

Державний вищий навчальний заклад  
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”  
Кафедра хімії

Методичні вказівки та інструкція  
до виконання лабораторної роботи  
з курсу “Лакофарбові матеріали”

*Лабораторна робота №5*

**Виготовлення та дослідження плівкоутворюючих  
речовин.**

Затверджено на засіданні кафедри хімії

(протокол № \_\_ від “\_\_” \_\_\_\_\_ 2020 р.)

Завідувач кафедрою \_\_\_\_\_ Миронюк І.Ф.

Підготував викладач \_\_\_\_\_ Микитин І.М.

Івано-Франківськ  
2020

## Лабораторна робота № 5.

1. **ТЕМА:** Виготовлення та дослідження плівкоутворюючих речовин.
2. **МЕТА:** Отримати смолу із фталевого ангідриду та гліцерину і проаналізувати її.

До плівкоутворюючих відносяться речовини, які здатні при нанесенні їх на будь-яку поверхню висихати з утворенням твердої еластичної плівки. Вони використовуються для захисту металічних поверхонь від корозії, для фарбування різних предметів та споруд з наданням їм естетичного вигляду, для спеціального запобіжного фарбування підземних та підводних споруд, машин, кораблів, автотранспорту і ін. Плівка повинна бути добре зв'язана з поверхнею матеріалу, володіти високою механічною міцністю, еластичністю, газо- і водонепроникністю, нерозчинністю і не плавкістю.

Утворення плівки із вихідного розчину – це процеси переходу лінійних молекул у трьохмірні (просторові) структури, які в більшості випадків проходять в присутності каталізаторів. Просторові полімери утворюються зв'язуванням (“зшиванням”) лінійних довгих ланцюгів, об'єднаних один з одним хімічними зв'язками у вигляді поперечних містків із атомів або груп атомів. В таких полімерах як правило містки коротші в багато раз від основних ланцюгів. Сполуки з трьохмірною структурою різко відрізняються за властивостями від лінійних і розгалужених полімерів, а за великої кількості містків є твердими, неплавкими і не розчинними в різних розчинниках, стійкими до зовнішнього впливу (температура, світло).

Вихідними матеріалами, які використовуються для отримання лакофарбових покриттів, як правило є високо полімерні сполуки з відносно низьким ступенем полімеризації і порівняно невеликою молекулярною масою. Це обумовлено необхідністю отримання розчинів з невеликою в'язкістю. Необхідні механічні, антикорозійні та інші властивості утворюючих плівок досягаються в результаті подальшої полімеризації вихідних високомолекулярних сполук, що проходить безпосередньо на обробленій

поверхні. Отже, отримання плівкоутворювача в результаті реакції полімеризації або поліконденсації в більшості випадків є рідко фазний гомогенний процес, що здійснюється в обігріваних реакторах змішування. Використання плівкоутворювачів являє собою складний багатофазний процес, в результаті якого рідка фаза плівкоутворювача перетворюється в гомогенну тверду фазу – при відсутності додаткових компонентів – або в тверду масу із декількох фаз, якщо до плівкоутворювача додати інші інгредієнти – фарби, наповнювачі, пластифікатори. Як плівкоутворювачі найчастіше використовують сполуки, які характеризуються високою полімеризаційною здатністю за звичайних умов. До таких речовин належать висихаючі масла, ефіри целюлози, синтетичні та натуральні каучуки, білки (клеї, желатин, казеїн), штучні та природні смоли, продукти переробки нафти, асфальти, пеки, каучук. Одними з найпоширеніших плівкоутворюючих речовин є лаки, тобто розчини високомолекулярних сполук в тому чи іншому розчиннику (спирт, ацетон, бензол, ксилол, скіпі дар, дихлоретан). Розчинник після нанесення плівки повинен легко і швидко випаровуватися. Залежно від природи плівкоутворювача, а також розчинника розрізняють смоляні або спиртові лаки, целюлозні та масляні. Плівкоутворюючі речовини використовують деколи в чистому вигляді, але частіше у вигляді фарб та емалей. Масляними фарбами називаються розтерті на оліфах суспензії різних мінеральних або органічних барвників (пігментів). Лаковими фарбами, або емалями, називаються пігменти, розтерті в лаках.

Придатність тих чи інших плівкоутворювачів для використання в різних умовах експлуатації виробів встановлюють на основі їх фізичних та хімічних властивостей. З фізичних властивостей найчастіше визначають колір, вологість, густина, в'язкість, розчинність, швидкість висихання, температура пом'якшення і коефіцієнт рефракції. Із хімічних властивостей найважливіше значення мають кислотне число, число омилення, ефірне число.

