пределах каждого типа пленкообразующих, что также свидетельствует о глубоких, коренных изменениях в принципах подхода к получению и применению лакокрасочных материалов. Эта картина в целом характерна и для развития всей мировой лакокрасочной промышленности.

В настоящее время отечественной промышленностью производится более 3 млн. т лакокрасочной продукции (свыше 1500 видов), для выпуска которой используется более 500 наименований химических соединений — гораздо больше, чем в любой другой подотрасли химической промышленности.

Поэтому проблема обеспечения сырьем является одной из серьезных задач, которая стала особенно острой в условиях обострившегося энергетического кризиса и экологических ограничений, направленных на резкое сокращение применения токсичных продуктов, особенно безвозвратно теряемых с газовыми выбросами и сточными водами. В то же время переход к новым прогрессивным лакокрасочным материалам также обуславливает изменение тенденций сырьевой политики.

Прежде всего, переход к выпуску новых прогрессивных материалов (водных, органо- и аэродисперсий) обусловил резкое увеличение потребления крупнотоннажных карбоцепных поли-

меров, таких как поливинилацетат, поливинилхлорид, полиэтилен и его сополимеры и др. Учитывая относительно малую стоимость и доступность полимеров этих видов, их применение в лакокрасочной промышленности во многом способствовало увеличению выпуска лакокрасочной продукции и резкому сдвигу ее ассортимента в пользу прогрессивных материалов.

Особого внимания заслуживает проблема использования в лакокрасочной промышленности такого вида сырья, как растительные масла. В структуре ассортимента развитых капиталистических стран доля маслосодержащих лакокрасочных материалов составляет 30—35% от общего объема выпуска. В основном это алкидные лаки и эмали.

Относительно большой удельный вес модифицированных маслами алкидов в мировой лакокрасочной промышленности обусловлен их низкой стоимостью и технологичностью в сочетании с умеренной токсичностью. Алкиды способны отверждаться в широком температурно-временном интервале с образованием покрытий достаточно высокого качества, хотя и не самых долговечных. Учитывая невозобновляемость ресурсов нефтяного сырья, следует ожидать, что растительные масла, являющиеся ежегодно возобновляемым сырьем, и в будущем останутся важным компонентом лакокрасочных материалов (преимущественно — типа алкидных) со стабильным объемом потребления.

Отечественной лакокрасочной промышленностью потребляется в настоящее время неоправданно большое количество растительных масел, основная доля которых используется для производства олиф и масляных красок и в меньшей степени — алкидных материалов. Выпуск маслосодержащих пленкообразующих в нашей стране составляет около 60%. В среднем расход масел на 1 т выпускаемых лакокрасочных материалов к настоящему времени составляет 148 кг. Алкиды значительно менее маслосъемки, чем олифы и масляные краски (расход масла на 1 т олиф и масляных красок в среднем составляет 700 кг; на 1 т алкидов — в 2 раза меньше) и в то же время покрытия на их основе имеют гораздо более высокие эксплуатационные свойства. Поэтому исключение масляных красок и олиф из ассортимента лакокрасочной продукции является насущной задачей сегодняшнего дня. Ее решение будет не только способствовать улучшению качества продукции в целом, но и позволит значительно сократить удельный расход масел в расчете на 1 т материала.

Возможность экономии растительных масел, применяемых для нужд лакокрасочной промышленности, постепенно привлекает внимание специалистов.

Масла — не только ценные технические продукты, находящие самое разнообразное применение, но и пищевые продукты. Под посевы масличных культур ежегодно отводятся большие площади лучших пахотных земель (для получения 1 т подсолнечного

масла необходимо 2—2,5 га земли). Исключение олиф и масляных красок из ассортимента продукции — лишь одно из возможных направлений экономии масел.

Второе направление экономии растительных масел — снижение маслосемкости алкидных олигомеров, реализуемое несколькими путями:

заменой масел различными видами синтетических кислот и другими реакционноспособными заменителями;

расширением известных способов модификации алкидов с помощью инертных и стойких к гидролизу модификаторов (кремнийорганических соединений, акрилатов);

использованием известных методов повышения реакционной способности алкидов с низким уровнем ненасыщенности за счет каталитических процессов, реакций соле- и комплексобразования и т. д. Следует отметить, что это направление является достаточно перспективным, так как может привести и к получению качественно новых алкидных материалов.

Немаловажную роль, особенно в условиях существующего в нашей стране дефицита сырья, имеет также наметившаяся тенденция использования при производстве алкидов многотоннажных отходов смежных подотраслей химической промышленности (нефтехимия, основной органический синтез). К их числу относится масло ПОД — кубовый остаток производства капролактама, представляющий собой смесь высокомолекулярных продуктов окисления циклогексанола и дегидрирования циклогексанола; нефтеполимерные смолы; кубовый остаток ректификации стирола (КОРС) — раствор низкомолекулярного полистирола в стироле.

