

Продолжение. Начало в № 3–4'2003

Полиэфирные смолы

Полиэфирные смолы представляют собой продукты реакции поликонденсации многоатомных спиртов с многоосновными кислотами.

Александр Воробьев

alex@hit.mldnet.com

Исходными материалами для получения полиэфирных смол являются следующие вещества: из спиртов — гликоли (моноэтиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, пропиленгликоль, бутиленгликоль), глицерин, пентаэритрит, ксилит; из кислот — ортофталевая, применяемая в виде ангидрида, адипиновая, себациновая, терефталевая, малеиновый ангидрид, а также акриловая, метакриловая. В качестве модифицирующих веществ для полиэфирных смол применяются растительные масла, жирные, смоляные кислоты и др.

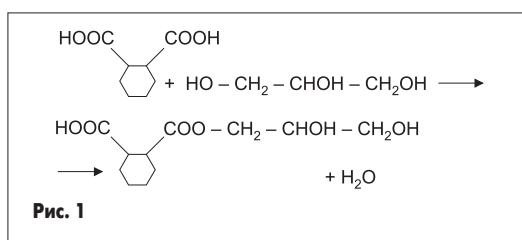
Полиэфирные смолы изготавливаются немодифицированные и модифицированные. Разновидностью полиэфирных смол являются глифталевые смолы.

Глифталевые смолы (немодифицированные)

Глифталевые смолы представляют собой продукты конденсации глицерина с фталевым ангидридом.

Процесс образования смолы протекает по схеме, изображенной на рис. 1.

При получении глифталевых смол в начале процесса образуются кислые моноэфиры глицерина, при этом кислотность смеси сильно снижается.



Затем образуются диэфиры глицерина. Кислые эфиры глицерина реагируют далее и образуют смесь полимеров с различными молекулярными массами. Процесс образования смолы сопровождается уменьшением кислотного числа и числа гидроксильных групп продукта реакции, повышением температуры размягчения, увеличением скорости полимеризации и уменьшением растворимости. Глифталевые смолы готовят в соотношении: глицерин — 29,2%, фталевый ангидрид — 70,8%.

Эта рецептура соответствует молярным соотношениям между глицерином и фталевым ангидридом 2:3, то есть число гидроксильных групп глицерина равно числу карбоксильных групп кислоты. Однако в процессе варки не наступает полной нейтрализации, то есть получения нейтральных эфиров (кислотное число 40 мг/КОН), так как есть опасность перехода смолы из жидкой и текучей в нерас-

творимый трехмерный полимер. Поэтому процесс заканчивают значительно раньше в зависимости от назначения смолы. Процесс варки глифталевых смол контролируют чаще всего по скорости полимеризации (на электрической плитке при 250 °С). Скорость полимеризации смолы должна быть установлена для каждой партии смолы.

Для изготовления смолы применяют котлы небольшой емкости из алюминия или нержавеющей стали. Технологический процесс изготовления смолы № ГФ-1350 состоит в следующем: в котел загружают глицерин, который нагревают до 120 °С. Затем вводят фталевый ангидрид и расплавляют при перемешивании. По расплавлению фталевого ангидрида массу в котле нагревают до 190–200 °С и выдерживают при этой температуре до получения готовой смолы, которую сливают в противни через нижний спускной кран. По охлаждении смолу размальвают в тонкий порошок на дробилке.

Готовая глифталевая смола по внешнему виду представляет собой твердую хрупкую массу от желтого до темно-коричневого цвета, прозрачную в тонком слое (таблица 1).

