

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие ко второму изданию . . . . .	5	Роль растворителей в процессе пленкообразования из растворов и органодисперсий . . . . .	103
<b>Глава 1. Теоретические вопросы растворимости полимеров</b> . . . . .	<b>7</b>	Растворители для водоразбавляемых лакокрасочных материалов . . . . .	108
Основные положения теории Гильдебранда — Скетчарда . . . . .	7	Растворители в воднодисперсионных лакокрасочных материалах . . . . .	113
Оценка параметров растворимости полимеров . . . . .	10	Роль растворителей в технологии получения лакокрасочных материалов . . . . .	115
Способы использования концепции трехмерного параметра растворимости . . . . .	11	Растворение пленкообразователей . . . . .	115
Параметры растворимости смесевых растворителей . . . . .	15	Диспергирование пигментов и наполнителей . . . . .	119
Фазовое равновесие в системе полимер — растворитель . . . . .	16	Выбор растворителей в зависимости от способа нанесения лакокрасочных материалов . . . . .	123
Числа разбавления, каури-бутанольная точка, анилиновая точка . . . . .	20	Кистевой метод . . . . .	124
<b>Глава 2. Основные практические сведения о растворителях, применяемых в лакокрасочной промышленности</b> . . . . .	<b>24</b>	Метод окунания . . . . .	124
Углеводородные растворители . . . . .	24	Струйный облив с последующей выдержкой в парах растворителя . . . . .	124
Алифатические углеводороды . . . . .	24	Пневматическое распыление . . . . .	126
Алициклические углеводороды . . . . .	27	Безвоздушное распыление . . . . .	129
Ароматические углеводороды . . . . .	28	Электростатическое распыление . . . . .	130
Нефтяные растворители . . . . .	31	Электроосаждение . . . . .	131
Терпены . . . . .	34	<b>Глава 4. Применение растворителей для обезжиривания поверхности и удаления лакокрасочных покрытий</b> . . . . .	<b>133</b>
Кетоны . . . . .	36	Составы для обезжиривания поверхности . . . . .	133
Простые эфиры . . . . .	40	Смывки для удаления лакокрасочных покрытий . . . . .	139
Алифатические эфиры одноатомных спиртов . . . . .	40	Влияние растворителей на коррозионное поведение металлов . . . . .	148
Алифатические эфиры двухатомных спиртов . . . . .	43	<b>Глава 5. Влияние растворителей на эксплуатационные свойства покрытий</b> . . . . .	<b>149</b>
Циклические эфиры . . . . .	44	Удерживание растворителей лакокрасочными покрытиями . . . . .	149
Сложные эфиры . . . . .	45	Влияние растворителей на физико-механические свойства и структуру лакокрасочных покрытий . . . . .	157
Спирты . . . . .	51	<b>Глава 6. Вопросы охраны труда, техники безопасности, охраны окружающей среды, экономики при использовании растворителей для лакокрасочных материалов</b> . . . . .	<b>164</b>
Одноатомные алифатические спирты . . . . .	52	Санитарно-химические свойства лакокрасочных материалов, содержащих растворители, и покрытий на их основе . . . . .	164
Одноатомные циклические спирты . . . . .	55	Расчет вентиляции. Индивидуальные средства защиты . . . . .	177
Двухатомные алифатические спирты . . . . .	56	Меры противопожарной безопасности при работе с органическими растворителями . . . . .	180
Галогенсодержащие растворители . . . . .	57	Рекуперация растворителей и очистка паровоздушных смесей . . . . .	185
Хлорсодержащие растворители . . . . .	57	Экономические и экологические аспекты производства и применения растворителей . . . . .	189
Фторхлорсодержащие растворители (хладоны) . . . . .	61	Приложение 1. Основные характеристики пленкообразователей, определяющие их взаимодействие с растворителями . . . . .	194
Прочие растворители . . . . .	63	Приложение 2. Термодинамические свойства растворителей . . . . .	200
Нитропарафины . . . . .	63	Литература . . . . .	202
Азот- и серусодержащие растворители . . . . .	64		
Фурановые растворители . . . . .	64		
Смесевые технические растворители . . . . .	65		
<b>Глава 3. Влияние растворителей на свойства лакокрасочных материалов</b> . . . . .	<b>81</b>		
Реологические свойства лакокрасочных материалов . . . . .	81		
Стабильность растворов пленкообразователей . . . . .	90		
Летучесть растворителей . . . . .	95		
Определение скорости испарения и относительной летучести . . . . .	96		
Приборы для определения летучести . . . . .	98		
Определение летучести смесевых растворителей . . . . .	100		

Дринберг С. А., Ицко Э. Ф.

Д 744 Растворители для лакокрасочных материалов:  
Справочное пособие. — 2-е изд., перераб. и доп. —  
Л.: Химия, 1986. — 208 с., ил.

Во втором издании (1-е изд. вышло в 1980 г.) рассмотрены способы утилизации растворителей, вопросы коррозионной стойкости металлов в среде растворителей, уделено внимание проблемам экономики. Приведены основные сведения о выпускаемых промышленностью индивидуальных и смесевых растворителях. Даны рекомендации по выбору растворителей для лакокрасочных материалов в зависимости от их типов, технологии нанесения и назначения покрытий. Предназначено для инженерно-технических работников лакокрасочной промышленности.

Библиогр. 163 назв. Ил. 41. Табл. 38.

Д  $\frac{2803030000-121}{050(01)-86}$  121—86

6П7.9

Рецензент: Докт. техн. наук *И. А. Толмачев*

© Издательство «Химия», 1980 г.

© Издательство «Химия», 1986 г.  
с изменениями

С момента выхода в свет первого издания прошло 6 лет. За это время продолжал изменяться ассортимент лакокрасочных материалов и структура промышленности, что вызвано экономическими факторами и усилением экологических требований. Основной тенденцией является исключение органических растворителей из рецептур лакокрасочных материалов. Несмотря на это материалы на основе растворов пленкообразователей до настоящего времени занимают видное место в лакокрасочной технологии.

К тому же при использовании олигомерных и водоразбавляемых пленкообразователей нередко приходится вводить в композиции определенные количества органических растворителей. Широко применяются органические растворители и в процессе подготовки поверхности при обезжиривании и удалении старых лакокрасочных покрытий.

Органические растворители, используемые в лакокрасочных материалах при их изготовлении и применении, играют большую роль в процессе формирования покрытий, оказывая сильное влияние на структуру и свойства пленок, полученных из растворов полимеров.

Если до недавних пор подбор оптимального состава растворителей осуществлялся в основном эмпирическим путем, то в последнее время все чаще используют объективные критерии оценки качества растворителей. Примером такого подхода является концепция параметров растворимости, которую можно использовать для подбора летучей части рецептур лакокрасочных материалов, обезжиривающих составов и смывок расчетным путем.

При выборе растворителей необходимо прежде всего руководствоваться термодинамическим сродством в системе полимер — растворитель и летучестью растворителя. От сродства компонентов системы зависит скорость растворения пленкообразователя, стабильность и реологические свойства растворов или дисперсий и в определенной степени структура и свойства покрытий. Летучесть растворителя сказывается на технологических свойствах лакокрасочных материалов

и внешнем виде покрытий, которые существенно зависят также от применяемых методов нанесения.

Одной из проблем, стоящих перед лакокрасочникам, является получение малотоксичных покрытий, не оказывающих вредного влияния на окружающую среду. А для решения этой проблемы необходимо знать санитарно-химические свойства растворителей, а также факторы, влияющие на удерживание растворителей покрытиями.

В предлагаемом читателю справочном пособии обобщены данные по физико-химическим свойствам растворителей, а также сведения, касающиеся выбора растворителей для лакокрасочных материалов и их влияния на свойства покрытий.

Отражая тенденции развития лакокрасочной технологии, авторы ввели во второе издание новые разделы, посвященные растворителям для водоразбавляемых и воднодисперсионных материалов, а также роли растворителей в технологии получения лакокрасочных материалов. Книга дополнена сведениями о новых растворителях, коррозионной стойкости металлов в среде растворителей, утилизации растворителей, экономике производства и применения растворителей, основных характеристиках пленкообразователей, определяющих их взаимодействие с растворителями. Введены таблицы, отражающие термодинамические характеристики растворителей.

При составлении таблиц физико-химических свойств растворителей помимо источников, приведенных в списке литературы, были использованы справочники: *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: ИЛ, 1958, 518 с.; Справочник химика. Т. 1. М.; Л.; Химия, 1966, с. 854—876; Т. 6. Л.: Химия, 1968, с. 118—149; *Рабинович В. А., Хавин З. Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977, с. 277—283; Химический энциклопедический словарь. М. Советская энциклопедия, 1983, 792 с.

Авторы благодарят докт. хим. наук, проф. В. В. Верхованцева и докт. техн. наук, доцента И. А. Толмачева за ряд ценных замечаний по первому изданию и рукописи второго, а также всех читателей, проявивших активный интерес к первому изданию, что способствовало появлению второго издания.

## Глава 1

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ РАСТВОРИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Рассмотрение теоретических вопросов в данной главе преследует вполне конкретную практическую цель: каким образом на основе современных представлений о растворах полимеров можно осуществлять выбор растворителей для лакокрасочных материалов, а также оптимизировать и прогнозировать свойства растворных систем и покрытий на их основе.

В настоящее время существует несколько теорий, позволяющих количественно оценивать растворяющую способность растворителей по отношению к тем или иным полимерам. Сам факт существования нескольких теорий свидетельствует о том, что все они не лишены недостатков и имеют ряд ограничений. В последние годы на практике чаще всего используются две основные теории полимерных растворов: Гильдебранда — Скетчарда (в лакокрасочной технологии в виде концепции трехмерного параметра растворимости) и Флори — Хаггинса. Теория Флори — Хаггинса применяется в основном при исследовании полимерных систем для оценки термодинамического сродства полимера и растворителя с помощью константы Флори — Хаггинса  $\chi_1$ , которую определяют экспериментально для каждой пары растворитель — полимер.

#### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ГИЛЬДЕБРАНДА — СКЕТЧАРДА

С давних пор в химической практике используется принцип: подобное растворяется в подобном. Это значит, что, например, полярные вещества хорошо растворяются в полярных растворителях, а неполярные — в неполярных. Полярность и неполярность — качественные характеристики. Имеется определенная корреляция растворимости веществ и их дипольных моментов, однако в ряде случаев этого недостаточно. Необходима более общая характеристика веществ, позволяющая оценить их растворимость.

В основу теории Гильдебранда — Скетчарда (теории регулярных растворов) [1] положено понятие «плотность энергии когезии» (ПЭК), представляющее собой отношение энергии испарения к молярному объему вещества  $E/V_{\text{мол}}$  (в Дж/м<sup>3</sup>). Позднее было предложено использовать в качестве величины, определяющей растворимость, «параметр растворимости»  $\delta$  — квадратный корень из плотности энергии когезии.

Согласно теории Гильдебранда — Скетчарда, растворение будет происходить при любых соотношениях компонентов, если молярная энтальпия смешения  $\Delta H$  будет близка к нулю в уравнении:

$$\Delta H = (\delta_1 - \delta_2)^2 V_1 \varphi_1 \varphi_2 \quad (1)$$

где  $\delta_1, \delta_2$  — параметры растворимости компонентов;  $\varphi_1, \varphi_2$  — объемные доли компонентов.

Из этого следует, что чем ближе значения параметров растворимости, тем лучше происходит смешение компонентов. Величина  $(\delta_1 - \delta_2)^2 = \beta$  называется параметром совместимости, так как, определяя значение  $\Delta H$ , она указывает на средство смешиваемых компонентов.

Поскольку энергия испарения для полимеров не имеет смысла, физический смысл ПЭК заключается в энергонасыщенности единицы объема. Чтобы испарить жидкость, необходимо преодолеть межмолекулярное взаимодействие, которое осуществляется за счет сил трех типов.

Основной вклад в межмолекулярное взаимодействие вносят дисперсионные силы. Наличие дисперсионных связей является следствием флуктуации атомных диполей, образованных положительно заряженными ядрами и вращающимися вокруг них электронами. Дисперсионные силы являются единственными, связывающими молекулы насыщенных углеводородов.

Второй тип взаимодействия — полярное — обусловлен наличием диполей — постоянных или наведенных в слабополярных молекулах постоянными диполями другого вещества.

Взаимодействие третьего типа осуществляется за счет водородных связей, которые способны образовывать группы, являющиеся акцепторами протона. К таковым относятся группы —ОН, —СООН, —NH<sub>2</sub>,

—NH—, >СО и др. Большинство органических растворителей, кроме алифатических углеводородов, способны в той или иной степени образовывать водородные связи.

Поскольку ПЭК складывается из взаимодействия трех различных типов, то не удивительно, что имеют место случаи взаимной нерастворимости двух компонентов при одинаковых значениях ПЭК. Это бывает, когда у одного из компонентов определенный вид взаимодействия сильно отличается от взаимодействия того же типа другого компонента при равенстве ПЭК. Для того чтобы предсказать растворимость в таких случаях, необходимо разделить взаимодействие на три составляющие, т. е. найти показатели, отвечающие за каждый вид взаимодействия.