Важной задачей лакокрасочной промышленности является повышение качественных характеристик лакокрасочных материалов, что позволит не только удовлетворить возросшие требования различных потребителей, но и постепенно снизить расход лакокрасочных материалов за счет повышения долговечности покрытий. Таким образом, повышение качества следует рассматривать как интенсивный путь развития лакокрасочной промышленности, который несомненно является более целесообразным, нежели простое наращивание мощностей по производству продукции более низкого качества.

Совершенствование технологии производства — один из важных рычагов улучшения качественных показателей лакокрасочных материалов. Дальнейший путь развития лакокрасочных производств — это использование механизированных и автоматизированных технологических линий на основе современных систем регулирования и оптимизации технологических процессов с применением микропроцессорной техники и компьютеров.

Решение проблемы совершенствования и автоматизации технологических процессов, в свою очередь, оказывается затрудни-

тельным из-за выпуска многомарочного ассортимента продукции (в СССР, например, выпускается около 1500 различных лакокрасочных материалов), что явно не оправданно. Кроме этого, при таком ассортименте снижается коэффициент использования оборудования, происходят большие материальные потери за счет частых переходов с выпуска одной марки на другую и по сути исключается целесообразность организации крупных непрерывных технологических линий. Неудобен многомарочный ассортимент и для потребителей, так как в этом случае затрудняется выбор оптимальных систем покрытий для конкретных условий эксплуатации, а также усложняется снабжение, неоправданно возрастают грузоперевозки и нормативные запасы продукции.

Целенаправленная унификация ассортимента — серьезный резерв улучшения качества и интенсификации лакокрасочной промышленности.

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК*

Баттерд Г., Трегер Д. У. Свойства привитых и блок-сополимеров: Пер. с англ./Под ред. А. Г. Сироты. Л.: Химия, 1973. 216 с.

Бахман А., Мюллер К. Фенопласты. Пер. с нем. М.: Химия, 1978. 288 с.

Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций: Пер. с нем. М.: Мир, 1977. 658 с.

Беляева К. П., Тодорова Т. В., Штанько Н. Г. Лакокрасочные материалы для отделки изделий из дерева. М.: Химия, 1971. 160 с.

Бендер М. Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот: Пер. с англ./Под ред. В. К. Антонова. М.: Мир, 1964. 192 с.

Берлин Ал. Ал., Вольфсон С. А., Ениколопан Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978. 320 с.

Благодарова А. А., Непомнящий А. И. Лаковые эпоксидные смолы. М.: Химия, 1970. 248 с.

Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров: Пер. с англ./Под ред. А. Я. Малкина. М.: Химия, 1976. 416 с.

Верхоланцев В. В. Водные краски на основе синтетических полимеров. Л.: Химия, 1968. 200 с.

Вирпиша З. Бжезиньский Я. Аминопласты. Пер. с польск. М.: Химия, 1973. 344 с.

Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука (АН СССР, Сибирское отделение), 1976. 413 с.

Голосов А. П., Динцес А. И. Технология производства полиэтилена и пропилена. М.: Химия, 1978. 216 с.

Григорьев А. И., Верхоланцев В. В. //Лакокрас. материалы и их прим. 1985, № 6. С. 1—6.

Грушко Я. М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. Л.: Химия, 1976. 128 с.

Дисперсионная полимеризация в органических средах: Пер. с англ./Под ред. В. И. Елисейевой и И. С. Лишанского. Л.: Химия, 1979. 340 с.

* Помимо приведенной библиографии использованы также материалы ряда отечественных и зарубежных периодических изданий.