Таблица 1

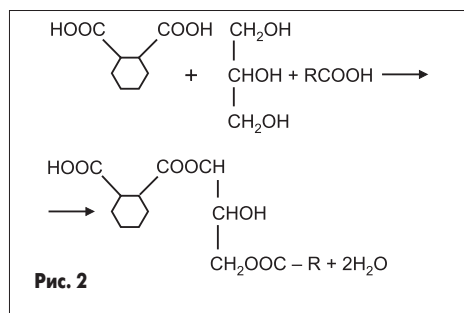
Показатель	№ группы смолы			
	I	II	III	IV
Температура размягчения по Кремер–Сарнову, °С	80–85	86–94	95–103	104 и выше
Кислотное число, мг/КОН, не более	135	132	125	Не определяется
Растворимость в спирто-бензольной смеси (1:1), % не менее	97	94	80	40

Смола должна быть твердой, в изломе зеркально гладкой, однородной по цвету и не должна содержать никаких посторонних примесей. Смола третьей группы может иметь губчатое строение.

Для получения лаков смолу растворяют в спирто-толуольной смеси (1:1). Глифталевые лаки готовят с различным содержанием смолы. Лаки обладают высокой клеящей способностью, довольно быстро высыхают на воздухе с образованием клейкой лаковой пленки, размягчающейся при нагревании. Пленка лака при нагревании медленно переходит в неплавкое и нерастворимое состояние. Глифталевые смолы и лаки применяют для формуемых и твердых слюдяных материалов и изделий.

Глифталевые смолы (модифицированные)

Кроме чистых (немодифицированных) глифталевых смол широко применяются также смолы, модифицированные растительными маслами или жирными и смоляными кислотами.



Модифицированные глифталевые смолы представляют собой продукты реакции конденсации глицерина, фталевого ангидрида и растительных масел или жирных кислот.

Процесс образования модифицированных глифталевых смол изображен на рис. 2 (R — радикал жирной кислоты).

В этом случае начальная стадия смолообразования проходит через моноглицерид с образованием кислого эфира, который, имея свободными одну гидроксильную и одну карбоксильную группы, может вступать в дальнейшую конденсацию как с подобными соединениями, так и с молекулами глицерина и фталевого ангидрида, в результате чего получают продукты преимущественно линейного строения с высокой эластичностью и малой кислотностью. При дальнейшем нагревании эти смолы могут переходить в пространственный трехмерный полимер за счет двойных связей непредельных жирных кислот. Введение жирных кислот при изготовлении модифицированных глифталевых смол улучшает их свойства: увеличивается влаго-, водостойкость и термоэластичность, уменьшается кислотность, улучшаются электрические свойства. Кроме того, увеличение жирности композиции приводит к удлинению процесса смолообразования и уменьшению скорости полимеризации, снижению твердости лаковых пленок и повышению растворимости в нефтяных углеводородах.

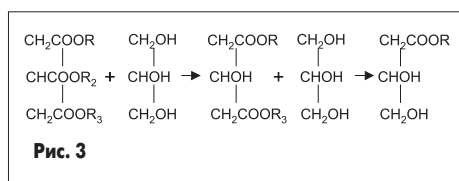
В промышленности модифицированные глифталевые смолы получают следующими способами:

- 1) расщеплением растительных масел в Sicht виде с последующей их переэтерификацией методом алкоголиза;
- 2) с применением свободных жирных кислот;
- 3) с применением касторового масла.

Первый способ более сложен и требует особого тщательного контроля. При втором способе процесс идет более просто, легче поддается контролю и качество смол получается более высоким. В производстве электроизоляционных лаков применяются оба способа.

Синтез модифицированных глифталевых смол способом алкоголиза (вытеснение спиртового остатка сложного эфира другим спиртом) заключается в том, что растительное масло подвергается предварительной переэтерификации с глицерином, которая производится обычно в присутствии катализатора — свинцового глета (PbO) в количестве 0,05–0,1%.

Схема реакции переэтерификации представлена на рис. 3.



При взаимодействии растительного масла и глицерина образуются смеси неполных эфиров моно- и диглицеридов. Алкоголиз проходит при 220–240 °С, а иногда и выше. Это первая стадия процесса. При избытке глицерина получают моноглицериды. Об окончании процесса переэтерификации судят по растворимости пробы смеси в этиловом спирте (1:1).