Если изобразить характеристики растворителей в трехмерном пространстве в виде точек с координатами  $x, y, z$ , соответствующих параметру растворимости, дипольному моменту и величине, которая определяет взаимодействие за счет водородных связей, то можно характеризовать растворимость полимеров в ряде растворителей областью, ограниченной в пространстве. Путем определения растворимости полимеров в различных растворителях были получены объемные модели растворимости нитрата и ацетобутирата целлюлозы, ацетилцеллюлозы, сополимера винилхлорида с винилацетатом и полиметилметакрилата [2].

Хотя такая модель растворимости вполне удовлетворительно отражает реальное положение, она обладает существенным недостатком: показатели, определяющие отдельные типы взаимодействий, выражаются в различных единицах.

Хансенom [3] предложена трехмерная концепция параметра растворимости, в которой каждый из типов взаимодействия представлен в единой форме как компонент общего параметра растворимости  $\delta$  [в (Дж/м<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>], т. е. в виде трех параметров растворимости, характеризующих каждый тип взаимодействия и выражающихся в одинаковых единицах:

$$\begin{aligned} \delta &= \sqrt{E/V_{\text{мол}}} = \sqrt{(E_d + E_p + E_h)/V_{\text{мол}}} = \\ &= \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} = \sqrt{\delta_a^2 + \delta_a^2} \end{aligned} \quad (2)$$

где  $E_d, E_p, E_h$  — энергия дисперсионного и полярного взаимодействия и взаимодействия за счет водородных связей;  $\delta_d, \delta_p, \delta_h$  — соответствующие параметры растворимости;  $\delta_a = \sqrt{\delta_p^2 + \delta_h^2}$  — ассоциативный параметр растворимости.

В настоящее время трехмерная концепция параметров растворимости является наиболее распространенной теорией, которая удобна для практического использования.

### ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Если общий параметр растворимости растворителей можно определить, исходя из теплоты их испарения, то, поскольку полимеры не испаряются, при определении их параметров растворимости пользуются косвенными методами.

Наиболее распространенным эмпирическим методом определения параметра растворимости является метод Смолла [4]. Предложенное Смоллом уравнение основано на предположении об аддитивности энергий взаимодействия различных групп\* или отдельных атомов:

$$\delta = \rho \frac{\sum F_i}{M} \quad (3)$$

где  $\rho$  — плотность полимера, кг/м<sup>3</sup>;  $F_i$  — вклад отдельных групп в энергию когезии, (МДж/м<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>/моль;  $M$  — масса повторяющегося звена полимера, кг/моль.

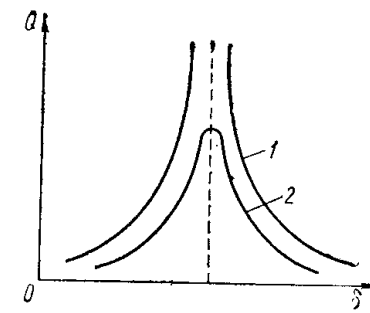
Например, для полистирола, имеющего повторяющееся звено —  $\text{CH}_2\text{—CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$  — с массой  $M = 104$  кг/моль, плотность  $\rho = 1050$  кг/м<sup>3</sup> и следующую сумму вкладов, отдельных групп в энергию когезии

$$\begin{aligned} \sum F_i &= F_{\text{CH}_2} + F_{\text{CH}} + F_{\text{C}_6\text{H}_5} = 271 + 57 + 1499 = \\ &= 1827 \text{ (МДж} \cdot \text{м}^3)^{1/2}/\text{моль} \\ \delta &= \frac{1050 \cdot 1827}{104} = 18,45 \text{ (МДж/м}^3)^{1/2} \end{aligned}$$

Этот метод получил дальнейшее развитие в так называемой модели UNIFAC [7], которая позволяет определять параметры взаимодействия и активности не только отдельных компонентов, но и их смесей. В настоящее время вычислены параметры взаимодей-

\* Данные по энергиям взаимодействий различных групп приведены в работах [5, 6].

Рис. 1. Зависимость степени равновесного набухания от параметра растворимости для линейного (1) и сшитого (2) полимера.



ствия для 40 наиболее распространенных химических групп.

Экспериментально параметр растворимости полимеров можно определять по растворимости или степени набухания полимера (рис. 1) в растворителях, имеющих различные параметры растворимости.

Если полимер имеет линейное строение, то в определенном интервале параметров растворимости происходит неограниченное набухание, т. е. растворение (кривая 1). Среднее значение этого интервала можно считать равным параметру растворимости полимера. В случае сшитого или сильно разветвленного полимера (кривая 2) происходит ограниченное набухание во всех растворителях. При этом максимальная степень набухания достигается в растворителе с параметром растворимости, равным параметру растворимости полимера. На практике для облегчения определения параметра растворимости пользуются слегка сшитыми полимерами.

Для растворимых полимеров может быть рекомендован также метод определения параметра растворимости по характеристической вязкости. В этом случае растворитель, образующий раствор с максимальной характеристической вязкостью, имеет параметр растворимости, наиболее близкий к параметру растворимости полимера.

### СПОСОБЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОНЦЕПЦИИ ТРЕХМЕРНОГО ПАРАМЕТРА РАСТВОРИМОСТИ

Для оценки растворимости пленкообразователей в различных растворителях сравнивают их параметры растворимости. При достаточно малой разнице этих величин полимер должен растворяться в данном растворителе. Хотя параметры растворимости и растворителя, и полимера выражаются вполне определенными значениями, растворимость полимера характеризуется довольно широкой областью значений

ТАБЛИЦА 1. Параметры растворимости пленкообразователей

Пленкообразователь	Параметры растворимости, (МДж/м <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>					Радиус сферы растворимости $R_0$ (МДж/м <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
	$\delta$	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta_a$	
Акрилонитрил-бутадиеновый эластомер	21,4	19,0	9,2	4,1	10,0	9,6
Алкид жирный	19,2	17,3	5,1	6,1	8,0	11,2
Алкид тощий	21,4	18,8	9,2	5,3	10,6	10,2
Ацетат целлюлозы	25,9	19,0	12,2	12,2	16,9	8,8
Гексаметоксимеламин	23,9	19,4	8,2	11,2	13,9	14,3
Изоцианат, блокированный феиолом	24,7	19,0	12,6	9,6	15,9	8,6
Каифоль	22,8	19,2	6,5	6,3	12,2	10,2
Кумароноинденовая смола	19,6	18,0	5,5	5,5	8,0	8,2
Мочевниоформальдегидная смола	24,7	19,4	8,2	13,1	15,3	9,6
Нефтеполимерная смола	18,0	16,9	3,1	3,7	4,7	5,3
Нитрат целлюлозы	22,0	14,3	14,3	8,8	16,7	11,2
Пентаэритритовый эфир каифоли	20,6	18,2	6,1	7,8	9,8	9,2
Полиамидный отвердитель (Версамид)	20,8	16,7	1,6	11,6	11,7	11,8
Полибутадиен	18,8	18,0	5,1	2,4	5,7	7,8
Поливинилацетат	23,0	19,3	10,2	8,2	13,1	10,0
Поливинилбутираль	22,4	17,3	8,8	11,2	14,3	9,8
Поливинилхлорид	22,4	19,2	9,2	7,1	11,6	6,5
Полиизобутилен	17,5	15,9	2,0	7,1	7,3	8,2
Полиизопрен	18,0	17,3	3,1	3,1	4,3	6,9
Полиметилметакрилат	23,1	18,8	10,2	8,6	13,3	8,2
Полистрол	20,0	17,5	6,1	4,1	7,3	7,1
Полиэтилметакрилат	22,0	18,8	10,8	4,3	11,6	10,8
Полиэфир для полиуретанов (Десмодур)	25,5	18,0	14,3	11,2	18,2	12,2
Стирол-бутадиеновый эластомер	18,4	17,7	3,7	3,7	5,1	7,1
Фенолоформальдегидная иволачная смола	23,1	18,4	8,2	11,2	13,9	13,1
Фенолоформальдегидная резольная смола	26,7	19,2	10,8	15,1	18,6	10,8
Хлорированный полипропилен	20,8	20,0	7,5	4,3	8,8	8,6
Эпоксидиановая смола	23,5	17,3	11,2	11,2	15,9	9,6

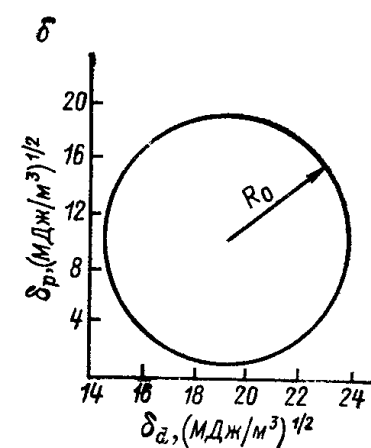
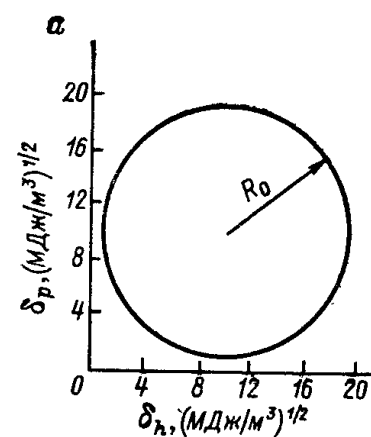
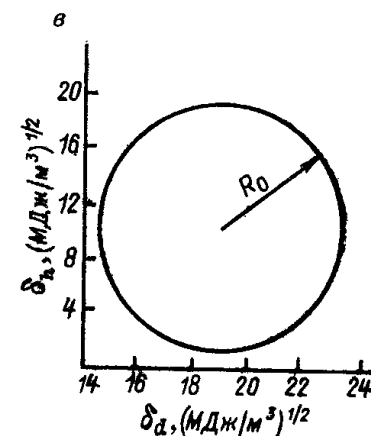


Рис. 2. Проекция сферы растворимости полиметилметакрилата на плоскости с координатами  $\delta_p - \delta_h$  (а),  $\delta_p - \delta_d$  (б) и  $\delta_h - \delta_d$  (в).



параметров растворимости с центром, имеющим координаты параметра растворимости полимера.

При использовании трехмерного параметра растворимости растворимость полимера выражается объемной областью. Хотя параметр растворимости можно получить расчетным путем, область растворимости полимера в настоящее время определяют только экспериментально, изучая растворимость данного полимера в растворителях с различными параметрами растворимости. Для этой цели готовят объемные модели с осями координат, соответствующими тройным параметрам растворимости [2, 3]. Если число исследованных растворителей достаточно велико, можно ограничить в пространстве область растворимости данного полимера.

Приняв масштаб оси дисперсионного параметра в 2 раза меньше, чем осей дипольного и водородного параметров, Хансен показал, что область растворимости полимера может быть изображена в виде сферы радиуса  $R_0$  [3]. Им была исследована растворимость 32 полимеров, что дало возможность определить координаты центра растворимости и ра-

диус сферы  $R_0$  (табл. 1). Исходя из этого, полимер должен растворяться в данном растворителе в том случае, если  $R_0 > R_A$ :

$$R_A = \sqrt{4(\delta_{d,2} - \delta_{d,1})^2 + (\delta_{p,2} - \delta_{p,1})^2 + (\delta_{h,2} - \delta_{h,1})^2} \quad (4)$$

где  $R_A$  — расстояние от центра растворимости полимера до координат параметра растворимости растворителей; индексы 1 и 2 относятся к растворителю и полимеру соответственно.

Хансен отмечает, что отклонения в ту или иную сторону от этого правила незначительны: около 2,5% исследованных растворителей растворяют полимеры в области  $R_0 + 0,5$  и примерно 2,5% растворителей не растворяют полимер в области  $R_0 - 0,5$ .

Для наглядности иллюстрирования области растворимости можно использовать проекции сферы растворимости на плоскости с осями  $\delta_p - \delta_h$ ,  $\delta_p - \delta_d$  и  $\delta_h - \delta_d$  (рис. 2). Такое изображение области растворимости не всегда представляется удобным, так как пространственное восприятие затруднено, а для отражения на плоскости требуется три проекции. Поэтому Тиз [8] предложил использовать для этой цели тройную диаграмму (треугольник Гиббса). Перевод тройных параметров растворимости в координаты на тройной диаграмме заключается в нахождении доли каждого параметра от их суммы:

$$f_d = 100 \frac{\delta_d}{\sum \delta}; \quad f_p = 100 \frac{\delta_p}{\sum \delta}; \quad f_h = 100 \frac{\delta_h}{\sum \delta}$$

Выраженные таким образом параметры дисперсионного, полярного и водородного взаимодействия в сумме дают 100, а каждый растворитель может быть изображен точкой на плоскости треугольника [9]. Пример изображения области растворимости полимера представлен на рис. 3.

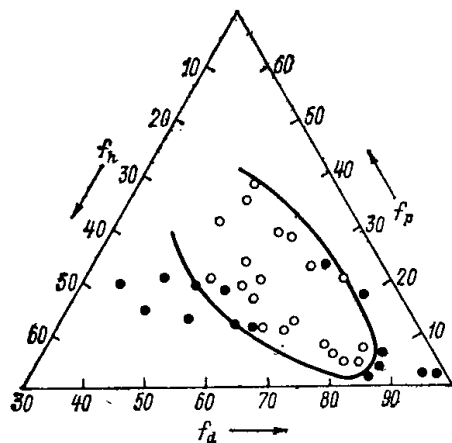


Рис. 3. Область растворимости смолы ПСХ-ЛС.