- Донцов А. А., Лозовик Г. Я., Новицкая С. П. Хлорированные полимеры. М.: Химия, 1979. 232 с.
- Дринберг С. А., Верхованцев В. В. Органодисперсионные лакокрасочные материалы и покрытия. М.: Химия, 1976. 144 с.
- Дринберг С. А., Ицко Э. Ф. Растворители для лакокрасочных материалов. Л.: Химия, 1986. 208 с.
- Дымент О. Н., Казанский К. С., Мирошников А. М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1976. 373 с.
- Жидкие углеводородные каучуки/М. М. Могилевич, Б. С. Турков, Ю. Л. Морозов, Б. Ф. Уставщиков. М.: Химия, 1983. 200 с.
- Ерусалимский Б. Л., Любецкий С. Г. Процессы ионной полимеризации. Л.: Химия, 1974. 256 с.
- Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985. 280 с.
- Ингольд К. Теоретические основы органической химии: Пер. с англ. М.: Мир, 1973. 1056 с.
- Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979. 248 с.
- Использование полимеризационных смол при получении лакокрасочных материалов. М.: НИИТЭХИМ, 1986. 47 с.
- Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987. 256 с.
- Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе: Пер. с англ./Под ред. Ф. А. Шутова. М.: Химия, 1983. 280 с.
- Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982. 224 с.
- Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968. 414 с.
- Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972. 695 с.
- Кочнова Э. А., Фомичева Т. Н., Сорокин М. Ф. Аппаратурно-технологические схемы производства пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1978. 92 с.
- Кузьмичев В. И., Абрамян Р. К., Чагин М. П. Водорастворимые пленкообразователи и лакокрасочные материалы на их основе. М.: Химия, 1986. 151 с.
- Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
- Лазарев А. И., Сорокин М. Ф. Синтетические смолы для лаков. М.: Госхимиздат, 1953. 400 с.
- Лакокрасочные материалы на основе акриловых смол. М.: НИИТЭХИМ, 1981. 35 с.
- Лакокрасочные материалы на основе эпоксидных смол. М.: НИИТЭХИМ, 1984. 40 с.
- Лакокрасочные материалы с высоким сухим остатком. М.: НИИТЭХИМ, 1984. 69 с.
- Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам: Пер. с англ./Под ред. Н. В. Александрова. М.: Энергия, 1973. 415 с.
- Лившиц М. Л., Пишьялковский Б. И. Лакокрасочные материалы (справочное пособие). М.: Химия, 1982. 300 с.
- Лившиц Р. М., Добровинский Л. М. Заменители растительных масел в лакокрасочной промышленности. М.: Химия, 1987. 160 с.
- Лившиц Р. М.//Лакокрас. материалы и их прим. 1987. № 1. С. 5—9.
- Липатова Т. Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наукова думка, 1974. 207 с.
- Манеров В. Б., Каверинский В. С., Жечев С. С.//Лакокрас. материалы и их прим. 1983. № 5. С. 1—3.
- Манусов Е. Б. Контроль и регулирование технологических процессов лакокрасочных производств. М.: Химия, 1977. 120 с.
- Могилевич М. М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л.: Химия, 1977. 176 с.

- Моррисон Р., Бойд Р.* Органическая химия: Пер. с англ./Под ред. Н. К. Коробициной. М.: Мир, 1974. 1132 с.
- Молотова В. А.* Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий. М.: Химия, 1978. 112 с.
- Мэнсон Дж., Сперлинг Л.* Полимерные смеси и композиты: Пер. с англ./Под ред. Ю. К. Годовского. М.: Химия, 1979. 439 с.
- Ношей А., Мак-Грат Дж.* Блок-сополимеры: Пер. с англ./Под ред. Ю. К. Годовского. М.: Мир, 1980. 478 с.
- Олигоорганосилоксаны/Под ред. М. В. Соболевского.* М.: Химия, 1985. 269 с.
- Омельченко С. И.* Сложные олигоэферы и полимеры на их основе. Киев: Наукова думка, 1976. 216 с.
- Оудиан Дж.* Основы химии полимеров: Пер. с англ./Под ред. В. В. Коршака. М.: Мир, 1974. 614 с.
- Охрименко И. С., Верхованцев В. В.* Химия и технология пленкообразующих веществ. Л.: Химия, 1978. 392 с.
- Панишин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С.* Фторопласты. Л.: Химия, 1978. 232 с.
- Паттон Т.* Технология алкидных смол. Составление рецептур и расчеты: Пер. с англ./Под ред. К. П. Беляевой. М.: Химия, 1970. 127 с.
- Полимеризационные пленкообразователи/Под ред. В. И. Елисеевой.* М.: Химия, 1971. 214 с.
- Полимеризация виниловых мономеров: Пер. с англ.* М.: Химия, 1973. 310 с.
- Применение углеводородных смол в качестве пленкообразователей для лакокрасочных покрытий.* М.: НИИТЭХИМ, 1984. 33 с.
- Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров: Пер. с англ.* М.: Мир, 1977. 645 с.
- Роговин Э. А.* Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972. 520 с.
- Розенберг Б. А., Иржак В. И., Ениколопан Н. С.* Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975. 240 с.
- Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И., Жигалова К. А.* Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 1987. 224 с.
- Саундерс Дж. Х., Фриш К. К.* Химия полиуретанов: Пер. с англ./Под ред. С. Г. Энтелеса. М.: Химия, 1968. 470 с.
- Сахарнов А. В., Зега И. П.* Очистка сточных вод и газовых выбросов в лакокрасочной промышленности. М.: Химия, 1979. 184 с.
- Седов Л. Н., Михайлова Э. В.* Ненасыщенные полиэферы. М.: Химия, 1977. 232 с.
- Силинг М. И.* //Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИ. 1977. Т. 11. С. 119—162.
- Сирога А. Г.* Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия, 1984. 152 с.
- Соломон Д. Г.* Химия органических пленкообразователей: Пер. с англ./Под ред. В. Е. Гуля. М.: Химия, 1971. 319 с.
- Сперлинг Л.* Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы: Пер. с англ./Под ред. В. Н. Кулезнева. М.: Мир, 1984. 328 с.
- Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов: Справочное пособие/Гольдберг М. М., Ермолаева Т. А., Лившиц М. Л. и др.* М.: Химия, 1978. 512 с.
- Тагер А. А.* Физикохимия полимеров. 3-е перераб. изд. М.: Химия, 1979. 544 с.
- Тенденции развития мировой лакокрасочной промышленности.* М.: НИИТЭХИМ, 1986. Вып. 2. 59 с.
- Терней А.* Современная органическая химия. М.: Мир, 1981, Т. 1. 678 с.; Т. 2. 651 с.
- Технология пластических масс/Под ред. Коршака В. В.* М.: Химия, 1985. 560 с.