На второй стадии процесса происходит реакция взаимодействия этерифицированных моно- и диглицеридов с фталевым ангидридом при температуре 240–250 °С и выше. Реакция протекает с выделением воды и образованием смешанных глицериновых эфиров фталевой и жирной кислот глифталевой смолы.

При применении свободных жирных кислот реакция взаимодействия между глицерином, фталевым ангидридом и жирными кислотами происходит одновременно при 180 °С. Процесс сопровождается сильным вспениванием вследствие выделения воды. Температура повышается до 250 °С, и масса выдерживается в котле до получения смолы с требуемыми свойствами: вязкостью, кислотным числом и скоростью полимеризации.

По окончании процесса жидкую смолу переводят в смеситель. После охлаждения мас-

са растворяется в соответствующих растворителях.

В некоторые рецептуры глифталевых лаков вводятся в качестве модифицирующих добавок смоляные кислоты (канифоль).

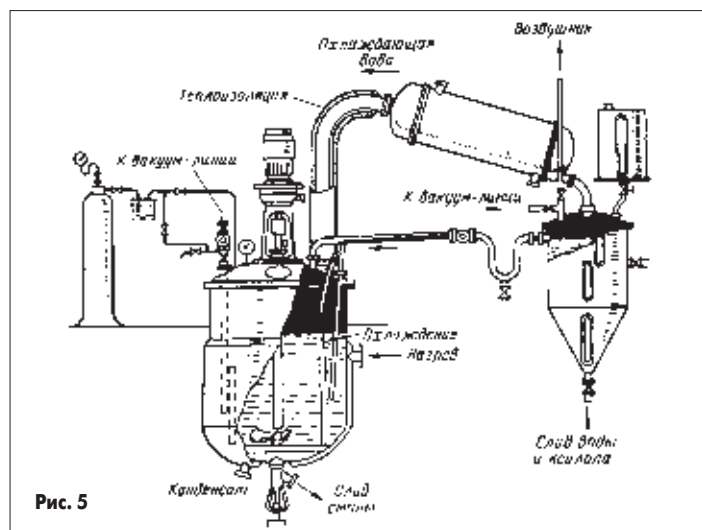
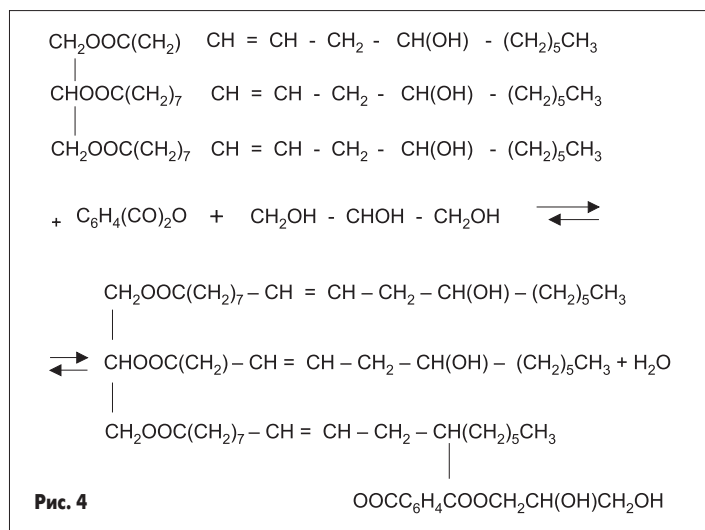
Широкое применение имеют глифталевые модифицированные смолы на основе рицинолевой кислоты (касторового масла), глицерина и фталевого ангидрида. Касторовое масло благодаря наличию оксикислоты (рицинолевой кислоты) легко этерифицируется фталевым ангидридом согласно схеме, изображенной на рис. 4.