## Параметры растворимости смесевых растворителей

На практике очень редко используются индивидуальные растворители. Это обусловлено как экономическими соображениями, так и технологическими требованиями.

Для расчета параметра растворимости смеси растворителей применяется формула:

$$\delta_{см} = \frac{x_1 V_1 \delta_1 + x_2 V_2 \delta_2 + \dots + x_i V_i \delta_i}{x_1 V_1 + x_2 V_2 + \dots + x_i V_i} \quad (5)$$

где  $x_i$  — молярная доля компонента;  $V_i$  — молярный объем компонента.

$$x_i = \frac{c_i / M_i}{c_1 / M_1 + c_2 / M_2 + \dots + c_i / M_i}$$

где  $c_i$  — концентрация компонента, % (масс.).

Из формулы видно, что при равных молярных объемах параметр растворимости — величина аддитивная. Даже при различных молярных объемах приближенно можно считать, что на плоскости с координатами параметров растворимости точка, соответствующая параметру растворимости смеси, лежит на прямой, соединяющей точки с координатами двух компонентов. Это позволяет ориентировочно проводить выбор растворителей графическим методом. Для этого на плоскость с координатами параметров растворимости, например на треугольную диаграмму, наносят область растворимости полимера, руководствуясь литературными или экспериментальными данными. На той же диаграмме отмечают координаты параметров предполагаемых для использования растворителей. Соединяя их прямыми линиями, подбирают смесь, параметр которой располагается на прямой возможно ближе к центру области растворимости.

При использовании смесей, состоящих из трех и более растворителей, задача графического нахождения параметров растворимости смеси усложняется. Однако можно приблизительно оценить координаты параметра смеси. Для этого координаты параметров растворимости компонентов соединяют попарно, находят точки, соответствующие их соотношению, которые принимают за параметры растворимости бинарных

смесей, условно считая их индивидуальными растворителями, и прodeлывают с этими координатами аналогичную операцию. При увеличении числа компонентов точность графического способа уменьшается. Очевидно, для смесей, состоящих более чем из четырех компонентов, применять графический способ нецелесообразно.

При нахождении трехмерного параметра растворимости смеси растворителей рассчитывают отдельно дисперсионный, полярный и водородный параметры, а затем общий параметр как их векторную сумму по формуле, приведенной на стр. 9.

### ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР — РАСТВОРИТЕЛЬ \*

Среди реальных растворов существует большое число так называемых ограничено совместимых систем. При изменении окружающих условий (температура, концентрация и, в меньшей степени, давление) в таких системах происходит расслоение на две фазы. Понятие «хороший» или «плохой» растворитель можно основывать именно на этих представлениях. Определение «хороший растворитель» означает, что в реальных условиях (например, при атмосферном давлении от температуры замерзания до температуры кипения растворителя) в этом растворителе не происходит разделения фаз.

Для графического изображения влияния условий на состояние системы используют диаграммы состояния, которые характеризуют изменение температуры расслоения от состава системы. На рис. 4 показана диаграмма состояния двухкомпонентной системы, для которой характерно аморфное расслоение. При увеличении содержания одного из компонентов температура расслоения системы повышается до некоторого максимального значения, вызываемого верхней критической температурой  $T_K^B$ . Выше этой точки при любых составах система однофазна. Диаграмма состояния позволяет определять состав фаз, образующихся при

\* Наиболее полно классификация диаграмм состояния для систем полимер — растворитель представлена в монографии Папкова [10, с. 84].

расслоению. Так, если при охлаждении раствора до температуры  $T_a$  система попадает в точку  $a$  состава  $x_a$ , то одна фаза будет иметь состав  $x'$ , а другая  $x''$ . При повышении температуры составы обеих фаз сближаются и при температуре  $T_K^a$  в точке  $a_1$  вновь образуется гомогенный раствор.

Существуют также системы с нижней критической температурой. В таких системах совместимость компонентов улучшается при понижении температуры. Нижняя критическая температура чаще всего характерна для систем с сильным полярным и водородным взаимодействием.

Поскольку практически используемые полимеры полидисперсны, их можно рассматривать как многокомпонентные системы. Каждая фракция обладает различной растворимостью в данном растворителе, что на диаграмме состояния выражается в размывании линии фазового расслоения. Для каждой фракции полимера существует своя область несовместимости с растворителем, причем чем ниже молекулярная масса, тем уже область несовместимости. На этом основано фракционирование полимеров.

Другой особенностью растворов полимеров при расслоении является их высокая вязкость при сравнительно невысоких концентрациях, которая препятствует полному разделению фаз. Разделение фаз, начинающееся на уровне микроучастков, может практически прекратиться, так как выделившиеся участки микрофазы, обогащенные растворителем вследствие малой подвижности системы, не имеют возможности слиться, и макрорасслоения не происходит. Так образуются студии, представляющие собой микрогетерогенные системы с незавершенным расслоением.

Для растворов полимеров, обладающих определенной кристаллическостью (например, полиэтилена, полиамидов, пентапласта и др.), может иметь место кристаллическое расслоение. Системы раство-

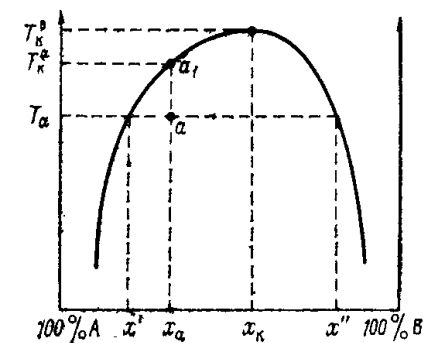


Рис. 4. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы,



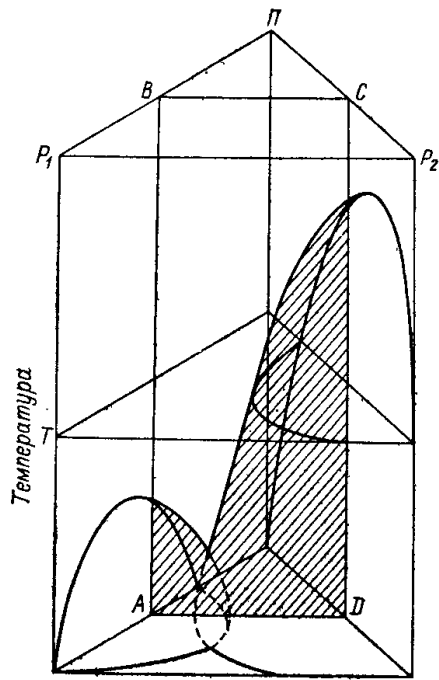


Рис. 5. Объемная диаграмма растворимости системы полимер — растворитель — разбавитель:  
 $P_1$  — хороший растворитель;  $P_2$  — плохой растворитель (разбавитель);  $P$  — полимер;  $T$  — температура эксплуатации.

ригель — кристаллический полимер отличаются от низкомолекулярных систем с кристаллическим расслоением прежде всего тем, что полимеры никогда не образуют совершенных кристаллов. Поэтому для полимеров нехарактерно чисто кристаллическое расслоение. Другой отличительной особенностью таких систем является сильное

смещение эвтектической точки в сторону низкомолекулярной жидкости.

Кристаллическое и аморфное расслоения независимы; один вид расслоения может предшествовать другому.

Для изображения трехкомпонентной системы — простейший из многокомпонентных систем, а система полимер — растворитель (особенно смесевый растворитель) является многокомпонентной, — требуется три координаты для отсчета концентраций компонентов и еще одна координата для температуры. При использовании треугольных диаграмм можно ограничиться тремя измерениями. В этом случае диаграмма состояния системы полимер — бинарный растворитель изображается в трехгранной призме.

В общем случае бинарный растворитель можно разделить на хороший по отношению к полимеру (активный компонент) и плохой (неактивный компонент или разбавитель). Можно выделить два варианта бинарных растворителей. Первый вариант соответствует системе, в которой добавка разбавителя монотонно ухудшает растворяющую способность бинарного растворителя. В этом случае увеличение содержания разбавителя отодвигает параметр растворимости

бинарного растворителя от параметра растворимости полимера — область расслоения непрерывно увеличивается. Если добавка второго растворителя (даже плохого) приближает параметр растворимости бинарного растворителя к параметру растворимости полимера, то область существования гомогенного раствора увеличивается до определенного предела, а затем снова сужается.

На рис. 5 представлена объемная диаграмма состояния системы полимер — растворитель — разбавитель. Среднее поперечное сечение соответствует состоянию системы при температуре эксплуатации. В этом сечении область фазового расслоения определяется наличием разбавителя. Представленная диаграмма идеализирована. В реальных системах область фазового расслоения асимметрична и сильно смещена в сторону разбавителя. Хороший растворитель вызывает расслоение системы при температурах, значительно ниже температуры эксплуатации. На рис. 6, а изображено продольное сечение призмы  $ABCD$  при постоянной концентрации полимера. Этот рисунок соответствует второму варианту бинарного растворителя. С увеличением содержания разбавителя область существования гомогенных растворов увеличивается до некоторого предела, а затем снова сужается.

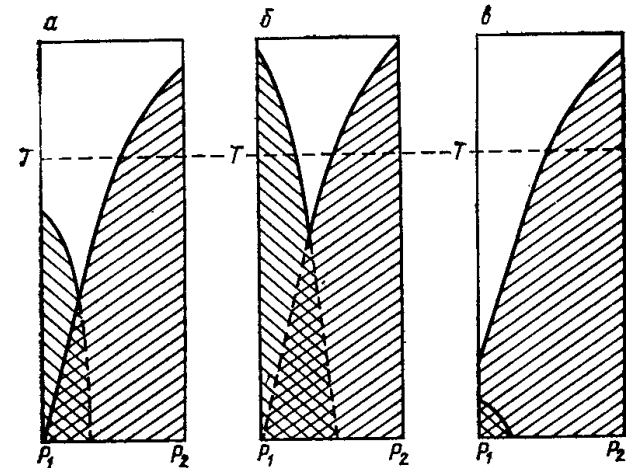


Рис. 6. Влияние бинарного растворителя на растворимость полимера:  
 а — улучшение растворимости при добавке разбавителя; б — растворение полимера двумя нерастворителями; в — ухудшение растворимости при добавке разбавителя.

Как крайний случай этого явления можно привести пример растворения полимера двумя нерастворителями. Для этого параметр растворимости полимера должен располагаться между параметрами растворимости двух нерастворителей. Характерная для этого случая диаграмма представлена на рис. 6, б. При малых концентрациях компонентов бинарной смеси растворения полимера не происходит. В средней части диаграммы расположена область существования гомогенных растворов. Если активный компонент близок по параметру растворимости к полимеру, т. е. является очень хорошим растворителем, область фазового расслоения, вызываемая им, расположена значительно ниже и, как это представлено на рис. 8, в, перекрывается областью фазового расслоения разбавителя. Это соответствует первому варианту бинарного растворителя, в котором добавка разбавителя монотонно увеличивает область фазового расслоения.

#### ЧИСЛА РАЗБАВЛЕНИЯ, КАУРИ-БУТАНОЛЬНАЯ ТОЧКА, АНИЛИНОВАЯ ТОЧКА

В лакокрасочной промышленности для определения растворяющей способности растворителей используются эмпирические показатели: каури-бутанольная точка, анилиновая точка и числа разбавления. В основе определения этих показателей лежит учение о равновесии фаз.

**Числа разбавления.** За число разбавления принимают массу разбавителя (реже объем), которую можно добавить к данному раствору до осаждения пленкообразователя. Этот показатель может характеризовать совместимость разбавителя с раствором или совместимость пленкообразователя с основным растворителем, так как, чем лучше их совместимость, тем большее количество разбавителя необходимо добавить, чтобы вызвать расслоение.

Рассмотрим, как происходит разбавление раствора полимера на треугольной диаграмме (рис. 7). Допустим, в исходном состоянии мы имеем бинарную систему полимер—растворитель с концентрацией  $x_2$ . При добавке разбавителя состав системы будет изменяться по линии, проходящей через точку  $x_2$  и точку 100 %-ного разбавителя. При достижении линии

фазового расслоения в точке  $a_2$  начинается распад раствора на две фазы. Число разбавления в этом случае будет пропорционально длине отрезка  $a_2x_2$ . Если взять раствор полимера с меньшей исходной концентрацией  $x_1$ , то число разбавления будет больше в соответствии с длиной отрезка  $a_1x_1$ . При большей концентрации полимера  $x_3$  для высаждения полимера достаточно добавить небольшое количество разбавителя, пропорциональное отрезку  $a_3x_3$ . Из приведенных примеров видно, что число разбавления не является постоянным для данной системы, так как зависит от концентрации полимера. Точно так же можно показать, что на число разбавления влияет температура, при которой проводится определение. При повышении температуры вплоть до критической количество разбавителя, необходимое для фазового расслоения, увеличивается.

Исходя из этого, при определении чисел разбавления необходимо придерживаться постоянных стандартных условий. Поэтому в методиках определения чисел разбавления должны быть указаны исходная концентрация раствора пленкообразователя и температура.

Числа разбавления могут быть связаны с параметрами растворимости. Для этого числа разбавления изображают графически в координатах трехмерных параметров или в треугольнике, в котором три параметра растворимости выражены в виде относительных факторов растворимости.