- Толмачев И. А., Верхованцев В. В.* Новые вододисперсионные краски. Л.: Химия, 1979. 197 с.
- Фракционирование полимеров: Пер. с англ./Под ред. М. Кантова. М.: Мир, 1971. 444 с.
- Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982. 400 с.
- Хананашвили Л. М., Андрианов К. А.* Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1983. 415 с.
- Харлампович Г. Д., Чуркин Ю. В., Фенолы.* М.: Химия, 1974. 376 с.
- Химические реакции полимеров: Пер. с англ./Под ред. З. А. Роговина. М.: Мир, 1967. Т. 1. 503 с.; Т. 2. 536 с.
- Хэм Д.* Сополимеризация: Пер. с англ./Под ред. В. А. Кабанова. М.: Химия, 1971. 615 с.
- Целлюлоза и ее производные: Пер. с англ./Под ред. З. А. Роговина. М.: Мир. 1974. Т. I. 499 с.; Т. II. 510 с.
- Шварц М.* Анионная полимеризация: Пер. с англ./Под ред. Н. С. Ениклопьяна. М.: Мир, 1971. 669 с.
- Энтелис С. Г., Евреинов В. В. Кузаев А. И.* Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985. 304 с.
- Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. Т. 1, 1972. 1224 с.; Т. 2. 1032 с.; Т. 3, 1977. 1152 с.
- Яковлев А. Д.* Порошковые краски. Л.: Химия, 1987. 216 с.
- Яковлев А. Д., Здор В. Ф., Каплан В. И.* Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе. Л.: Химия, 1979. 252 с.
- Яновская Л. А.* Современные теоретические основы органической химии. М.: Химия, 1978. 360 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аддукты

- Дильса — Альдера 170
 - ДГУ 323
 - ТДИ 323
 - ТДИ/ГМИ-изоцианурат 325, 328, 329
- Азеотропный процесс 120
- Акриламид 368
- Акриловая кислота 368 сл.
- Акрилонитрил 368
- Алифатические амины 172
- Алифатические полиамины 298
- Алифатические эпоксидные олигомеры 281 сл.
- Алкидная константа 162
- Алкидноакриловые сополимеры 171
- Алкидностирольные сополимеры 169, 170
- Алкидные олигомеры 115, 140 сл.
- виды (по содержанию растительных масел) 145
 - водоразбавляемые 159
 - синтез 168
 - высыхающие 157
 - невсыхающие 157
 - рецептура 160
 - свойства и применение 157, 168, 169
 - синтез 146 сл.
 - структура 154 сл.
 - технология получения 164 сл.
 - функциональный состав 156
- Алкиды см. Алкидные олигомеры
- Ангидриды карбоновых кислот 303, 304
- Анионная полимеризация 61 сл.
- Антипирены 11
- Антиоксиданты 11, 354, 394
- Ароматические амины 300
- Атактические полимеры 65
- Ацетат целлюлозы 445
- Ацетобутират целлюлозы 445

Бензойная кислота 145

- Биохимический метод очистки сточных вод 453, 454
- Битумы 432 сл.
- Бутилметакрилат 368

Винилацетат 376 сл.