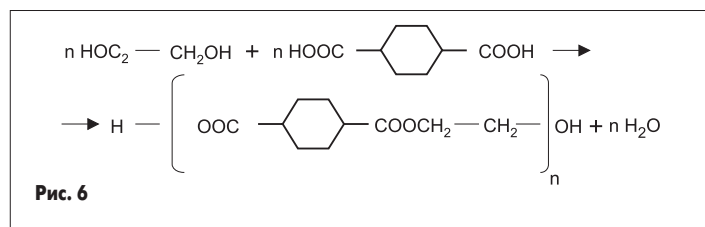
Процесс образования глифталевых смол, модифицированных касторовым маслом, сопровождается процессом дегидратации касторового масла, которая протекает при 260–270 °С в присутствии катализатора — фталевого ангидрида. В этом случае рекомендуется применять рафинированное касторовое масло или его дистиллированные кислоты. Температурный режим процесса в зависимости от условий и назначения смол может быть в пределах 200–260 °С. При 200–220 °С получают невысыхающие смолы, а при 260–270 °С — высыхающие.

Для модификации глифталей применяют также синтетические оксикарбоновые кислоты, получаемые окислением парафина и других нефтяных фракций. В этих случаях гидроксильные группы оксикислот заменяют глицерин.

При синтезе глифталевых смол выделяется большое количество реакционной воды и при высоких температурах получают большие потери фталевого ангидрида. Схема установки для синтеза глифталевых (полиэфирных) смол изображена на рис. 5.

Введение синтетических жирных кислот или насыщенных жирных кислот (например, стеариновой) повышает теплостойкость лаковых пленок, однако замедляет скорость их высыхания. Это в значительной мере устраняется путем введения в состав лаковой основы меламиноформальдегидной смолы в виде раствора в бутаноле. Увеличение жирности композиции влечет за собой изменение растворимости в тех или иных растворителях. Так, например, смолы немодифицированные или тощие смолы, модифицированные жирными кислотами, растворимы





в спиртотолуольной смеси. Жирные смолы, модифицированные растительными маслами, растворимы в смеси нефтяных и ароматических углеводородов.

Пентафталевые смолы

Пентафталевые смолы являются продуктами реакции конденсации пентаэритрита и фталевого ангидрида. Широкое применение в промышленности нашли пентафталевые смолы, модифицированные маслами.

Процесс изготовления пентафталевых смол аналогичен процессу изготовления глифталевых. Растительное масло подвергается процессу переэтерификации с пентаэритритом при 220–230 °С до получения растворимого в спирте продукта, затем производится этерификация этого продукта с фталевым ангидридом при 240–255 °С.

Процесс реакции контролируется по вязкости раствора смолы в скипидаре. Затем готовая основа разбавляется растворителем. Процесс смолообразования при применении пентаэритрита благодаря его большой реакционной способности (при наличии четырех гидроксильных групп) происходит значительно быстрее. По этой причине получение пентафталевых смол с малой жирностью очень затруднительно.

Пентафталевые лаки по сравнению с глифталевыми той же жирности обладают рядом преимуществ: повышенной скоростью сушки, дают более твердую пленку с большей влагостойкостью и блеском, имеют более длительный срок службы и обладают хорошими электроизоляционными свойствами. Объясняется это строением пентафталевых смол, которые имеют более жесткую пространственную структуру по сравнению с глифталами.

Полиэтилентерефталатные смолы

Полиэтилентерефталатные смолы получают в результате реакции конденсации терефталевой (парафталевой) кислоты и этиленгликоля.

Процесс образования смолы протекает по схеме, изображенной на рис. 6.

Особенностью этого процесса является то, что терефталевая кислота не плавится и не растворяется в этиленгликоле, и реакция проходит в гетерогенной среде. Поэтому для ускорения процесса реакции и избежания перегрева массы необходимо энергичное перемешивание и постепенное введение терефталевой кислоты в реакцию.

В реактор загружают этиленгликоль и часть терефталевой кислоты, которые нагревают до 200–210 °С при энергичном перемешивании. Затем постепенно добавляют остальное количество кислоты.

Дальше конденсацию ведут при 200–250 °С при систематическом контроле кислотного числа смолы. Синтез смол проводится в аппаратах, аналогичных применяемым для получения глифталевых смол.