Гліфталеві та пентафталеві смоли отримують в результаті конденсації фталевої кислоти (або ангідриду) і багатоатомних спиртів: гліцерину, етиленгліколю та ін. Процес утворення смоли проходить через дві стадії: 1)

утворення складних ефірів і 2) полімеризація і конденсація ефірів з утворенням високополімерних сполук (поліефірні смоли). Реакції між фталевим ангідридом і гліцерином спочатку приводить до утворення кислих ефірів. Ці ефіри містять і спиртові і кислотні групи, тому здатні до наступної реакції етерифікації з утворенням лінійних макромолекул (за температури не більше 180 °С )



При більш високій температурі уже на покритій лаком поверхні поліконденсація приводить до просторових структур.

### **3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ**

**3.1** Скляний стакан (200-250 см<sup>3</sup>), скляна паличка, азбестова сітка, термометр, металічний лист; пробірка з пробкою, в яку вставлена скляна трубочка; конічна колба (250 см<sup>3</sup>); колба із зворотним холодильником, водяна баня.

**3.2** Фталевий ангідрид, гліцерин, спирт, бензол, фенолфталеїн, 0,1 н спиртовий розчин КОН, суміш спирту і бензолу (1:1); 0,2 н розчин НСІ.

### **4. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕННЯ РОБОТИ**

Технологічний процес отримання гліфталевої смоли лінійної будови складається із сплавлення фталевого ангідриду з гліцерином за 110-130 °С, етерифікація до утворення моноефіору і поліконденсація за 150-160 °С. Стадія хімічних реакцій етерифікації і поліконденсації з утворенням лінійних полімерів відбувається в реакторі, що обігрівається, в розплаві реагентів, а потім в розплаві низькомолекулярних полімерних продуктів реакції. Цей гомогенний процес ускладнений гетерогенною стадією підведення реагентів – розчинення твердого фталевого ангідриду в гліцерині. Кінцева стадія – затвердіння отриманої смоли відбувається в приймачах. Реактор оснащений мішалкою та обігрівається високо киплячим органічним теплоносієм.

Лаки, отримані розчиненням гліфталевої смоли, в органічному розчиннику після нанесення на металічну поверхню і термообробки утворюють тверді полімерні плівки просторової структури. Гліфталеві і пентафталеві

смоли рідко використовують в чистому вигляді для отримання лаків, тому що вони погано розчиняються в розчинниках і дають крихкі та недостатньо стійкі до корозії плівки. Тому для покриттів використовують гліфталеві і пентафталеві смоли в різних композиціях, тобто модифіковані жирними кислотами рослинних масел, смоляними кислотами каніфолі. Такі покриття в результаті сумісної поліетерифікації і поліконденсації компонентів добре розчинні в органічних розчинниках, сумісні з пластифікаторами і маслами, тому дають порівняно міцну і еластичну плівку.

В скляний стакан ємністю 150-200 см<sup>3</sup> поміщають 23 г гліцерину. Стакан ставлять на азбестову сітку, підвішують термометр так, щоб він був занурений в рідину, і нагрівають до 120-130 °С. Потім при безперервному перемішуванні (мішалкою або скляною паличкою вручну) завантажують в стакан протягом 20-30 хв. окремими порціями 55,5 г фталевого ангідриду. Після цього температуру піднімають до температури 150 °С і ведуть процес при цій температурі. Поступово неоднорідна суміш перетворюється в однорідну масу. Через 1,5-2 год. вся маса перетворюється у густий сироп, що твердне при охолодженні (при подальшому нагріванні протягом 1,5-2 год. ця маса перетворюється в тверду смолу). Процес припиняється в момент початку желетинізації.

Через кожні 30 хв. з реакційної маси відбирають пробу для визначення кислотного числа. Кінець процесу визначають за затвердінням смоли в холодному стані. Для цього через 1-1,5 год. від початку досліду кожні 10 хв. відбирають із суміші скляною паличкою краплю смоли і переносять її на холодну поверхню. Якщо проба смоли швидко твердне при охолодженні, утворюючи гладку намистину, відбір проб припиняють і нагрівання ведуть ще 30 хв. Після чого смолу в гарячому стані виливають на металічну поверхню. Отриману після охолодження тверду склоподібну смолу, розчинну в різних розчинниках, аналізують на кислотне число, гідроксильне число і температуру пом'якшення.

Основну масу смоли збирають, зважують і розчиняють в спирто-бензольній суміші для отримання лаку. Розчинення проводять в колбі,

оснащеній зворотним холодильником, при незначному нагріванні на водяній бані протягом 1 год. Для отримання лаку беруть 30 г смоли і 70 г спирто-бензольної суміші (50 г спирту і 20 г бензолу). Потім визначають час висихання приготовленого лаку.