- Винилиденхлорид 356
- Винилхлорид 352 сл.
- Вододисперсионные краски 315, 372, 378
- Водные дисперсии полимеров 88 сл.
- Водоразбавляемые олигомеры 239 сл.
 - карбамидо- и меламиноформальдегидные 247, 248
 - фенолформальдегидные 218 сл.
 - эпоксифиры 293, 294
 - и материалы на их основе 315, 372, 419 сл.
- Водорастворимые олигомеры 242, 243
 - фенолформальдегидные 218

Галогенсодержащие полимеры

- получаемые радикальной полимеризацией и сополимеризацией 352 сл.
- химической модификацией 360 сл.

Гелеобразование 408 сл.

- Гетерополиконденсация 21, 22
- Гетероцепные полимеры 18, 19
- Гидроксиметилирование 181, 189
- Гидроксиэтилакрилат 369
- Глифтали 141
- Глицериновые эфиры жирных кислот 392
- Глицидилметакрилат 369
- Глицидиловые эфиры 281
- Гомополиконденсация 21
- Грунтовки 12

- Дегидратация касторового масла 410, 411
 Дезодорационная установка 457
 Диановые эпоксидные олигомеры 269 сл.
 синтез 271
 состав и характеристика 275
 технология производства 274 сл.
 — — сточные воды 450
 этерифицированные 289 сл.
Дильса — Альдера реакция 287, 293
 аддукты 170
 Диспергаторы 87
 Дисперсии полимеров 88 сл.
 Дисперсионная полимеризация 71, 72
 Дицианамид 300, 301

 Живущие полимеры 62, 63, 104
 Жидкие углеводородные каучуки 348 сл.
 Жирнокислотный метод получения алкидов 149 сл.
 Жирность олигомера 161
 Жирные кислоты и масла 393

 Изоатактические полимеры 65
 Изоцианатные отвердители 304, 305
 Изоцианаты
 блокированные 331
 полимеризация 322
 реакции 316 сл.
 строение 316 сл.
 Ингибиторы полимеризации 51, 52
 Инден 385, 386
 Инден-кумароновые олигомеры 385 сл.
 Инициаторы полимеризации 45, 47, 48, 61 сл., 353, 358
 Ионная полимеризация 57 сл.
 Ионно-координационная полимеризация 64 сл.

 Канифоль 143, 426 сл.
 канифольно-малеиновые аддукты 429, 430
 резинаты 430
 эфиры 428

 Карбамид 182, 244
 Карбамидо- и меламинаформальдегидные олигомеры 449
 Карбамидоформальдегидные олигомеры 181 сл., 221 сл.
 виды 238
 водоразбавляемые 239 сл.
 водорастворимые 242, 243, 247
 исходное сырье 221
 классификация 222
 органорастворимые 238 сл.
 синтез 222 сл.
 технология получения 238 сл.
 тиловые рецептуры 239, 240
 Карбоксилсодержащие олигомеры 371
 Карбониевый ион 307
 Карбоновые кислоты 110 сл.
 Карбоцепные полимеры 18, 19
 Касторовое масло 440, 411
 Катализ
 кислотный 112, 113, 190 сл.
 основной 194 сл.
 Катализаторы полимеризации 57, 388
 Циглера — Натта 343, 344, 349
 Каталитическое окисление (метод обезвреживания газовых выбросов) 453
 Катионная полимеризация 58 сл.
 Каучуки 348 сл.
 Кислотные отвердители 301 сл.
 Константа
 скорости реакции 116
 сополимеризации 369
 Копалы 430, 431
 Краски (определение) 12
 Кремнийорганические покрытия 263, 264
 Кремнийорганические полимеры 248 сл.
 и материалы на их основе 257 сл.
 Кумарон 385

 Лаки (определение) 11
 Лаковый коллоксилин 444, 445
 Лакокрасочные материалы
 на основе карбамидо- и меламина