Промышленный способ получения полиэтилентерефталатной смолы заключается в переэтерификации диметилового эфира терефталевой кислоты этиленгликолем с последующей конденсацией получающихся при переэтерификации низкомолекулярных эфиров по схеме, изображенной на рис. 7.

Полученные полиэтилентерефталатные смолы имеют линейное строение, обладают высокой степенью кристалличности и высокой температурой плавления (220–240 °С).

Эти смолы широко применяются для изготовления искусственных волокон и пленок: лавсан (экс-СССР), терилен (Англия), хостафан (Германия). Пленки и волокна из этой смолы обладают высокой механической прочностью, эластичностью и стойкостью к растворителям. Электрические свойства пленок из лавсана высоки, а по теплостойкости относятся к классу изоляции «Е».

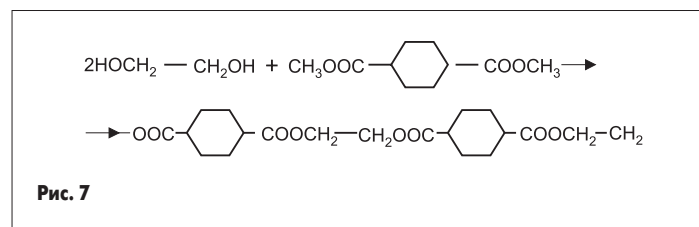
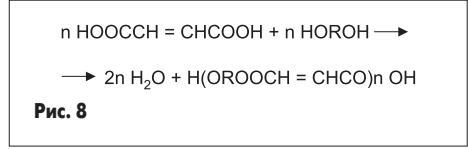
Однако благодаря своим термопластичным свойствам полиэтилентерефталат не может использоваться без дополнительной обработки для изготовления лаков, применяющихся для эмалирования проводов, склеивания слюды, пропитки обмоток электрических машин и т. п.

Для изготовления лаков необходимо получить полиэтилентерефталатную смолу с боковыми разветвленными группами, дающими трехмерный пространственный полимер. С этой целью наряду с гликолями применяют и многоатомные спирты (глицерин). Дополнительную конденсацию смолы ведут или прогревом смолы под вакуумом или в среде растворителя, например, трикрезола. В этом случае получают лак 45-процентной концентрации в растворителе (трикрезоле), применяющийся для эмалирования проволоки.

Полиэфирные смолы непредельные (ненасыщенные)

Непредельные полиэфирные смолы представляют собой продукты реакции конденсации гликолей или других веществ, имеющих гидроксильные группы (например, касторового масла) с ненасыщенными двухосновными кислотами или их ангидридами.

Процесс идет по изображенной на рис. 8 схеме.



Для уменьшения реактивности и увеличения эластичности вводят двухосновные кислоты: фталевую, себаиновую, адипиновую и др. Ненасыщенные полиэфирные модифицируют небольшим количеством одноосновных кислот или одноатомных высокомолекулярных спиртов, при этом получают меньшую вязкость композиции.

Ненасыщенные полиэфирные смолы выпускаются под различными названиями и номерами, но общим их свойством является большая реактивность, то есть способность вступать в реакцию соединения с мономерными ненасыщенными соединениями, которые в одно и то же время являются растворителями этих смол.

Обычно ненасыщенный полиэфир растворяют в стироле, который в присутствии инициатора реакции — перекиси бензоила (или других) — превращается в твердый полимер без выделения побочных продуктов реакции. Вследствие этого изготовление различных изделий на основе этой непредельной полиэфирной смолы не требует применения высоких давлений (как у прессматериалов и пластмасс). Поэтому полиэфирные ненасыщенные смолы называют «контактными» или смолами «низкого давления».

Отвержденные полиэфирные смолы обладают ценными свойствами. В зависимости от химической природы компонентов, входящих в состав смол, а также соотношений между ними получаемые полимеры обладают различными свойствами по эластичности, твердости, механической и электрической прочности, теплостойкости и т. п.