#### **4.1** *Визначення кислотного числа.*

Кислотним числом називається кількість мг КОН, яка необхідна для нейтралізації жирних або смоляних кислот, що містяться в 1 г масла чи смоли. Вільні жирні кислоти в смолах появляються в результаті розкладу гліцерину під впливом різних факторів. Присутність вільних жирних кислот обумовлює зниження здатності плівкоутворюючих речовин до висихання. Кислотне число коливається в широкому діапазоні (від 2-3 до 170-190). Для визначення кислотного числа беруть дві паралельні наважки досліджуваної речовини (1,5-2 г). Наважки переносять у конічні колби ємністю 250 см<sup>3</sup>, куди приливають по 25 см<sup>3</sup> спирту і бензолу. Вміст колб добре перемішують до повного розчинення, після чого додають кілька крапель фенолфталеїну і титрують проби 0,1 н спиртовим розчином КОН до рожевого забарвлення. Одночасно проводять холостий дослід. Результати аналізу розраховують за формулою

$$A = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T \cdot 1000}{g}$$

де А-кислотне число, V<sub>1</sub>- кількість розчину КОН, витрачений на титрування смоли, см<sup>3</sup>; V<sub>2</sub>- кількість розчину КОН, витрачений на титрування в холостому досліді, см<sup>3</sup>; Т- титр спиртового розчину КОН; g – наважка смоли, г.

#### **4.2** *Визначення вмісту гідроксильних груп.*

Визначення вмісту гідроксильних груп ґрунтується на кількісній етерифікації гідроксильних груп фенолів і спиртів оцтовим ангідритом в присутності піридину. Оцтову кислоту, що при цьому виділяється, відтитровують їдким натром в присутності фенолфталеїну. Для визначення в конічну колбу з притертою пробкою вносять 0,2-0,4 г смоли і 5 см<sup>3</sup> суміші, що складається із 3 мас. ч. оцтового ангідриду і 22 мас. ч. піридину. Колбу, закриту корком притерти, нагрівають 30 хв. на водяній бані. При охолодженні в колбу доливають 1 см<sup>3</sup> дистильованої води так, щоб вона тонкою плівкою стікала по

стінках колби. Потім утворену оцтову кислоту відтитрують 0,5 н розчином їдкою натру в присутності фенолфталеїну. Паралельно проводять холостий дослід з такою ж кількістю ацетилюючої суміші. Вміст гідроксильних груп у смолі визначають за формулою:

$$B = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0085 \cdot 100}{g}$$

де В - гідроксильне число, V<sub>1</sub>- кількість розчину NaOH, витрачений на титрування контрольної проби, см<sup>3</sup>; V<sub>2</sub>- кількість розчину NaOH, витрачений на титрування в досліджуваному розчині, см<sup>3</sup>; g – наважка смоли, г.

#### **4.3. Визначення числа омилення**

Числом омилення називається кількість мг NaOH, яка нейтралізує всі кислоти, що містяться в 1 г смоли у вільному і зв'язаному вигляді. Для визначення числа омилення наважку 1,5-2г смоли переносять в конічну колбу (250 см<sup>3</sup>) і розчиняють в 100-150 см<sup>3</sup> суміші рівних об'ємів спирту і бензолу. Спирто-бензольну суміш попередньо нейтралізують. Після розчинення смоли в колбу вливають 25 см<sup>3</sup> 0,2 н спиртового розчину KOH, суміш кип'ятять в колбі із зворотним холодильником на водяній бані протягом 30 хв. Після охолодження титрують 0,2 н розчином HCl в присутності фенолфталеїну до обезбарвлення. Число омилення смоли визначають за формулою:

$$B = \frac{(25 - V) \cdot T \cdot 1000}{g}$$

де V – кількість 0,2 н HCl, витрачена на титрування, см<sup>3</sup>; T- титр лугу; g- наважка смоли, г.

#### **4.4. Визначення швидкості висихання лаків.**

Для визначення швидкості висихання лаку використовують в ролі основи (підкладки) скляну пластинку розміром 90x120 мм і 2-3 мм товщини. Пластинка попередньо добре миється і висушується. На пластинкою наливають піпеткою деяку кількість лаку (1-3 см<sup>3</sup> або 10-40 крапель) і коливаючи пластинкою, розподіляють його тонким рівномірним шаром по всій поверхні. Потім пластинку встановлюють під кутом 45° для стікання надлишку лаку. Після цього ставлять її в горизонтальному положенні, так щоб на неї не

потрапляв порох і прямі сонячні промені. Другий зразок готують аналогічно і ставлять для висихання у сушильну шафу при підвищеній температурі. Засікають час нанесення шару лаку і час висихання плівки. Повним висихання плівки вважається тоді, коли при натисканні пальцем поверхні не залишається відбитку.