**Каури-бутанольная точка.** Этот показатель чаще всего используют для оценки растворяющей способности углеводородных растворителей и определяют на примере нерастворимой в углеводородах смолы каури. 20 г 33 %-ного раствора смолы каури в бутиловом спирте титруют исследуемым растворителем до помутнения. Титрование прекращают в тот момент, когда мутность достигнет

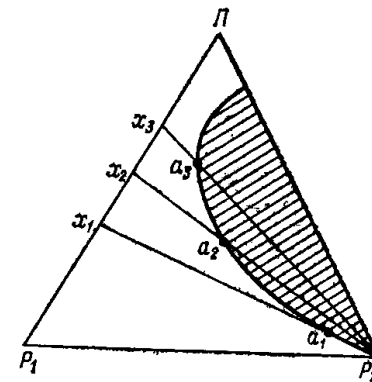


Рис. 7. Иллюстрация понятия «число разбавления» на тройной диаграмме:  $P_1$  — полимер;  $P_2$  — хороший растворитель;  $P_3$  — разбавитель.

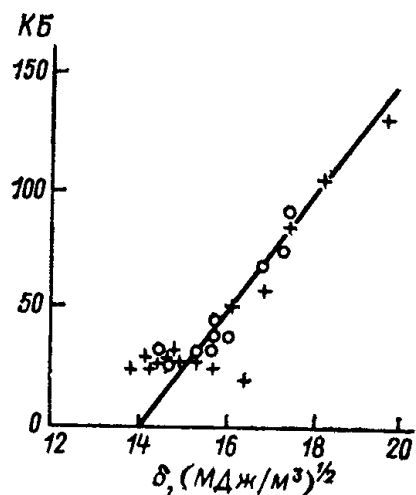


Рис. 8. Зависимость КБ от параметра растворимости:

+ индивидуальные растворители;  
o нефтяные растворители.

такой степени, что через раствор нельзя прочесть печатный текст. Количество добавленного растворителя (в г) принимается за каури-бутанольную точку (КБ) растворителя. Определение необходимо проводить при постоянной температуре.

По увеличению КБ углеводороды можно расположить в следующий ряд:

Алифатические < Нафтеновые < Ароматические

Между КБ и параметром растворимости существует определенная зависимость (рис. 8), которая аналитически выражается следующим уравнением [11, с. 50]:

$$\delta = 6,9 + 0,02 \text{ КБ} \quad (6)$$

**Анилиновая точка.** Анилиновая точка (АТ) так же, как и КБ, является эмпирическим показателем, характеризующим растворитель с точки зрения фазового равновесия. Однако, если КБ является числом разбавления, т. е. показывает концентрацию разбавителя, вызывающую фазовое расслоение, то АТ — это температура, при которой происходит фазовое расслоение раствора анилина в данном растворителе.

Для испытания готовят раствор анилина в исследуемом растворителе в соотношении 1:1 (по объему) и медленно охлаждают его до тех пор, пока не появится помутнение. Так как анилин является низкомолекулярным веществом, то для него характерна относительно симметричная диаграмма состояния в различных растворителях, на которой соотношению анилин : растворитель = 1 : 1 (как предусмотрено методикой) должна соответствовать критическая температура. Следовательно, АТ, по сути дела, является критической температурой системы анилин — растворитель.

По уменьшению АТ углеводороды можно расположить в следующий ряд:

Парафиновые > Нафтеновые > Ароматические

Среди парафинов нормального строения значение АТ минимально для гексана (рис. 9) [11, с. 16]. Для изопарафинов значения АТ уменьшаются с увеличением разветвленности углеводородов.

Между АТ и КБ существует зависимость, которая выражается двумя следующими уравнениями.

При КБ < 50:

$$\text{КБ} = 99,6 - 0,806\rho - 0,177\text{АТ} + 0,0755 \left( 358 - \frac{5}{9} T_{\text{кип}} \right) \quad (7)$$

При КБ = 50 ÷ 75:

$$\text{КБ} = 177,7 - 1,06\rho - 0,249\text{АТ} + 0,10 \left( 358 - \frac{5}{9} T_{\text{кип}} \right) \quad (8)$$

где  $\rho$  — плотность при 15 °С, г/см<sup>3</sup>;  $T_{\text{кип}}$  — средняя температура кипения растворителя.

КБ = 75 соответствует температуре замерзания анилина (-6 °С).

При смешении анилина с алифатическими и нафтеновыми углеводородами температура расслоения повышается, следовательно, для таких систем характерно аморфное расслоение. Для хорошо совместимых с анилином ароматических растворителей, по-видимому, характерно кристаллическое расслоение, так как такие смеси замерзают ниже температуры плавления анилина. При исследовании некоторых ароматических растворителей не возникает расслоения вплоть до замерзания самого растворителя. В этом случае рекомендуется предварительно смешать анилин с равным объемом особо чистого гептана, а затем проводить определение АТ, добавляя к этой смеси испытуемый растворитель (1:1 по объему). В результате температура расслоения смещается в область более высоких температур.

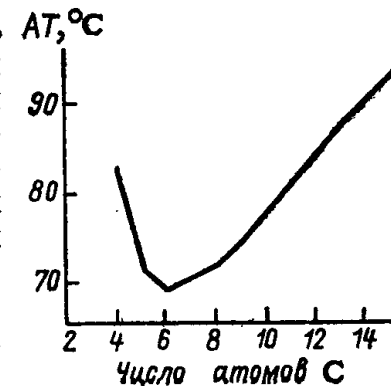


Рис. 9. Зависимость АТ от числа углеродных атомов в молекуле углеводорода.

## ОСНОВНЫЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ О РАСТВОРИТЕЛЯХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ЛАКОКРАСОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Все используемые лакокрасочной промышленностью растворители по химической природе можно разделить на следующие группы:

1) углеводороды — алифатические, алициклические, ароматические, нефтяные и терпеновые; 2) кетоны; 3) простые и сложные эфиры; 4) спирты; 5) галогенсодержащие растворители; 6) прочие растворители.

### УГЛЕВОДОРОДНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ

Углеводородные растворители нашли широкое применение в лакокрасочной промышленности благодаря их низкой стоимости и доступности. К этой группе растворителей относятся предельные углеводороды алифатического ряда (парафины, или алканы)  $C_nH_{2n+2}$ , алициклические углеводороды общего состава  $C_nH_{2n}$  и ароматические углеводороды. Углеводородные растворители получают при сухой перегонке дерева и каменного угля, из сланцевого бензина, из нефти и из нефтяного газа. В настоящее время основным природным источником большинства углеводородных растворителей является нефть, в которой содержатся в основном парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды.

Физико-химические свойства углеводородных растворителей приведены в табл. 2 и 3.

В зависимости от типа нефти в ней преобладает тот или иной класс углеводородов. Фракции нефти, отогнанные в широком интервале температур, состоят из смеси углеводородов различного химического строения.

### Алифатические углеводороды

В настоящее время во многих нефтях определено 100—150 алканов различного строения, содержащих в молекуле от одного до 35 углеродных атомов.

ТАБЛИЦА 2. Физико-химические свойства углеводородных растворителей

Название	Давление пара при 20 °С, кПа	Молекулярная масса	Температура кипения при 101,325 кПа, °С	Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	Показатель преломления при 20 °С, $n_D$	Поверхностное натяжение при 20 °С, мН/м
Предельные углеводороды						
Пентан	56,25	72,146	36,074	0,62624	1,35748	16,63 <sup>15</sup>
Изопентан (2-метилбутан)	—	72,146	27,852	0,61967	1,35373	15,0
Гексан	16,16	82,172	68,742	0,65937	1,37486	25,64 <sup>15</sup>
Изогексан (2-метилпентан)	—	86,172	49,741	0,64917	1,36876	—
Гептан *	4,74	100,198	98,427	0,6837	1,38765	20,85 <sup>15</sup>
Октан	1,39	114,224	125,665	0,70252	1,39743	21,75
Изооктан ** (2,2,4-триметилпентан)	6,38 <sup>23,4</sup>	114,224	99,238	0,69193	1,39145	18,85
Нонан	0,43	128,250	150,798	0,71763	1,40542	22,91
Декан	0,36	142,276	174,123	0,73005	1,41189	23,92
Ундекан	—	156,30	195,8	0,7404	1,4190	—
Додекан	—	226,43	216,2	0,7493	1,4218	—
Алициклические углеводороды						
Циклопентан	34,88 <sup>20,2</sup>	70,130	49,262	0,74538	1,40645	23,16
Метилциклопентан	14,57 <sup>19</sup>	84,156	71,812	0,74864	1,40970	22,74
Циклогексан	10,45	84,156	80,738	0,77855	1,42623	25,64
Метилциклогексан	6,66	98,182	100,934	0,76939	1,42312	24,43
Ароматические углеводороды						
Бензол	10,0	78,108	80,103	0,8790	1,50110	28,78
Толуол	2,97	92,134	110,623	0,8669	1,49693	28,53
o-Ксилол	1,34	106,160	144,414	0,88020	1,50543	30,03
m-Ксилол	0,85	106,160	139,102	0,86417	1,49721	26,63
p-Ксилол	2,18	106,160	138,348	0,86105	1,49581	28,31
Изопропилбензол (кумол)	—	120,186	152,393	0,86179	1,49146	28,20
Тетралин (тетрагидронафталин)	—	132,196	207,57	0,9702	1,54135	35,46 <sup>21,5</sup>
Декалин (декагидронафталин)	—	—	—	—	—	—
цис-	0,24	138,244	195,7	0,8967	1,48113	32,18
транс-	0,80 <sup>30,9</sup>	—	187,3	0,8700	1,46968	29,89

\* Гептан нормальный эталонный выпускается по ГОСТ 25828-83.

\*\* Изоктан технический выпускается по ГОСТ 4995-75, изоктан эталонный — по ГОСТ 12433-83; изоктан технический эталонный — по ГОСТ 12433-83.

**ТАБЛИЦА 3. Параметры растворимости и растворяющая способность (каурн-бутанольная и анилиновая точки) углеводородных растворителей**

Растворитель	Молярный объем $V_{\text{мол}} \cdot 10^6$ , $\text{м}^3/\text{моль}$	Параметры растворимости ( $\text{МДж}/\text{м}^3$ ) <sup>1/2</sup>					КВ	АТ, °С
		$\delta$	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta_a$		
<b>Предельные углеводороды</b>								
Пентан	114,2	14,3	14,3	0	0	0	26	71,7
Изопентан	117,4	13,52	13,52	0	0	0	—	78,9
Гексан	131,6	14,77	14,77	0	0	0	30	69,0
Гептан	147,5	15,14	15,14	0	0	0	35—38	55—70
2,2,3-Триметилбутан	146,1	14,16	14,16	0	0	0	—	54,4
Октан	163,5	15,4	15,4	0	0	0	32	63—70,5
Изооктан	166,0	13,97	13,97	0	0	0	25,9	80,0
Нонан	—	15,4	15,4	0	0	0	—	74,5
Декал	195,9	15,75	15,75	0	0	0	25,9	77,5
Додекан	228,5	15,97	15,97	0	0	0	23,4	84,0
<b>Алициклические и ароматические углеводороды</b>								
Циклогексан	108,7	16,69	16,69	0	0	0	57,9	30,0
Бензол	89,4	18,67	18,42	1,02	2,86	3,03	106—112	—30
Толуол	106,4	18,18	17,99	1,43	2,04	2,48	106	—30
Этилбензол	123,1	17,95	17,75	0,6	1,43	15,4	—	—
o-Ксилол	121,2	18,36	17,56	—	—	—	112	—20
m-Ксилол	123,5	17,95	17,36	—	—	—	—	—
p-Ксилол	124,0	17,85	17,24	—	—	—	96	—30
Изопропилбензол	139,8	17,38	16,63	—	—	—	85,6	—15 ÷ —22
Сольвент	—	—	—	—	—	—	89—94	14—18

В лакокрасочной промышленности находят применение преимущественно парафины  $C_6—C_{12}$ . Индивидуальные предельные углеводороды вследствие трудности их выделения используются ограниченно в основном для растворения малополярных полимеров и олигомеров (некоторых жирных алкидов и каучуков).

Несомненный интерес представляют изопарафины с числом углеродных атомов 9—12 (например 2,2,5-триметилгексан), так как они практически не имеют запаха [11, с. 23].

Изопарафиновые растворители широко выпускаются за рубежом под названием Изапар (фирмы «ЭССО», Голландия, и «Шелл», США). Они применяются для создания малотоксичных покрытий, в медицине при производстве хирургических шовных материалов и т. д. Опытные образцы, разработанные отечественной промышленностью (II), имеют следующие характеристики в сравнении с продуктом фирмы «Шелл» (I) [12, с. 84]:

	I	Опытный образец II
Пределы кипения при 101,325 кПа, °С	180—207	181,5—206
Показатель преломления $n_D^{20}$	1,4216	1,4239
Анилиновая точка, °С	85	—
Содержание ароматических углеводородов, %, не более	1	1
Температура вспышки, °С	55	55

Физико-химические свойства предельных углеводородов приведены в табл. 2, 3.

### Алициклические углеводороды

Алициклические углеводороды имеют ограниченное применение в технологии лакокрасочных покрытий, хотя и обладают более высокой растворяющей способностью, чем алифатические растворители (что проявляется в более низких значениях АТ), и меньшей токсичностью по сравнению с ароматическими.

