

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

Т.К. Акаева, В.А. Козлов

Химия и технология пленкообразующих веществ
Лабораторный практикум

Иваново 2008

УДК 691.667.6

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

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

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

Табл. 3. Ил. 9. Библиогр.: 5 назв.

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

Рецензенты:

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

ISBN 5-9616-0122-6

© ГОУ ВПО Ивановский
государственный химико-
технологический университет,
2008

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

1. ПОРЯДОК ПРОХОЖДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА

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

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

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

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

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

По каждой лабораторной работе в журнал заносятся:

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

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

2. ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОТЧЕТА ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ

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

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

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

3. ПРАВИЛА ОЦЕНКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

По каждой лабораторной работе выставляется три оценки:

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

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

4. ОПИСАНИЕ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

4.1. ПРИРОДНЫЕ ПЛЁНКООБРАЗОВАТЕЛИ. РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

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

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

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

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

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

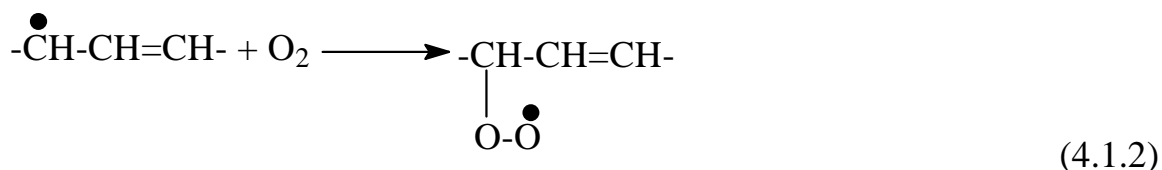
Согласно современным представлениям окисление жиров молекулярным кислородом при невысоких температурах развивается как радикальный процесс.

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

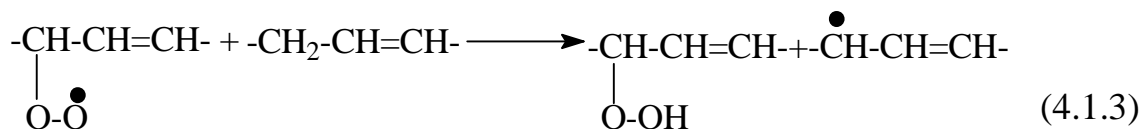
ляют атом водорода от метиленовой группы в альфа- положении по отношению к двойным связям. Образование активной частицы в случае гомолиза С-Н связи проходит там, где образуется более устойчивая (легче) эта радикальная частица. Это определяет место окисления триацилглицеридов (масел, жиров):



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

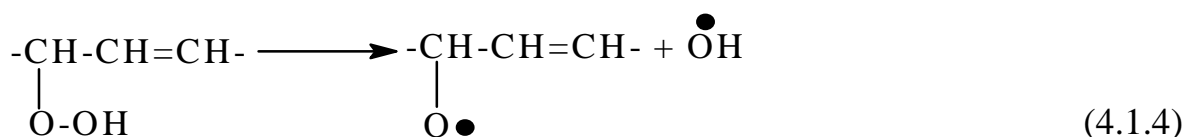


В связи с чем он вступает в последующую реакцию, при которой отщепляется атом водорода в другой α-метиленовой группе, в результате чего образуется гидропероксид и новый радикал, идентичный исходному:



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

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



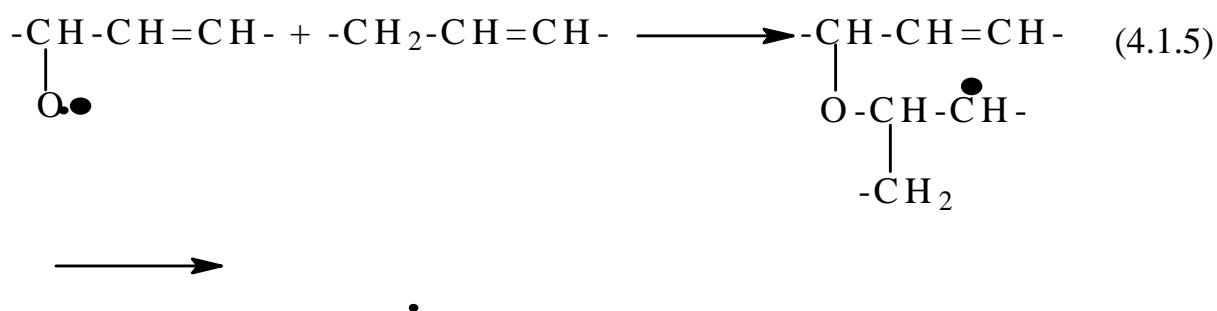
В ходе реакций (4.1.1-4.1.4) происходит накопление свободных радикалов - промежуточных активных частиц, определяющих суммарную скорость реакции окисления, поэтому рассматриваемый процесс представляет собой разветвленную цепную реакцию. Для них характерно нарастание скорости в ходе окислительного процесса.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

то называют автоокислением (продукты окисления ускоряют реакцию).

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

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

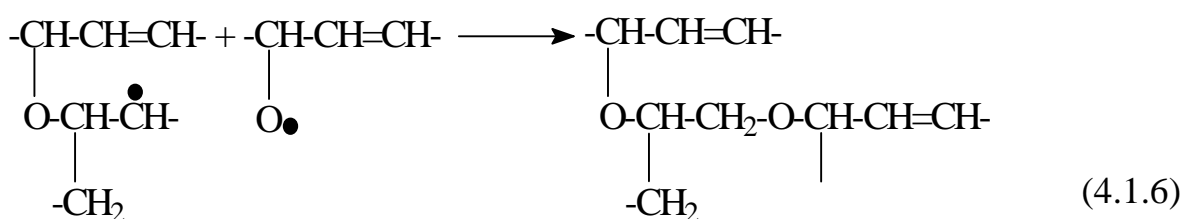
2. Рост (развитие) цепи последовательных реакций



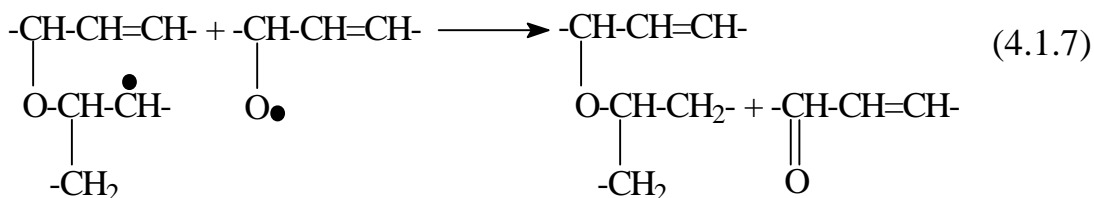
И так далее

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

а) рекомбинации:

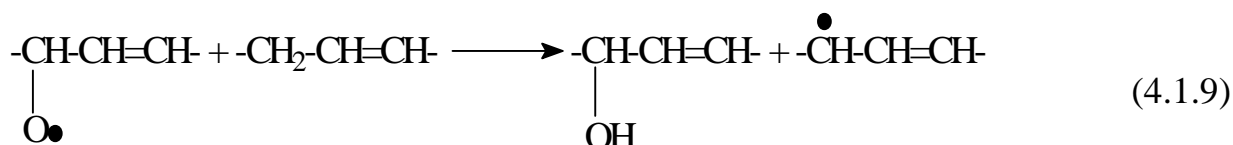
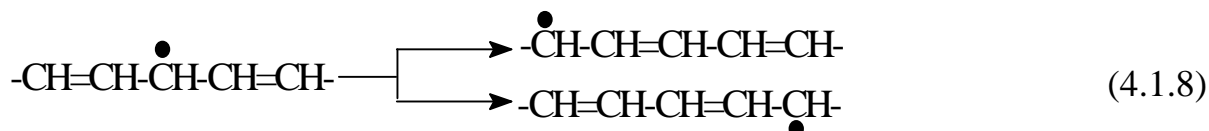


б) диспропорционирования:



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

сопряженную систему двойных связей. Сопряженные диены более устойчивы, чем диены с изолированными связями. За счет реакции передачи цепи или диспропорционирования из радикалов (4.1.8) образуются полиены с сопряженными кратными связями $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$.