Полиэфирные ненасыщенные смолы в композиции со стиролом и инициатором склонны к преждевременному повышению вязкости и полимеризации. В целях предотвращения этого явления в их композицию при изготовлении вводят специальные ингибиторы: гидрохинон, хингидрон и др. Ингибирующее действие на реакцию полимеризации ненасыщенных полиэфирных смол оказывают медь, сера и кислород воздуха. Особенно эти явления наблюдаются при контакте данных композиций с изолированной медью в процессе пропитки обмоток или при сушке тонких лаковых покрытий (контакт с кислородом воздуха).

Из ингибиторов применяются в основном гидрохинон и хингидрон.

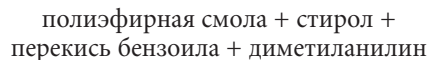
При реакции сополимеризации композиции ненасыщенных полиэфиров с непредельными мономерными соединениями в присутствии инициаторов выделяется большое количество тепла, поэтому реакция является экзотермической. После достижения максимальной температуры, называемой экзотермическим пиком, происходит падение температуры.

Таблица 2

Показатель	Смола					
	№ 1	№ 2	№ 315	№ 220	ЭМО-1	ЭСФО-1
Внешний вид смолы	От светло-желтого до темно-коричневого цвета		От светло-до темно-коричневого цвета	От светло-желтого до зеленого или коричневого цвета	Прозрачная или слабо мутная	
Растворимость в толуоле 1:1	-	-	-	-	Полная	
Вязкость при 20 °С по ВЗ-4, с	20–40	20–40	Не более 26	25	20	18
Кислотное число, мг/КОН, не более	20	20	13	70–83	30	30
Содержание гидроксильных групп, %, не более	3,5	4,0	7	3,5	-	-

Ингибитор должен, с одной стороны, препятствовать преждевременному загустеванию состава при нормальной температуре, но не тормозить реакцию полимеризации при повышенной температуре, когда это необходимо по условиям производства.

Для отверждения полиэфирных смол при нормальной температуре (15–20 °С) вводятся инициатор и ускоритель (активатор). В качестве инициатора применяют гидроперекиси, например гидроперекись изопропилбензола, а также перекиси диацилов, например перекись бензоила. Наиболее эффективными ускорителями, применяемыми в сочетании с перекисью бензоила, являются третичные амины: диметиланилин и диэтиланилин. Композиция образуется по схеме:



С гидроперекисями и перекисями кетонов применяются кобальтовые соли нафтенных кислот (нафтенат кобальта), «ускоритель НК» (раствор нафтената кобальта в стироле). Для каждого типа инициаторов применяется определенный ускоритель. Наибольшее практическое применение в электрической изоляции имеет композиция перекись бензоила — диметиланилин.

Инициатор и ускоритель обычно вводятся в композицию непосредственно перед употреблением, так как компаунд сохраняет свою текучесть весьма ограниченное время.

Во избежание загорания и взрыва категорически запрещается совместное смешивание инициатора и ускорителя. Рекомендуется отверждающие добавки вводить поочередно: сначала инициатор, затем после тщательного смешивания со смолой добавляется ускоритель. Время полимеризации составов зависит от состава смолы, количества отверждающих добавок, характера иницирующей системы и температуры. Полное отверждение составов при обычной температуре обычно достигается не ранее чем за 10 суток. При повышенных температурах скорость отверждения увеличивается.

Технологический процесс

Процесс изготовления непредельных полиэфирных смол происходит в реакторе из нержавеющей стали или эмалированном, снабженном барботером для ввода инертного

газа (азота или CO₂) с обратным холодильником и прибором для измерения температуры.

Процесс конденсации непредельных полиэфиров во избежание их желатинизации производится в атмосфере инертного газа (азота или углекислоты) или в присутствии ингибиторов: ароматических полиоксисоединений или аминов. Конденсация производится также и в среде растворителей с последующей их отгонкой в вакууме.

Ниже приводится технологический процесс изготовления полиэфира № 1.