- Лакокрасочные материалы**
 ноформальдегидных олигомеров 243 сл.
 — — олигоэфирмалеинатов 136, 137
 — — полиакрилатов 372
 — — эфиров целлюлозы 446, 447
нитроалкидные 447
 определение 10
 с высоким содержанием основного вещества 124, 125
- Линейные полимеры** 17
- Лиюфильные дисперсии** 84 сл.
- Лиюфобные дисперсии** 84, 86 сл.
- Льюиса кислоты и основания** 307, 308
- Макромономеры** 101 сл.
- Малеинизация масел** 412, 413
- Малеиновый ангидрид** 301
- Масляные лаки** 421 сл.
- Межфазная поликонденсация** 39, 40
- Меламиноформальдегидные олигомеры** 181 сл., 221 сл., 305, 306
 виды 238
 исходное сырье 221
 водоразбавляемые 240
 водорастворимые 242
 классификация 220
 органорастворимые 238 сл.
 рецептуры 240
 синтез 230 сл.
 технология получения 238 сл.
- Меламин** 182, 231 сл., 244
- Метакриловая кислота** 368 сл.
- Метиленкарбамид** 226
- Метилметакрилат** 368
- Механические методы очистки сточных вод** 453, 455
- Модификаторы** 244, 263
- Молекулярная масса** 14
- Молекулярно-массовое распределение олигомеров** 15 сл., 28 сл., 50, 117, 155
 кривые 17, 18
- Наполнители** 11
- Нефтеполимерные смолы** 389 сл.
- Нитрат целлюлозы** 444
- Нитратцеллюлозные лаки** 446, 447
- Нитрация целлюлозы** 438, 439
- Новолачные олигомеры** 192, 193, 201 сл., 279
 свойства 281
 структура 279
 технология производства 205, 206
- Нуклеофильные агенты** 110 сл., 172, 183, 184
- α-Оксиды** 307 сл.
- Обрыв цепи** 49 сл.
 обрыватели 104
- Огневое обезвреживание (метод)** 453
- Окислительная полимеризация масел** 340, 399
- Олигоамидоамины** 299, 300
- Олигоамиды**
 синтез 177
 технологическая схема производства 178
- Олигобутадienes** 349, 350
- Олигомеры**
 определение 13
 типы 99 сл.
- Олигоорганосилоксаны** 450
- Олигоуретанакрилаты** 335
- Олигоуретаны**
 газовые выбросы и сточные воды при производстве 451, 461, 462
- Олигоэфиракрилаты** 137 сл.
- Олигоэфирмалеинаты**
 материалы на их основе 136, 137
 пленкообразование 133 сл.
 синтез 128 сл.
- Олигоэфиры** 114 сл.
 газовые выбросы и сточные воды при производстве 449
 для материалов с высоким содержанием основного вещества 124
 — полиуретанов 122 сл.
 на основе терефталевой кислоты 125 сл.
 немодифицированные 115 сл., 122 сл.
 ненасыщенные 115, 122 сл., 138, 139

Олигоэфиры
основные типы 116
очистка сточных вод и газовых выбросов при производстве 457 сл.
синтез 121, 123, 124
модифицированные (алкиды) 140 сл.

Олифы 413 сл.

Омыление масел 398

Органодисперсионные материалы 372, 373

Органозоли 354

Органорастворимые олигомеры 246, 247
и материалы на их основе 372

Осветление (метод) 453

Отвердители 100, 101, 244, 365
изоцианатные 304, 305
каталитического действия 307 сл.
кислотные 301 сл.
сшивающие 296 сл.
карбамидоформальдегидные олигомеры 305

Отверждение покрытий 365, 366, 371
реакционноспособных олигомеров 102, 103
эпоксидных пленкообразующих 295 сл.

Отстаивание (метод) 453

Очистка сточных вод и газовых выбросов 452 сл., 462

Пигменты (определение) 11

Пиролиз 389, 390

Пентафталы 141

Передача цепи на полимер 377

Перезтерификация 117, 118, 120

Пероксиды 353, 361

Перхлорвинил 361 сл.

Пластизоли 88

Пластификаторы 11, 354

Пленкообразование
алкидов 163, 164
масел 407 сл.
олигоэфирмалеиновых 133 сл.
температура 176

Пленкообразующие вещества
определение 10
получение по реакциям полимеризации и полимераналогичных превращений 341 сл.
растворы 77 сл.

Пленкообразующие системы 10, 13, 95 сл.
без растворителей 94, 95
порошковые 92 сл.
типы 76 сл.

Полиамиды 109 сл., 171 сл.

Полиакрилаты 368 сл.
материалы на их основе 372
технология производства 373 сл.

Полиамины 298

Поливинилацетаты 383, 384

Поливинилацетат 376 сл., 383

Поливинилбутираль 381, 384, 385

Поливиниловый спирт 379, 380

Поливинилформаль 381, 384

Поливинилхлорид 352 сл., 361

Поливинилэтилен 381

Полидисперсность 14

Полиизоцианат-биурет 336, 337

Полиизоцианаты 326 сл.

Полинимиды 109 сл.
области применения 181
процесс получения 178 сл.

Поликонденсация 19, 25 сл., 102, 116 сл.
в расплаве 36, 37
— в растворе 37
гидролитическая 253 сл.
межфазная 39, 40
реакции 20 сл.
способы проведения 36 сл.
трехмерная 33, 34
эмульсионная 38

Полимеризация 19, 20
в массе 67, 68
— в растворе 68 сл.
дисперсионная 71, 72
ингибиторы процесса 51, 52
иницирование 45 сл., 61 сл., 353, 358,
ионная 57 сл.