Физико-химические свойства алициклических углеводородов представлены в табл. 2. Основным природным источником получения этих растворителей является нефть.

Алициклические растворители широко используются в производстве синтетических волокон, резины, печатных красок. Наибольшее применение в качестве растворителя получил циклогексан, который применяется для растворения этилцеллюлозы, масел, жиров, восков, каучуков.

### Ароматические углеводороды

Ароматические углеводороды — наиболее обширная группа углеводородных растворителей, выпускаемых промышленностью. Их физико-химические свойства приведены в табл. 2, 3.

В настоящее время ароматические углеводороды в основном получают из нефтяных фракций методами каталитического риформинга и пиролиза и значительно в меньшей степени при переработке каменного угля. Выходы ароматических углеводородов в этих процессах [13, с. 6] примерно составляют, кг на 1 т сырья:

	Коксованне угля	Пиролиз лигроина	Каталитический риформинг лигроина
Бензол	6,0—6,5	7,0—9,0	5—10
Толуол	1,5	4,0—6,0	5—7
Ксилолы	0,3	1,5—2,5	1—3

Известно также получение ароматических углеводородов из сланцевого газового бензина, в котором содержится более 50 % бензола [14].

Отечественной промышленностью выпускаются практически все ароматические растворители, в том числе и смесь ароматических углеводородов под названием сольвент. Технические характеристики и марки выпускаемых растворителей представлены в табл. 4.

Ароматические растворители обладают более высокой растворяющей способностью по сравнению с другими углеводородными растворителями и в качестве составляющих компонентов входят в большинство смесевых растворителей.

**Бензол**  $C_6H_6$ . Получают из продуктов пиролиза нефти и из каменноугольного сырого бензола, является растворителем масел, жиров, восков, каучуков, простых и сложных эфиров целлюлозы, крезолоформальдегидных и некоторых кремнийорганических смол

ТАБЛИЦА 4. Основные показатели технических ароматических растворителей

Название	Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	Пределы кипения при 101,325 кПа, °С
Бензол каменноугольный ГОСТ 8448—78	0,877—0,880	79,5—80,3
Бензол нефтяной ГОСТ 9572—77	0,875—0,880	79,5—80,6
Толуол каменноугольный и сланцевый ГОСТ 9880—76	0,863—0,867	109,9—111,0
Толуол нефтяной технический ГОСТ 14710—78	0,856—0,866	109,0—111,2
Ксилол каменноугольный ГОСТ 9949—76	0,863	137—141
Тетралин	0,959—0,970	207,6
Сольвент нефтяной, для лакокрасочной промышленности ГОСТ 10214—78	0,860	125—160
Сольвент каменноугольный технический ГОСТ 1928—79	0,865	120—160

[15]. При нагревании растворяет полиэтилен. Применяется для растворения химстойких составов на основе бакелитового лака АБС-1 [16, с. 76]. Входит в состав смесевых растворителей (Р-6) и рекомендуется для применения в смывках. В настоящее время из-за высокой токсичности практически не используется в качестве растворителя.

**Толуол**  $C_6H_5CH_3$ . Получают из нефтяных фракций и каменноугольной смолы. По растворяющей способности подобен бензолу, однако в отличие от него не растворяет природные смолы шеллак и копал, а также сложные эфиры целлюлозы. Применяется для растворения тощих алкидов. При содержании 30—40 % масла в алкидах не требуется добавка алифатических растворителей. Растворяет кремнийорганические смолы, полистирол. В качестве основной добавки применяется в смесевых растворителях для растворения эпоксидных, виниловых и акрилатных полимеров, хлоркаучука.

**Ксилол**  $C_6H_5(CH_3)_2$ . По получению и свойствам подобен толуолу. Из трех изомеров наилучшей растворяющей способностью обладает *o*-ксилол, что проявляется в высоком значении КБ и низком значении АТ.

Однако смесь изомеров является более плохим растворителем, чем толуол. Это, по-видимому, можно объяснить высоким содержанием в технических растворителях *m*- и *n*-ксилолов. Применяется ксилол для растворения алкиднотириольных и дивинилацетиленовых (лак этиноль) полимеров, бутанолизированных меламиноформальдегидных смол. Ксилол можно применять взамен сольвента в рецептуре эмали МЛ-152.

**Изопропилбензол**  $C_6H_5CH(CH_3)_2$  ГОСТ 14198—78. Получают путем алкилирования бензола. Растворяет полиакрилаты, полиметакрилаты, полистирол и другие полимеризационные полимеры. Как растворитель используется сравнительно редко.

**Сольвент.** Получают в процессе коксования каменного угля и при пиролизе нефтяных фракций [15,17]. Сольвент каменноугольный представляет собой смесь ароматических углеводородов с небольшим содержанием нафтенных, парафиновых и непредельных циклических углеводородов. Так, в нефтяном сольвенте присутствует около 56% ароматических углеводородов, а остальное составляют непредельные углеводороды [17]. Перспективным является использование в качестве растворителей тяжелых сольвентов с интервалом температур кипения 180—290 °С [12, с. 90]. Сольвент применяется для растворения масел, битумов, каучуков, мочевино- и меламиноформальдегидных олигомеров, полиэфиров терефталевой кислоты, полиэфирамидов и полиэфиримидов [18], меламиноалкидных лакокрасочных материалов.

**Тетралин** (тетрагидронафталин)  $C_{10}H_{12}$ . Получают путем восстановления нафталина водородом. Растворитель жиров, масел, битумов, каучука. Используется в смывках старых масляных красок. В виде небольших добавок вводится в эмали для улучшения розлива. Применяется в составе растворителей эпоксиуретановых красок, кремнийорганической эмали КО-5140. Темнеет под действием кислорода воздуха и поэтому не пригоден для светлых лаков.

**Декалин** (декагидронафталин)  $C_{10}H_{18}$ . Получают так же, как тетралин, методом гидрирования нафталина. Применяется для тех же целей, что и тетралин. Растворяющая способность хуже, чем у тетралина. Известно применение декалина для получения раствора каучука СКИ-3 и полистирола [19].

## Нефтяные растворители

К нефтяным растворителям относятся фракции нефти, получаемые в результате перегонки и состоящие из смесей индивидуальных углеводородов (парафиновых, нафтенных, ароматических): Ниже указаны пределы кипения (в °С) нефтяных фракций, применяемых в качестве растворителей:

Бензины *	
легкие (петролейный эфир)	40—75
средние	70—120
тяжелые (уайт-спирит)	150—200
Лигроин	150—230
Керосин	180—300

\* Бензины, получаемые из бурого угля, состоят большей частью из алифатических углеводородов и имеют плотность 0,79—0,80 г/см<sup>3</sup>, температуру кипения 78—165 °С; плотность бензинов, получаемых из сланцевой смолы, 0,66—0,745 г/см<sup>3</sup>. Известен также синтетический бензин, получаемый методом гидрирования.

Физико-химические свойства нефтяных растворителей приведены в табл. 5.

Для характеристики нефтяных растворителей, объединяемых термином «Нефрас» (нефтяной растворитель), рекомендуется использовать признаки, характеризующие углеводородный и фракционный составы, последние же определяют основные физико-химические свойства растворителей. Такой принцип используется крупными зарубежными фирмами, выпускающими углеводородные растворители (например, «ЭССО», Голландия). Указываются также и другие параметры, например температура вспышки.

Предлагается различать следующие типы нефтяных растворителей по их углеводородному составу [12, с. 99]:

Нефрас-С — растворители смешанного состава, в которых присутствуют углеводороды всех классов;

Нефрас-А — растворители с преобладанием алифатических углеводородов и пониженным содержанием ароматических углеводородов (не более 2,5%);

Нефрас-И — изопарафиновые растворители;

Нефрас-П — смеси *n*-парафинов;

Нефрас-Н — с преобладанием нафтенных углеводородов;

Нефрас-А<sub>р</sub> — ароматические растворители.

ТАБЛИЦА 5. Физико-химические свойства нефтяных растворителей

Растворитель	Пределы кипения при 101,325 кПа, °С	Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	Показатель преломления $n_D^{20}$
Петролейный эфир ГОСТ 11992—66 марка 40—70 марка 70—100	36—70 70—100	0,650 0,695	1,365—1,376
Безиин для промышленно-технических целей ГОСТ 8505—80	Не ниже 45	—	—
Безин-растворитель для резиновой промышленности ГОСТ 443—76	80—120	0,730	1,380—1,385
Безиин-растворитель для лакокрасочной промышленности (уайт-спирит) ГОСТ 3134—78	165—200	0,795	1,42—1,44
Лигроин приборный ГОСТ 8863—76	120—235	0,785—0,795	1,407—1,415
Нефрас-С 150/200 (заменитель уайт-спирита) ТУ 38.40125—82	160—215	0,780	—
Нефрас-Ар 120/200 (сольвейт нефтяной тяжелый) ТУ 38.101809—80	120—190	0,860—0,865	—

В зависимости от температурных пределов кипения различают Нефрас 80/120, 150/180, 150/200, 180/210, 210/240 и т. д. [20]. Например, бензин-растворитель по ГОСТ 443—76 согласно новой номенклатуре должен обозначаться Нефрас-С 80/120.

**Уайт-спирит.** Из приведенных в табл. 4 нефтяных растворителей уайт-спирит наиболее широко применяется в лакокрасочной промышленности. Используется в качестве растворителя жирных алкидов, некоторых каучуков (бутилкаучука, циклокаучука), полибутилметакрилата, эпоксиэфиров (при большом содержании в них масел, подобно жирным алкидам); используется также при получении органодисперсий, при разбавлении масляных лаков. Выпускаемый отечественной промышленностью уайт-спирит содержит до 16 % ароматических углеводородов, Нефрас-С — не более 18 %. За рубежом производятся очищенные от ароматических углеводородов уайт-спириты без за-

паха [11, с. 47]. Хотя растворяющая способность таких уайт-спиритов меньше (КБ ниже, АТ выше), использование их в лакокрасочных материалах или частичная замена ими обычных уайт-спиритов способствует улучшению санитарно-гигиенических свойств покрытий. Взамен уайт-спирита в качестве растворителя можно использовать хвостовую фракцию бензина, который представляет собой продукт разгонки в интервале 140—200 °С [21]. Ниже приведены показатели хвостовой фракции бензина (I) и уайт-спирита I категории по ГОСТ 3134—78 (II):

	I	II
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,765	0,790
Температура, °С		
начала кипения	145	160
выкипает 10%	152	170
До 200 °С выкипает, %	98	98
Температура вспышки, °С	33	33
Скорость улетучивания по ксилолу	4,2	3—4,5
Анилиновая точка, °С	56,9	65
Содержание ароматических углеводородов, ч. (масс.)	17,5	16
Содержание серы, %	0,055	0,025

В качестве растворителя вместо уайт-спирита также можно использовать Нефрас 150/180 [20].

**Петролейный эфир** — смесь предельных углеводородов C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>. Растворяет масла, жиры. В качестве растворителя для лакокрасочных материалов используется редко из-за высокой летучести.

**Безиины** — смесь предельных углеводородов C<sub>6</sub>—C<sub>8</sub> [22]. Из выпускаемых промышленностью бензинов для лакокрасочных целей наиболее пригоден высококачественный безиин экстракционный, который имеет узкий фракционный состав (пределы кипения 65—70 °С) и содержит 0,2—0,5 % ароматических углеводородов. Применяется при изготовлении быстросохнущих масляных лаков и красок, при нагревании служит растворителем для полиэтилена [23].

В настоящее время взамен ряда экстракционных бензинов выпускаются новые так называемые гексановые и гептановые растворители, отвечающие современным требованиям [12, с. 11].



**Гексановые растворители** — бензин экстракционный и бензин-растворитель для полиэтилена — имеют интервал температур кипения 63—92 °С и содержат 0,2—3,0 % (масс.) ароматических углеводородов. Они применяются в пищевой промышленности и в производстве пластмасс.

**Гептановый растворитель** выкипает в узком интервале 92—99 °С. Используется в производстве полиолефинов низкого давления, в типографских красках, резиновых клеях и в качестве разбавителя лаков.

**Растворитель БЛХ.** В лесотехнической промышленности для извлечения канифоли взамен бензина-растворителя для резиновой промышленности БР-2 применяется новый растворитель БЛХ [12, с. 38]. Этот растворитель имеет более высокую температуру начала кипения (105 °С против 80 °С для БР-2), что способствует интенсификации процесса экстракции.

**Лигроин.** Применяется как растворитель взамен скипидара.

### Терпены

Терпеновые углеводороды являются одним из наиболее старых классов растворителей растительного происхождения. К ним относятся природные и синтетические углеводороды состава  $C_{10}H_{16}$ . Терпены содержатся в эфирных маслах цветов, листьях различных растений, в природных смолах (бальзамах), в хвое и древесине хвойных деревьев (сосны, ели, пихты, можжевельника, лиственницы и др.). К числу широко применяемых терпеновых растворителей относятся скипидар, дипентен, сосновое масло (пайнойль).

**Скипидар.** Получают путем промышленной переработки в основном сосновой древесины. Состав скипидаров, полученных различными способами, приведен в табл. 6 [24, с. 113].