Выше описанные реакции не исчерпывают всех возможных направлений превращения углеводородных, пероксидных и гидропероксидных радикалов. Таких направлений реакций может быть достаточно много, в результате чего молекулы триацилглицеридов оказываются связанными между собой связями $-\text{C}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-$. Образовавшиеся ди- и тримеры масел могут содержать в своем составе различные кислородсодержащие функциональные группы ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OON}$, $-\text{CH}=\text{O}$ и др.)

Относительная доля различных реакций определяется условиями прохождения процесса оксидирования (содержанием кислорода, температурой, присутствием катализаторов, характером ненасыщенности жирно-кислотных остатков, одна кратная связь, полиены с сопряженными или изолированными кратными связями, легкостью образования промежуточных частиц и др.).

Работа 4.1.1. Оксидирование растительных масел

Исходные вещества: растительное масло (льняное, подсолнечное); сиккатив.

Приборы и оборудование: барботёр, химический стакан, стеклянная пипетка, термометр, электрическая плитка, мешалка с электродвигателем.

Описание работы. Оксидирование проводят в химическом стакане 1, снабженным барботером 5 (рис. 4.1.). В стакан загружают масло и нагревают до 110°C , вводят катализатор (резинаты, нафтенаты или линолеаты металлов) в количестве 1% от массы масла. Затем начинают оксидирование масла, продувая с помощью барботера воздух со скоростью около 0,5 л/мин и одновременно продолжая нагрев до $140...160^\circ\text{C}$. Оксидирование ведут при этой температуре до достижения маслом вязкости 26...29 секунд по ВЗ-246.

По окончании оксидирования прекращают подачу воздуха, отключают

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

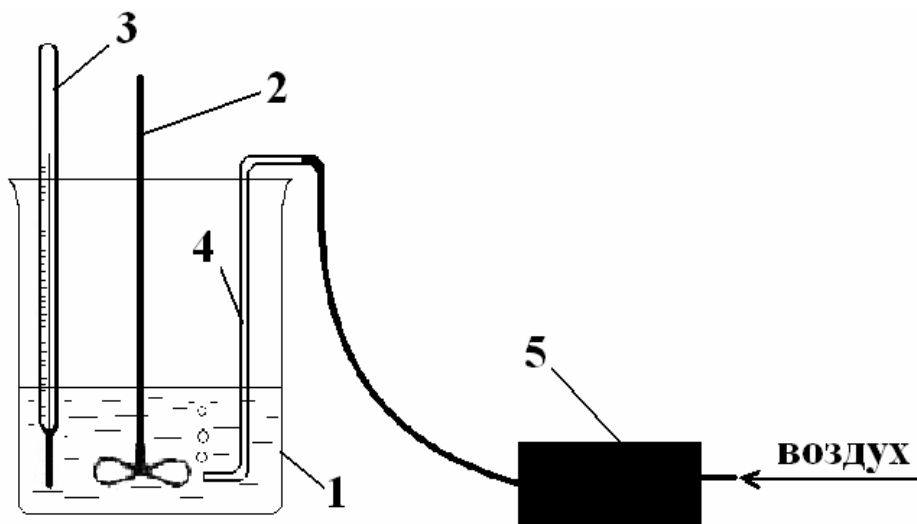


Рис. 4.1. Схема установки для оксидирования масел:

1 - химический стакан; 2 - мешалка; 3 - термометр; 4 - стеклянная трубка;
5 – барботер (мембранный насос, компрессор и др).