В тщательно промытый реактор загружаются касторовое масло, малеиновый и фталевый ангидрид.

Реакционная смесь нагревается до 110–120 °С, включаются мешалка и поток азота. Затем температура смеси повышается до 190 °С, и процесс конденсации ведется при 130–140 °С до достижения кислотного числа 75–80 мг/КОН. Затем вводится 2/3 количества этиленгликоля. Температура реакционной смеси поддерживается в пределах 130–140 °С, и после достижения кислотного числа 40–45 мг/КОН добавляется остаток этиленгликоля. Конденсация продолжается при 130–140 °С до получения кислотного числа не более 20 мг/КОН. После этого обогрев выключают, смола охлаждается до 100–110 °С, одновременно продувается азотом и выгружается. Готовая смола хранится в холодном месте. Гарантийный срок хранения 3–4 мес.

В таблице 2 приведены свойства полиэфирных смол, применяемых в электропромышленности.

Примечание. Полиэфир № 1 (и № 2) должен полностью растворяться в стироле. Раствор с 1% перекиси бензоила (к массе раствора) должен при 60–100 °С в течение 1 часа давать твердый полимер.

Полиэфиракрилаты

Полиэфиракрилаты — это ненасыщенные полиэфирные смолы, получающиеся в результате реакции взаимодействия гликоля,

Таблица 3

Показатель	МГФ-9	ТГМ-3
Внешний вид	Прозрачная жидкость от желтого до темно-коричневого цвета	Прозрачная жидкость желтого, зеленого, темно-коричневого цвета
Вязкость при 20 °С, с	100–325	5–40
Кислотное число, мг/КОН на 1 г полиэфира, не более	5,0	5,0
Число омыления, мг/КОН на 1 г полиэфира, не менее	380	376
Содержание полиэфира, %, не менее	96	96
Скорость полимеризации при 100 °С с 1% перекиси бензоила до твердого состояния, мин	1–3	1–3
Механические примеси	Допускается на фильтре наличие мельчайших частиц в виде волокон или точек	
Плотность при 20 °С, г/см	1,13–1,22	1,05–1,13

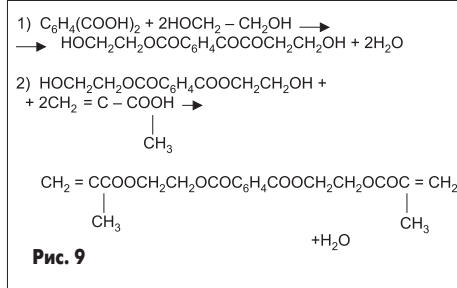


Рис. 9

фталевой кислоты и акриловой или метакриловой кислоты. Реакция представлена схемой, изображенной на рис. 9.

Этот процесс проводится в присутствии ингибитора и катализатора (серной кислоты) при 90 °С в бензоле (или толуоле), который потом отгоняется вместе с выделившейся в процессе реакции водой. Загрузка компонентов производится одновременно. В первой стадии процесса образуются низкомолекулярные эфиры, имеющие на концах гидроксильные группы, которые во второй стадии процесса взаимодействуют с карбоксиллами акриловой или метакриловой кислоты. Благодаря наличию побочных процессов полимеризации за счет непредельных групп акриловой или метакриловой кислоты могут оставаться свободные гидроксильные группы, которые сказываются на свойствах готового продукта. Поэтому полиэфиракрилаты несколько уступают по влагостойкости полиэфирмалеинатам.

Полиэфиракрилаты МГФ-9 и ТГМ-3

Полиэфир МГФ-9 представляет собой вязкую жидкость, содержащую 4% толуола. Полиэфир ТГМ-3 представляет собой низковязкую жидкость, содержащую до 4% бензола.

Полиэфиры МГФ-9 и ТГМ-3 предназначены в качестве компонента связующих при изготовлении стеклотекстолита, а также для сополимеризации с различными мономерами. Свойства полиэфиракрилатов приведены в таблице 3.