Лучшие сорта скипидара имеют высокое содержание пинена. Качество скипидара характеризуется объемом отгона легких фракций до температуры 170—175 °С. Свойства скипидаров, выпускаемых отечественной промышленностью, приведены в табл. 7.

Скипидар (КБ = 54,0) применяют в качестве разбавителя масляных и алкидностирольных красок, а также для приготовления лаков на основе копала, канифоли и даммары. До появления уайт-спирита

**ТАБЛИЦА 6. Состав некоторых скипидаров, % (масс.)**

Компоненты	Сосновый живичный	Экстракционный	Паровой	Еловый живичный	Сухоперегонный	Сульфатный
α-Пинен	60—70	49	44—68	30	39—52	54,29
β-Пинен	6—8	6	4	42	5—6	18,39
β-Мирцен	2	1	1	—	1—2	—
Δ <sup>3</sup> -Карен	10—18	20	25	—	18—25	15
Дипентен	—	—	6	—	10—14	6,44
l-Лимонен	—	—	—	8,9	—	—
Терпиннолен	—	1	1	—	Около 2	—
Высококипящие фракции	—	14	19	1,1	7—9	Около 5

**ТАБЛИЦА 7. Основные технические показатели скипидаров**

Название	Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	Показатель преломления $n_D^{20}$	Температура начала кипения при 101,325 кПа, °С не менее	До 170 °С выкипает %, не менее	Остаток после перегонки, %, не более	Кислотное число, мг КОН/г, не более
Скипидар живичный ГОСТ 1571—82	0,855—0,863	1,467—1,475	153—160	92	0,5	0,7
Скипидар пихтовый	0,855—0,862	1,468—1,478	150	—	—	0,2
Скипидар сульфатный очищенный ОСТ 81-6—77	0,855—0,865	1,460—1,478	140—160	90	1,0	1,0
Скипидар-растворитель сульфатный	0,855—0,877	1,475—1,482	165	5	—	—
Скипидар экстракционный ГОСТ 16943—79	0,852—0,864	1,466—1,472	150	85 <sup>175</sup>	1,0	0,5

скипидар являлся основным растворителем лаков и красок. В мастиках и кремах скипидар образует стойкие эмульсии. Окисленный скипидар используют в качестве разбавителя в эпоксидных красках. Предполагается, что он участвует в процессе структурообразования эпоксидных покрытий. Вследствие малой токсичности его можно использовать при создании малотоксичных покрытий. Входит в состав кремний-органической эмали КО-5140, изготавливаемой на основе лака КО-945.

**Дипентен.** Имеет температуру кипения выше, чем скипидар, 170—190 °С; КБ = 63. В качестве небольших добавок применяется для улучшения розлива эмалей на основе жирных алкидов. Препятствует образованию пленки в процессе хранения красок на основе пленкообразователей, склонных к окислению.

**Сосиновое масло (пайнойль).** Относится к тяжелым фракциям, получаемым при производстве экстракционного скипидара, и состоит из терпеновых спиртов. Температура кипения этих фракций 195—225 °С. Так же, как и дипентен, применяется для улучшения розлива алкидных эмалей и предупреждения образования поверхностной пленки при хранении. Обладает бактерицидным действием.

**n-Цимол** (изопропилтолуол)  $C_6H_5C(CH_3)_3$ . Относится к группе циклических терпенов. Температура кипения 174—177 °С; плотность при 20 °С 0,860—0,880;  $n_D^{20} = 1,4904 \div 1,4950$ ; КБ = 73,0. Находит некоторое применение в качестве растворителя жиров и масел [25, с. 456].

## КЕТОНЫ

Кетоны являются растворителями большинства пленкообразующих веществ. В лакокрасочной промышленности применяются алифатические и циклические кетоны.

Из алифатических предельных кетонов используются ацетон, метилэтилкетон (МЭК), метилизобутилкетон (МИБК), диизобутилкетон, диацетоновый спирт; из непредельных — изофорон и мезитилоксид. Основным достоинством алифатических кетонов является их высокая растворяющая способность и сравнительно малая токсичность.

ТАБЛИЦА 8. Физико-химические свойства кетонов

Название	Давление пара при 20 °С, кПа	Молекулярная масса	Температура кипения при 101,325 кПа, °С	Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	Показатель преломления при 20 °С $n_D$	Поверхностное натяжение при 20 °С, мН/м
Ацетон	23,99	58,087	56,24	0,79079	1,3588	23,32
Метилэтилкетон	10,33	72,104	79,50	0,80473	1,37850	23,97 <sup>24,8</sup>
Метилизобутилкетон	2,03	100,156	115,65	0,8006	1,45097	23,64
Изофорон	0,04	138,20	215,2	0,9229	1,4775— 1,4781	—
Диацетоновый спирт	0,11	116,156	166,0	0,9385	1,4235	—
Мезитилоксид	1,16	98,14	129	0,855— 0,861	1,444	—
Циклогексанон	1,13	98,14	155,65	0,9478	1,45097	35,12 <sup>15</sup>
Метилциклогексанон	0,52	112,17	160—170	0,919— 0,930	1,4505	—

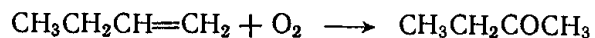
ТАБЛИЦА 9. Параметры растворимости кетонов

Растворители	Молярный объем $V_{\text{мол}} \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> /моль	Параметры растворимости (МДж/м <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>				
		$\delta$	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta_a$
Ацетон	73,99	19,93	15,46	10,4	6,9	12,5
Метилэтилкетон	90,16	18,91	15,85	9,0	5,1	10,3
Метилпропилкетон	107,5	18,20	15,75	—	—	9,1
Диэтилкетон	106,3	18,07	15,63	—	—	9,5
Метилбутилкетон	124,0	17,59	15,81	—	—	7,7
Метилизобутилкетон	125,8	17,48	15,28	6,1	4,1	7,4
Метиламилкетон	140,8	18,03	15,85	—	—	8,6
Метилизоамилкетон	142,8	17,44	15,91	5,7	4,1	7,0
Метилгексилкетон	157,1	17,34	16,01	—	—	6,4
Дипропилкетон	140,7	18,05	15,77	—	—	8,8
Диизобутилкетон	177,0	16,67	15,85	3,7	4,1	5,5
Мезитилоксид	115,6	18,77	16,26	7,1	6,1	9,4
Циклогексанон	104,0	20,16	17,65	8,4	5,1	9,8
Циклопентанон	89,2	21,50	17,28	—	—	12,1
Изофорон	150,5	19,81	16,52	8,2	7,3	11,0
Ацетофенон	117,1	19,75	17,44	8,6	3,7	9,4
Диацетоновый спирт	150,0	20,77	15,61	8,2	10,8	13,6

Из циклических кетонов нашли применение циклогексанон и метилциклогексанон. Они обладают более высокой токсичностью, чем алифатические кетоны. Физико-химические свойства кетонов приведены в табл. 8 и 9.

**Ацетон**  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ . В настоящее время основным методом получения ацетона является кислотное разложение гидропероксида кумола. По этому способу отечественной промышленностью производится более 85 % ацетона [26]. Ацетон технический (ГОСТ 2768—84) выпускается трех марок. Ацетон применяется для растворения природных смол, масел, диацетата целлюлозы, полистирола, эпоксидных смол, сополимеров винилхлорида, полиакрилатов, хлоркаучука. Высокая летучесть ацетона ограничивает его использование в чистом виде для растворения пленкообразующих веществ, хотя в ряде случаев, например в лакокрасочных материалах, наносимых при отрицательных температурах, в пищевых лаках и красках на основе виниловых полимеров [27, с. 10], такое применение оправдано.

**Метилэтилкетон**  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ . Получают из втор-бутилового спирта методом окисления или дегидрирования [28]. Метод является дорогостоящим. В настоящее время разработана перспективная технология получения МЭК путем прямого окисления бутена-1 в жидкой фазе в присутствии солей палладия [29]:



**Метилизобутилкетон**  $\text{CH}_3\text{COC}_4\text{H}_9$ . В нашей стране и за рубежом разработаны одно- и трехстадийные процессы получения МИБК. Наибольший интерес представляет одностадийное получение МИБК из ацетона или изопропилового спирта [29, 30]. Трехстадийный процесс позволяет получить промежуточные продукты, имеющие самостоятельную ценность, диацетоновый спирт и мезитилоксид.

МИБК является растворителем многих пленкообразователей, хотя его растворяющая способность ниже, чем у МЭК. Он используется в качестве одного из основных растворителей ацетилцеллюлозы, сополимеров винилхлорида, эпоксидных смол. Является одним из компонентов типографских, художественных красок и органодисперсионных материалов.

**Изофорон**  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ . Продукт циклической конденсации ацетона используется как растворитель виниловых полимеров, компонент химических средств защиты растений, а также реставрационных композиций [31; пат. США 3926895]. Изофорон получают из ацетона методом щелочной конденсации.

**Диацетоновый спирт**  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ . Смешивается с водой во всех соотношениях. Является растворителем нитрата и ацетата целлюлозы, эпоксидных смол; используется в смесях растворителей (РЭ-1В, РЭ-5В, РЭ-6В, РЭ-7В), применяемых для разведения лакокрасочных материалов, которые наносят в электростатическом поле; в качестве добавок вводится в водоразбавляемые краски; применяется в качестве компонента смывок [32].

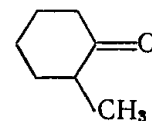
**Мезитилоксид** (окись мезитила)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$ . Применяется в качестве компонента смесей для растворения ацетилцеллюлозы и нитрата целлюлозы, виниловых полимеров.

**Диизобутилкетон**  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{CO}$ . Этот высококипящий кетон является одним из лучших диспергаторов поливинилхлоридных органодисперсий.

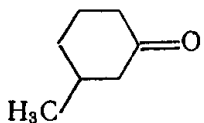
**Циклогексанон**  $\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$ . Получают методом каталитического окисления циклогексана [33, с. 46]. Обладает высокой растворяющей способностью по отношению к сложным эфирам целлюлозы, жирам, маслам, большинству природных и синтетических полимеров. Применяется в качестве растворителя при получении полиуретановых эмалей. Является традиционным растворителем в производстве лаков для кож, так как увеличивает адгезионную способность лаковой пленки даже к не вполне обезжиренной поверхности кожи. Используется также для получения циклогексаноновых олигомеров.

**Метилциклогексанон.** Представляет собой смесь изомеров:

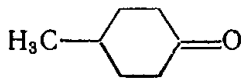
	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$n_D^{20}$
2-Метилциклогексанон	164—165	1,4476



3-Метилциклогексанон



4-Метилциклогексанон

 $T_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}$  $n_D^{20}$ 

170

1,4451

169

1,4459

Метилциклогексанон по сравнению с циклогексаном обладает меньшей летучестью. Применяется для тех же целей, что и циклогексанон.

### ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

К этой группе растворителей относятся производные одноатомных и двухатомных (гликолей) спиртов и их циклические соединения. Из производных одноатомных алифатических спиртов находят применение диэтиловый и дибутиловый эфиры. Наибольший интерес представляют моноалкиловые эфиры этиленгликоля — целлозольвы — и диэтиленгликоля — карбитолы [34, с. 94; 35, с. 8]. Из эфиров циклического строения применяются 1,4-диоксан, диоксолан-1,3 (формальгликоль), тетрагидрофуран, морфолин.

Физико-химические свойства простых эфиров приведены в табл. 10 и 11.

### Алифатические эфиры одноатомных спиртов

Диэтиловый (этиловый, серный) эфир  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$  и диизопропиловый (изопропиловый) эфир  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_3\text{H}_7$ . Получают из соответствующих спиртов дегидратацией при нагревании в присутствии серной кислоты [36, с. 288]. Диизопропиловый эфир образуется так же как побочный продукт при производстве изопропилового спирта из пропилена.

Алифатические эфиры растворяют ограниченное число пленкообразователей, воска, масла, жиры. Диэтиловый эфир в смеси с этиловым спиртом растворяет нитрат целлюлозы\*, используется в качестве пропеллента для аэрозольных упаковок [37, с. 100].

\* Раствор нитрата целлюлозы в спирто-эфирной смеси носит название коллодий.