Полимеризация
ионно-координационная 64 сл.
катионная 58 сл.
окислительная 340, 399
радикальная 45 сл., 103
скорость 112
степень 13
суспензионная 72, 73, 352
термодинамика 41 сл.
технологические способы проведения 67 сл.
эмульсионная 70, 71, 353, 378

Полимеры
атактические 65
на основе акриловой и метакриловой кислот 368 сл.
— — непредельных углеводородов 342 сл.
сетчатые 17, 107, 108
тактические 65
химические превращения 73 сл.

Полиолефины 360, 363

Полиоолы 326 сл.

Полиорганосиланы 248 сл.

Полиорганосилоксаны 248 сл.

модификация 261, 263

отверждение 262, 263

получение 257 сл.

свойства 262

Полиприсоединение 19, 35, 102, 103

Полипропилен 346, 347

Политетрафторэтилен 357 сл.

Политрифторхлорэтилен 359, 360

Полиуретановые лакокрасочные материалы 323 сл.

на основе полиизоцианатов и полиолов 326

отверждение 327 сл.

свойства покрытий 330

сырье и полупродукты 323 сл.

технология получения 336 сл.

Полиуретаны 122 сл., 315 сл.

Полифенилсилоксан 263

Полиэтилен 342 сл.

виды 344

свойства покрытий на его основе

346

Полиэтилен

сульфохлорированный 365, 366

характеристики 345

хлорированный 363

Полиэпоксиды 279, 280

Полиэфир 109 сл., 114

Порошковые краски 354, 372

и материалы на их основе 312, 313

Преполимеры 329, 338, 339

Прилежаева реакция 284

Природные смолы 426 сл.

Промоторы 424

Протонодонорные соединения 267 сл.

Радикальная полимеризация 45 сл., 103, 352 сл.

винилхлорида 352

кинетическая схема процесса 47 сл.

тетрафторэтилена 357, 358

Разбавители 80, 86

Разветвленные полимеры 17, 377, 378

Растворимость

параметр растворимости 78, 79

фазовая диаграмма

Растворители 94, 283, 311, 362, 363, 366, 390

параметр растворимости 78, 79

смесевые 83, 84

фазовая диаграмма полимер — растворитель 82

Растительные масла 141, 145, 392 сл.

классификация 395

отходы при переработке 452

очистка 396, 397

продукты модификации непредельных соединений 418, 419

— переработки 401 сл.

состав 394

Расщепление масел 398

Рафинирование масел 397

Резинаты 430

Резольные олигомеры 196 сл., 201

технология производства 205 сл.

Рост цепи 48, 49

Сетчатые полимеры 17, 107, 108
Сетчатые структуры
 формирование 97 сл.
Сиккативы 400, 423 сл.
 технология получения 425
Синдиотактические полимеры 65
Синтетические жирные кислоты 142, 143
Соапстоки 397, 398
Сополиконденсация 22
Сополимеризация 53 сл.
Стабилизаторы полимеризации 358
Степень
 завершенности реакции 109
 полидисперсности 14
 полимеризации 13
 хлорирования 362, 364
Стереоизомеры 64 сл.
Сточные воды при производстве пленкообразующих веществ 449 сл.
 механические методы очистки 453, 455
Сульфохлорированный полиэтилен 365, 366
Суспензионная полимеризация 72, 73, 352

Тактические полимеры 65
Талловое масло 143, 144
Телехеловые олигомеры 105, 106
Теломер 51
Температура
 пленкообразования 176
 размягчения полимера 175
 формирования покрытий 96
Терефталевая кислота 125 сл.
Термический метод очистки сточных вод 456
Термо- и светостабилизаторы 11
Термопластичные полимеры 23
Термореактивные полимеры 23, 372
Тетрафторэтилен 357, 358
Технологические схемы производства
 алкидных олигомеров 165 сл.
 диановых эпоксидных олигомеров 278, 279
 маленизированного масла 421

Технологические схемы производства
 меламино- и карбамидоформальдегидных олигомеров 240, 242
 новолачных и резольных олигомеров 206, 207
 олигоэфиров 178
 олигоэфиров 124, 127
 полиакрилатов 374, 375
 поливинилацетатной эмульсии 379
 полиизоцианата-биурета 337
 фенолоформальдегидных олигомеров 211, 216, 217, 220
 рафинированного масла 397
 уралкида 340, 341
 эпоксидированного соевого масла 417
 эпоксизэфиров 291
2,4-Толуилендиизоцианат 323
Триглицериды жирных кислот 392, 393, 398 сл.
Трифторид бора 308, 313
Трифторхлорэтилен 359

Уралкиды 332 сл., 340
Урегановые масла 335
Установки для очистки сточных вод 458, 460

Фенокси-смолы 268, 270
Фенолоформальдегидные олигомеры 181 сл.
 водорастворимые и водоразбавляемые 218 сл.
 исходное сырье 185 сл.
 маслорастворимые 207 сл.
 модифицированные 210 сл.
 немодифицированные 201 сл.
 основные типы 200
 отвердители 305
 синтез 187 сл.
 сточные воды при производстве 449
Фенолы 185
 характеристика 186, 187
 конденсация с формальдегидом 190 сл.