Задание:

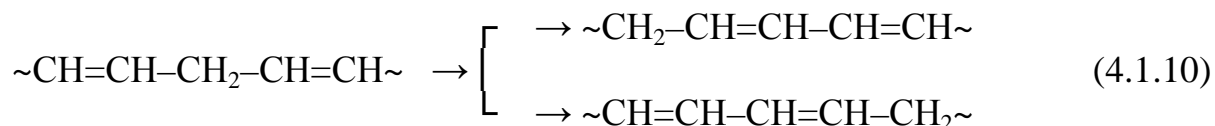
1. Написать схему химических реакций оксидирования растительного масла;
2. Определить показатели оксидированного масла: цветное число, вязкость, йодное число и сравнить с аналогичными показателями исходного масла.
3. Определить способность оксидированного масла к высыханию путем определения твердости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

Работа 4.1.2. Полимеризация растительных масел

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

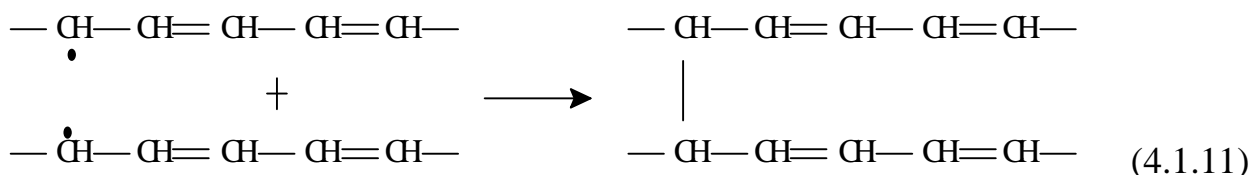
этих условиях, являются изомеризация и полимеризация.

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

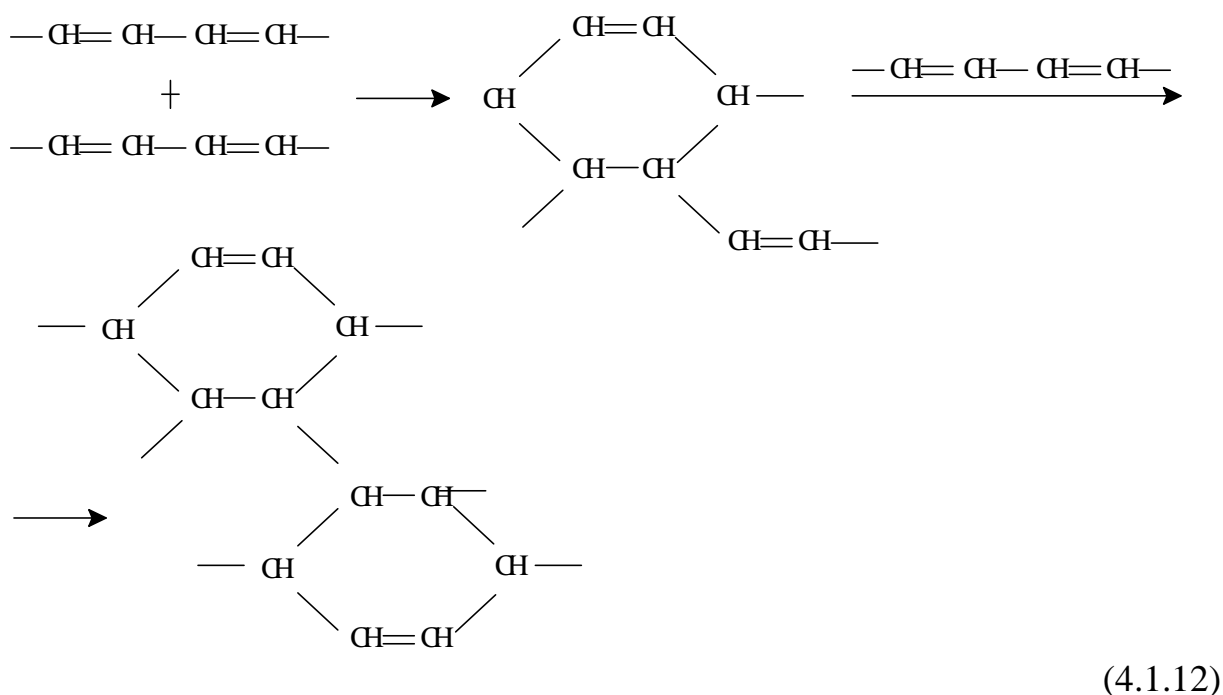


Образовавшиеся фрагменты с сопряженными двойными связями более активны, чем диены с изолированными связями. Они участвуют в образовании димеров и тримеров по следующим механизмам:

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



2) диеновый синтез (реакция Дильса-Альдера):



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