ТАБЛИЦА 10. Физико-химические свойства простых эфиров

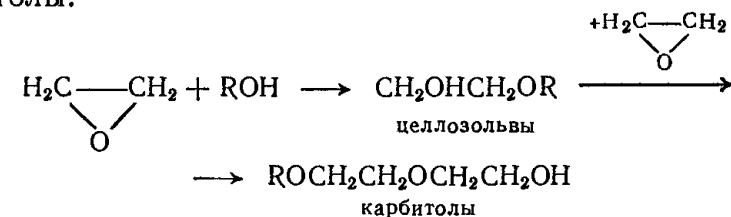
Название	Давление пара при 20 °С, кПа	Молекулярная масса	Температура кипения при 101,325 кПа, °С	Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	Показатель преломления при 20 °С, $n_D$	Поверхностное натяжение при 20 °С, мН/м
Диэтиловый эфир	58,62	74,120	34,481	0,714	1,35272	17,06
Диизопропиловый эфир	21,06	102,172	68,27	0,72813	1,36888	23,40 <sup>16</sup>
Дибутиловый эфир	0,64	130,224	141,97	0,76889	1,39925	31,82 <sup>14,9</sup>
Метилцеллозольв (монометиловый эфир этиленгликоля)	0,83	76,094	124,5	0,9663	1,4021	—
Этилцеллозольв (моноэтиловый эфир этиленгликоля)	0,51	90,120	135,6	0,9311	1,4076	—
Бутилцеллозольв (монобутиловый эфир этиленгликоля)	0,12	118	171,2	0,9019	1,4190 <sup>15</sup>	—
Этилкарбитол (моиэтиловый эфир днэтилгликоля)	0,013	134,03	201,9	0,9880	1,4273	—
Диоксолан-1,3 (формальгликоль)	10,66	74,08	77,0	1,038	1,395	—
1,4-Диоксан	3,60	88,104	101,320	1,03375	1,42436	32,96
Тetraгидрофуран	—	72,10	65,6—65,8	0,854—0,881	1,4050	—
Морфолин (тетрагидро-1,4-оксазин)	1,49	87,12	129	1,002	—	—

ТАБЛИЦА 11. Параметры растворимости эфиров

Растворители	Молярный объем $V_{\text{мол}} \cdot 10^6$ , $\text{м}^3/\text{моль}$	Параметры растворимости ( $\text{МДж}/\text{м}^3$ ) <sup>1/2</sup>				
		$\delta$	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_H$	$\delta_a$
Простые эфиры						
Диэтиловый эфир	104,8	15,55	14,38	2,9	5,1	5,9
Дибутиловый эфир	170,2	15,85	15,18	—	—	—
Метилцеллозольв	79,1	24,6	16,12	9,2	16,3	18,7
Этилцеллозольв	97,0	24,07	16,01	9,2	14,3	17,4
Бутилцеллозольв	131,6	20,89	15,85	—	—	13,4
Этилкарбитол	136,2	22,44	15,44	—	—	16,28
1,4-Диоксан	85,7	20,4	18,97	1,8	7,3	7,5
Тетрагидрофуран	74,0	18,5	16,34	—	—	8,7
Сложные эфиры						
Метилацетат	79,7	19,36	15,42	—	—	11,7
Этилацетат	98,5	18,56	15,18	5,3	9,2	10,6
Пропилацетат	115,7	17,28	15,52	—	—	8,8
Изопропилацетат	117,7	17,24	14,36	—	—	9,6
Бутилацетат	132,5	17,30	15,65	3,7	6,3	7,3
Изобутилацетат	133,5	17,18	14,99	—	—	8,4
втор-Бутилацетат	134,0	17,44	14,79	—	—	8,5
Изоамилацетат	148,8	16,97	15,20	3,1	6,9	7,6
Метиламилацетат	169	16,87	14,71	—	—	8,3
Этиленгликольдиацетат	132,8	21,46	15,75	—	—	14,7
2-Этилгексилацетат	198,2	17,42	15,77	—	—	7,5
Метилцеллозольвацетат	118	20,62	15,99	—	—	12,9
Этилцеллозольвацетат	136,2	19,58	15,87	4,7	10,6	11,6
Этилкарбитолацетат	175,1	19,24	16,12	—	—	10,6
Метилформиат	62,10	20,50	15,32	—	—	13,6
Этилформиат	80,2	19,48	15,46	—	—	12,4
Пропилформиат	98,5	19,50	14,95	—	—	12,4
Изоамилформиат	133	17,24	15,14	—	—	8,3
Метилпропионат	96,8	18,46	15,50	—	—	10,0
Этилпропионат	115,0	17,83	15,59	—	—	8,7
Пропилпропионат	131,7	16,83	15,61	—	—	6,2
Изоамилпропионат	167,0	16,61	15,20	—	—	6,7
Метилбутират	143,2	18,16	15,71	—	—	8,7
Этилбутират	133,0	17,38	15,50	—	—	7,8
Пропилбутират	118,0	16,89	15,73	—	—	6,2
Метилизобутират	115,5	17,38	14,48	—	—	9,7
Этилизобутират	135,0	16,79	14,79	—	—	8,0
Пропилизобутират	150,0	16,22	15,06	—	—	5,8
Бутилизобутират	167,0	16,40	15,06	2,9	5,9	6,7
Этиллактат	115,0	—	15,91	7,5	12,4	14,5
Бутиллактат	149,0	—	15,61	6,5	10,2	12,1
Пропиленкарбоат	85,0	27,13	20,03	17,9	4,1	18,4

## Алифатические эфиры двухатомных спиртов

Все целлозольвы получают при взаимодействии этиленоксида с соответствующими спиртами. Побочными продуктами этого производства являются карбитолы:



Моноалкиловые эфиры этиленгликоля по свойствам можно отнести и к спиртам, и к эфирам. Все эти соединения являются бесцветными продуктами и обладают слабым запахом. Растворяют шеллак, нитрат целлюлозы, алкидные смолы, а метилцеллозольв — ацетилцеллюлозу (при повышенной температуре). Целлозольвы придают краскам стабильность. Их используют при получении водоразбавляемых красок. По повышению водоразбавляемости алкидов эти растворители можно расположить в следующий ряд:

Метилцеллозольв < Этилцеллозольв < Бутилцеллозольв

Моноалкиловые эфиры этиленгликоля и диэтиленгликоля в качестве коалесцирующих добавок вводят в воднодисперсионные краски [38, с. 95]: метилцеллозольв — в полиакрилатные и поливинилхлоридные; этилцеллозольв — в полиакрилатные; бутилцеллозольв — в поливинилацетатные и полиакрилатные; карбитол — в поливинилацетатные и бутадиен-стирольные. Целлозольвы применяют также при производстве смывок, чернил, смачивающих средств и пластификаторов [39].

**Этилцеллозольв**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (ГОСТ 8313—76). Применяется в качестве растворителя мочевиноформальдегидных олигомеров, кабинольных смол, поливинилформальэтилаля (винифлекса), полиэфирных и эпоксидных лакокрасочных материалов, входит в состав большинства смесевых растворителей.

**Бутилцеллозольв**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Продукт окисления бутилового спирта. Растворяет нитрат целлюлозы, кумароновые смолы, но, как и этилцеллозольв, не растворяет ацетилцеллюлозу и копаловые

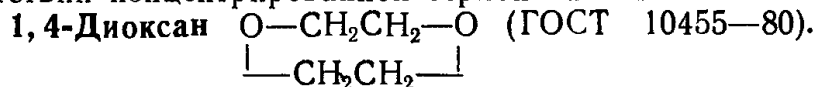
смолы. Является более дефицитным растворителем, чем этилцеллозольв. Бутилцеллозольв хорошо совмещается с алкидами и позволяет наносить алкидные лаки на нитратцеллюлозные покрытия, можно использовать при получении водоразбавляемых красок.

**Этилкарбитол** (карбитол)  $C_2H_5O(CH_2)_2O(CH_2)_2OH$ . Получают взаимодействием этиленоксида с этилцеллозольвом в автоклаве при температуре от 70 до 250 °С. В настоящее время разработан метод совместного получения этилкарбитола и этилцеллозольва из синтетического этилового спирта [40]. Этилкарбитол используют для изготовления растворимых в воде масел, для замены этилового спирта в косметической и парфюмерной промышленности.

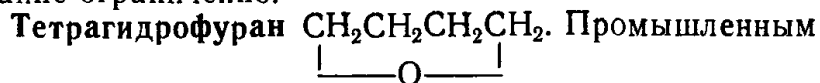
### Циклические эфиры

Циклические эфиры, которые относятся к ряду гетероциклических соединений, нашли наименьшее применение в качестве растворителей, хотя и обладают более высокой растворяющей способностью, чем алифатические эфиры.

Образование таких соединений происходит при дегидратации двухатомных спиртов. Из диэтиленгликоля образуется 1,4-диоксан, из бутандиола-1,4 под действием катализаторов — тетрагидрофуран (ТГФ), из диэтанолamina — морфолин. Диоксаны образуются также из этиленоксида. В промышленности их получают методом отгонки из смеси полигликолей в присутствии концентрированной серной кислоты.

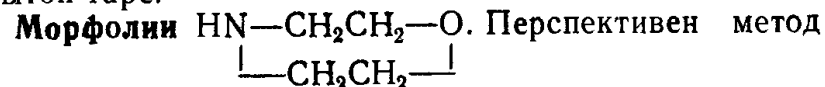


Смешивается с водой, большинством органических растворителей и маслами. В сравнении с простыми эфирами этиленгликоля обладает наиболее высокой растворяющей способностью. Растворяет природные смолы, виниловые полимеры, ацетил-, этил- и бензилцеллюлозу, в присутствии спирта — нитрат целлюлозы. Однако из-за высокой токсичности применяется крайне ограниченно.

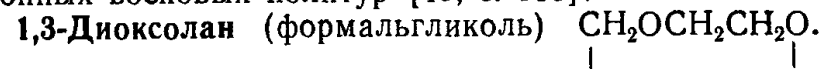


способом ТГФ до 1970 г. получали только из фурфурола, ацетилена и формальдегида. В последние годы

разработаны два новых процесса производства ТГФ из малеинового ангидрида и 1,4-дихлорбутена [41]. ТГФ является бесцветной жидкостью. Смешивается с водой. Растворяет поливинилхлорид, поливинилденхлорид и их сополимеры. В смеси 65 % ТГФ и 35 % МЭК получают 10—15 %-ные растворы поливинилхлорида, из которых формируют прозрачные пленки. Для этого полимер первоначально диспергируют в ТГФ, а затем добавляют МЭК. Применяется ТГФ для производства эластичных волокон и полиуретановых эластомеров. При хранении ТГФ на воздухе без стабилизаторов образуются взрывчатые пероксиды, поэтому его следует хранить на холоду и в плотно закрытой таре.



получения морфолина из диэтиленгликоля и аммиака в газовой фазе в присутствии никель-медь-хромовых катализаторов [42]. Морфолин находит применение в производстве ускорителей вулканизации, оптических отбеливателей, смывок, входит в состав водоэмульсионных восковых политуры [43, с. 183].



Получают взаимодействием формальдегида с этиленгликолем. Растворитель эфиров целлюлозы, виниловых сополимеров, поливинилформальэтилаля. Применяется в смывках (СП-6). На основе отходов совместного производства пропиленоксида и стирола получена смесь фенил- и метилзамещенных 1,3-диоксоланов со следующими показателями:

Анилиновая точка, °С	41
Температура кипения, °С	210—230
Температура вспышки, °С	82

При использовании диоксолана-1,3 в качестве растворителя этилцеллюлозы и ацетобутирата целлюлозы можно готовить растворы высокой концентрации. Допускается замена этилцеллозольва диоксоланом-1,3 в растворителе 649 [44].

### СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

Наиболее широко распространенный класс органических растворителей, имеющих большое практическое

ТАБЛИЦА 12. Физико-химические свойства сложных эфиров

Название	Давление пара при 20 °С, кПа	Молекулярная масса	Температура кипения при 101,325 кПа, °С	Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	Показатель преломления при 20 °С, n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Поверхностное натяжение при 20 °С, мН/м
Метилацетат	23,19	74,078	56,324	0,9390	1,36193	24,76 <sup>25,7</sup>
Этилацетат	9,86	88,104	77,114	0,90063	1,37239	23,75
Пропилацетат	3,41	102,13	101,548	0,8867	1,38442	20,53
Изопропилацетат	8,40	102,13	88,2	0,8718	1,37730	22,10 <sup>22</sup>
Бутилацетат	2,40	116,156	126,114	0,8813	1,39406	25,2
Изобутилацетат	1,71	116,156	118	0,8745	1,39018	23,7 <sup>22,1</sup>
втор-Бутилацетат	—	116,156	112,34	0,8720	1,38941	23,33 <sup>22,1</sup>
Гексилацетат	—	114,21	169	0,890	—	—
Амилацетат	-2,09	130,182	149,2	0,8753	1,40228	25,8
Изоамилацетат	0,73	130,182	142	0,8719	1,40535	24,62 <sup>21,1</sup>
Ацетат моноэтилового эфира этиленгликоля (метилцеллозольвацетат)	0,49	118,0	144,5	1,007	1,4019	—
Ацетат моноэтилового эфира этиленгликоля (этилцеллозольвацетат)	0,17	132,16	156,4	0,9748	1,4030	—
Этиленгликольдиацетат	—	104	181—182	1,108—1,109	—	—
Этиленгликольтриацетат	0,05	146	186—190	1,106	—	—
Циклогексилацетат	0,97	142	175	0,964	1,4385	—
Этиллактат	0,13	118,13	154,5	1,031	1,4118	28,917,3
Бутиллактат	0,05	146,0	185	0,97	—	—
Пропиленкарбонат	—	102,088	241,7	1,206	1,4189	—

применение. Сложные эфиры получают этерификацией соответствующих спиртов минеральными или органическими кислотами. По полярности сложные эфиры близки к кетонам.

Наибольшее применение в качестве растворителей получили эфиры уксусной кислоты — ацетаты. Прочие эфиры (кислот молочной — лактаты, масляной — бутираты, муравьиной — формиаты) нашли ограниченное применение. Формиаты из-за сильной омыляемости и высокой токсичности в настоящее время не используются. Определенный интерес представляют растворители на основе изобутилового спирта и синтетических жирных кислот [45], а также алкиленкарбонаты [46, с. 469]. Физико-химические свойства наиболее распространенных сложных эфиров приведены в табл. 11 и 12.