- Фенольно-канифольные аддукты** 213, 214
Фильтрование 453
Флоры распределение 117
Формальдегид 185
Формирование пленок 95 сл.
Фундаментальная группа — Крафта реакция 306
Функциональные группы, участвующие в отверждении 103
- Хелатный механизм реакции** 199
Химический метод очистки сточных вод 453 сл.
Хлорирование полиолефинов 360
 степень хлорирования 362, 364
Хлорированный поливинилхлорид (перхлорвинил) 361
Хлорированный полиэтилен 363
Хлоркаучук 366 сл.
Хлорсульфирование полиолефинов 360
- Цапонлаки** 446
Целлюлоза 391
 свойства 436, 437
 химические основы получения 437 сл.
 нитрация 438, 439
 этерификация 440, 441
 эфиры 436 сл., 442 сл.
- Циглера — Натта катализаторы** 343, 344, 349
 каталитические системы 66
- Циклоалифатические эпоксидные соединения** 286 сл.
Циклоолефины 286, 287
- Шеллак** 432
- Шпатлевки (определение)** 12
- Эмали (определение)** 11
Эмульсионная поликонденсация 38
Эмульсионная полимеризация 70, 71, 353, 378
Эпихлоргидрин 269, 271, 274, 278, 280, 281
Эпоксиакрилаты 294, 295
Эпоксидированные масла 415
Эпоксидированные новолачные олигомеры 279 сл.
Эпоксидноалкидные олигомеры 292
Эпоксидные лакокрасочные материалы 311 сл.
Эпоксидные пленкообразующие 264 сл., 295 сл.
 алифатические 281 сл.
 диановые 269 сл.
 получение 267 сл., 284 сл.
 строение и химические реакции эпоксидной группы 265 сл.
 циклоалифатические 286 сл.
- Эпоксизиферы** 389 сл.
 водоразбавляемые 293, 294
 отверждение 291
 технологическая схема производства 291
- Этилцеллюлоза** 446
Этерификация целлюлозы 440, 441
Эфиры целлюлозы 436 сл.
 лакокрасочные материалы на их основе 446, 447
 простые 442, 443
 сложные 437 сл.
 технология производства 444 сл.
- Янтарь** 431, 432

Учебное издание

Михаил Федорович Сорокин
Зоя Алексеевна Кочнова
Лидия Георгиевна Шодэ

ХИМИЯ
И ТЕХНОЛОГИЯ
ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ
ВЕЩЕСТВ

Редактор *Н. И. Машинская*
Технический редактор *В. М. Скитина*
Корректоры *Т. С. Васина, Л. В. Лазуткина*

ИБ № 2370

Сдано в наб. 24.08.88. Подп. в печ. 23.12.88. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага офсетная № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 30,0. Усл. кр.-отт. 30,0. Уч.-изд. л. 31,28. Тираж 5200 экз. Заказ № 474. Цена 1 р. 40 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия».
107076, ул. Стромынка, 21.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств полиграфии и книжной торговли.
113105, Москва, Нагатинская ул., д.

ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ!

**Издательство «Химия» готовит
к выпуску в 1990 г. следующие книги:**

МОГИЛЕВИЧ М. М., ПЛИСС Е. М.
Окисление и окислительная полимеризация
непредельных соединений.
—16 л. — ISBN 5—7245—0564—9
(в пер.): 3 р. 30 к.

Рассмотрены кинетические закономерности и механизм окисления и окислительной полимеризации различных классов непредельных соединений. Дан анализ реакционной способности виниловых соединений в реакциях радикального присоединения. Большое внимание уделено особенностям окислительной полимеризации и окисления при пленкообразовании непредельных олигомеров различных классов и проблеме влияния строения непредельных соединений на их пленкообразующую способность. Освещены вопросы стабилизации непредельных соединений в процессах синтеза, хранения и переработки в изделия, а также актуальные вопросы разработки новых типов синтетических непредельных пленкообразующих веществ.

Для научных и инженерно-технических работников — специалистов в области окисления, получения и переработки мономеров и полимеров.

В книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу, с апреля 1989 г. начнется прием заказов на книги издательства «Химия» выпуска 1990 года.