**Метилацетат**  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ . Отечественной промышленностью технический метилацетат выпускается в виде древесно-спиртового растворителя, в котором содержится 50 % (масс.) основного продукта. Метилацетат также образуется в виде побочного продукта при производстве поливинилового спирта [47]. По растворяющей способности метилацетат аналогичен ацетону и применяется в ряде случаев как его заменитель. Однако он обладает большей токсичностью, чем ацетон.

**Этилацетат**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$  (ГОСТ 8981—78). Получают методом этерификации на лесохимических предприятиях при переработке синтетической и лесохимической уксусной кислоты, гидролизного и синтетического этилового спирта [48] или конденсацией ацетальдегида. За рубежом разработан процесс получения этилацетата на основе метилового спирта [49].

Этилацетат подобно ацетону растворяет большинство полимеров. По сравнению с ацетоном его преимущество в более высокой температуре кипения (меньшей летучести) [36, с. 229]. Добавка 15—20 % этилового спирта повышает растворяющую способность этилацетата в отношении эфиров целлюлозы, особенно ацетилцеллюлозы.

**Пропилацетат**  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ . По растворяющей способности подобен этилацетату.

**Изопропилацетат**  $\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$ . По свойствам занимает промежуточное положение между этил- и

бутилацетатами. Растворяет сложные эфиры целлюлозы, жиры, масла, многие синтетические полимеры.

**Бутилацетат**  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  (ГОСТ 8981—78). Получают нагреванием бутилового спирта и уксусной кислоты в присутствии катализаторов. Наиболее широко распространенный растворитель при получении и применении лакокрасочных материалов. Растворяет эфиры целлюлозы, масла, жиры, хлоркаучук, виниловые полимеры, карбинольные смолы и т. д. Добавка бутилацетата вместе с небольшим количеством бутилового спирта предотвращает побеление лаковых пленок. *втор-*Бутилацетат обладает меньшей растворяющей способностью, чем бутилацетат.

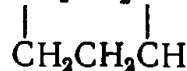
**Изобутилацетат**  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . По растворяющей способности аналогичен бутилацетату, однако значительно дороже последнего. Допускается в качестве замены циклогексанона в летучей части лака НЦ-218.

**Гексилацетат**  $\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Растворитель нитратцеллюлозных, полиуретановых и полиакрилатных лакокрасочных материалов [50].

**Амилацетат**  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ . Получают из сивушных масел. Обладает высокой растворяющей способностью. Влагн в амилацетате содержится меньше, чем в его низших гомологах. Значительно дороже битилацетата, что ограничивает его применение.

**Изоамилацетат** (грушевая эссенция)  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Применяется как растворитель и в качестве душистого вещества в пищевой и мыловаренной промышленности.

**Циклогексилацетат**  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOCOSCH}_3$ . Применяется



няется в составах, содержащих производные целлюлозы и масла, способные окисляться на воздухе. По растворяющей способности аналогичен амилацетату, однако из-за резкого запаха применяется ограниченно.

**Этиленгликольмоноацетат**  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Применяется для растворения сложных эфиров целлюлозы и эпоксидных смол. Не смешивается с углеводородами. В растворы ацетатов целлюлозы, приго-

товленные с этим растворителем, можно вводить небольшое количество воды. Входит в состав краски ХС-5146 на основе сополимера А-15-О.

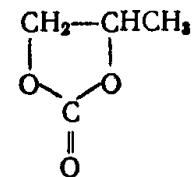
**Этиленгликольдиацетат**  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ . Растворяющая способность, как у этиленгликольмоноацетата. При добавлении улучшает адгезию пленок и их гибкость.

**Целлозольвацетаты**  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ . Предотвращают помутнение пленок во влажной атмосфере. Применяются в смеси с толуолом или диацетоновым спиртом для растворения эпоксидных полимеров.

**Этиллактат**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOC}_2\text{H}_5$ . Растворяет сложные и простые эфиры целлюлозы, плохо растворяет масла. Реагирует с пигментами щелочного характера, например с цинковыми белилами. Смешивается с водой, однако способен омыляться. Не смешивается с нефтяными углеводородами.

**Бутиллактат**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOC}_4\text{H}_9$ . Получают путем этерификации молочной кислоты бутиловым спиртом. Обладает лучшей растворяющей способностью, чем этиллактат. С водой не смешивается.

**Алкиленкарбонаты.** Циклические эфиры угольной кислоты [36, с. 359]. Являются хорошими растворителями полиакрилонитрила, полиамидов, поливинилхлорида, полиэтилентерефталата и других полимеров. Из числа алкиленкарбонатов в качестве растворителя наиболее широкое применение нашел пропиленкарбоат:



Его получают из пропилена и диоксида углерода. Применяется в качестве растворителя полиакрилонитрила, сополимеров винилхлорида с винилацетатом. В смеси с этилцеллозольвом (растворитель Р-548) применяется для растворения лакокрасочных материалов на основе акриловых сополимеров (например, в рецептурах лаков АС-548 и АС-576) и эпоксидных смол.



ТАБЛИЦА 13. Физико-химические свойства спиртов

Название	Давление пара при 20 °С, кПа	Молекулярная масса	Температура кипения при 101,325 кПа, °С	Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	Показатель преломления $n_D^{20}$	Поверхностное натяжение при 20 °С, мН/м
<b>Одноатомные спирты</b>						
Метиловый спирт	12,66	32,042	64,509	0,792	1,32863	22,55
Этиловый спирт	5,81	46,086	78,325	0,78934	1,36139	22,32
Пропиловый спирт	1,93	60,094	97,15	0,804	1,38556	23,7
Изопропиловый спирт	0,43	60,094	82,40	0,7815	1,3854	21,79 <sup>15</sup>
Бутиловый спирт	0,63	74,120	117,726	0,81337 <sup>15</sup>	1,39922	24,57
втор-Бутиловый спирт	4,13 <sup>32</sup>	74,120	99,529	0,80674	1,39780	23,47
Изобутиловый спирт	1,17	74,120	107,89	0,80576 <sup>15</sup>	1,39768 <sup>15</sup>	22,98
Амиловый спирт	1,20—1,33	88,146	138,06	0,814	1,40999	25,60
Изоамиловый спирт	0,32	88,146	132,0	0,81289 <sup>15</sup>	1,40853 <sup>15</sup>	24,77 <sup>15</sup>
Гексиловый спирт	—	102,172	157,47	0,821	1,41816	24,48
Бензиловый спирт	—	108,134	205,45	1,050 <sup>15</sup>	1,54033	40,41 <sup>15</sup>
Циклогексанол	0,93	100,156	161,10	0,950	1,4068	33,91 <sup>25,5</sup>
<b>Двухатомные спирты</b>						
Этиленгликоль	0,008	62,068	197,85	1,1160	1,4316	48,40
Пропиленгликоль	0,0107	76,094	188,2	1,0364	1,4331	36,5 <sup>25</sup>
Диэтиленгликоль	0,0013	106,120	244,33	1,1180—1,1210	1,4475	48,5 <sup>25</sup>
Триэтиленгликоль	0,0013	150,172	278,31	1,1180—1,125	1,4559	45,2 <sup>25</sup>
Тетраэтиленгликоль	0,0013	194,2	307,8	1,1250	1,4598	45,0

## СПИРТЫ

В качестве растворителей находят применение алифатические спирты (метиловый, этиловый, бутиловый и др.), циклические (циклогексанол, метилциклогексанол, бензиловый спирт), двухатомные спирты — гликоли. Спирты относятся к сильнополярным жидкостям. Метиловый и этиловый спирты полностью смешиваются с водой. Растворимость спиртов в воде уменьшается по мере увеличения углеводородной цепи.

Самостоятельно спирты применяются довольно редко, но в смеси с другими растворителями используются широко. Так, нитрат целлюлозы не растворяется в спиртах, зато хорошо растворяется в их смесях со сложными эфирами. Для разбавления раствора ацетата целлюлозы в кетонах рекомендуется смесь, состоящая из толуола и этилового спирта. Высокомолекулярные эпоксидные смолы не растворяются в спиртах и ароматических углеводородах, но хорошо растворяются в их смесях. Высшие спирты, например бутиловый, улучшают розлив меламино- и

ТАБЛИЦА 14. Параметры растворимости спиртов

Растворители	Молярный объем $V_{\text{моль}} \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{моль}$	Параметры растворимости, $(\text{МДж}/\text{м}^3)^{1/2}$				
		$\delta$	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta_a$
Метиловый спирт	40,7	29,13	15,14	12,2	22,2	25,3
Этиловый спирт	58,5	26,36	15,78	8,8	19,4	21,3
Пропиловый спирт	75,0	24,42	15,81	6,7	17,3	18,6
Бутиловый спирт	98,8	23,05	15,93	5,7	15,7	16,7
Амиловый спирт	109,0	21,64	15,93	4,5	13,9	14,6
2-Этилбутиловый спирт	123,2	21,18	15,71	4,3	13,5	14,2
2-Этилгексиловый спирт	157,0	20,09	15,87	3,3	11,8	12,3
Метилизобутилкарбинол	127,2	19,83	15,24	3,3	12,2	12,6
Этиленгликоль	55,8	33,25	16,83	11,0	25,9	28,1
Пропиленгликоль	73,6	30,19	16,81	9,4	23,3	25,1
Диэтиленгликоль	95,3	29,78	16,03	14,7	20,4	24,9
Дипропиленгликоль	131,3	31,66	15,85	20,2	18,4	27,3
Глицерин	73,3	43,78	17,26	12,0	29,2	31,6
Циклогексанол	106,0	23,34	17,34	4,1	13,5	14,1
m-Крезол	104,7	22,66	17,99	5,1	12,9	13,9

мочевиноалкидных смол и повышают их стабильность, а также предотвращают мутность пленок, образующихся из нитратцеллюлозных и спиртовых лаков. Спирты используются также для придания водоразбавляемости алкидным краскам.

Реже применяются циклические спирты, несмотря на их хорошую растворяющую способность по отношению к большинству природных и синтетических полимеров. Это объясняется их сравнительно высокой токсичностью.

Двухатомные спирты — гликоли являются сравнительно хорошими растворителями некоторых полимеров. Их используют также для получения ненасыщенных полиэфиров.

Физико-химические характеристики спиртов приведены в табл. 13 и 14.

### Одноатомные алифатические спирты

**Метиловый спирт**  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Традиционный способ получения — сухая перегонка древесины. В настоящее время получают также синтетический метиловый спирт (ГОСТ 2222—78 Е) из оксида углерода и водорода при высоком давлении 10—50 МПа и температуре 350—500 °С [36, с. 635].

Метиловый спирт хорошо смешивается со сложными эфирами, плохо — с алифатическими углеводородами. Слабо растворяет жиры, масла, хорошо растворяет нитрат целлюлозы, поливинилацетат, новолачные смолы. Используется в качестве соразтворителя в смывках [50]. Из-за высокой токсичности этот растворитель применяется ограниченно.

**Этиловый спирт**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . В зависимости от способа производства различают:

*спирт этиловый гидролизный* получают в результате биохимической переработки сахаров, образовавшихся при гидролизе древесины и растительных отходов или при сульфитной варке целлюлозы;

*спирт этиловый сырец* получают из крахмала путем брожения, основным сырьем является зерно, картофель, сахарная свекла и меласса;

*спирт этиловый ректифицированный* получают ректификацией спиртовых бражек или этилового спирта-сырца;

ТАБЛИЦА 15. Основные технические показатели этилового спирта

Название	Содержание этилового спирта, % (об.), не менее	Содержание кислот (в пересчете на уксусную), мг/л, не более	Содержание эфиров (в пересчете на этилацетат), мг/л, не более	Содержание альдегидов, мг/л, не более	Содержание метилового спирта, % (об.), не более	Содержание сивушных масел, мг/л, не более	Содержание фурфурола, мг/л, не более
Спирт этиловый технический ГОСТ 17299—73	95,0 94,0	15 30	80 180	250 350	0,1 0,1	0,1% (об.) 0,1% (об.)	Нет 5,0
марка А марка Б							
Спирт этиловый ректифицированный технический ГОСТ 18300—72	96,2 96,0 96,0	15 15 20	30 30 50	4 4 10	*	4,0 4,0 15,0	*
высший сорт I сорт II сорт							
Спирт этиловый синтетический ГОСТ 11547—80	95,0 92,0	10 15	250 250	1,0 1,0	—	—	—
очищенный технический							

\* Должен выдерживать испытание.

*спирт этиловый пищевой* получают смешением этилового ректифицированного спирта высшей очистки с водой;

*спирт этиловый синтетический* получают гидратацией этилена [26];

*спирт этиловый регенерированный* (ГОСТ 4448—71) получают из отработанного рекуперированного этилового спирта.

Технические показатели этилового спирта, полученного различными способами, приведены в табл. 15.

Этиловый спирт является наименее токсичным из всех используемых в настоящее время растворителей. Применяется для растворения шеллака, канифоли, поливинилбутираля, нитрата целлюлозы, полиамидов, фенолоформальдегидных олигомеров, поливинилацетата; для приготовления этилсиликатных красок и бакелитовых лаков; входит в состав большинства смесевых растворителей.

**Пропиловый спирт**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Получают при гидрировании аллилового спирта или акролеина.

**Изопропиловый спирт**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  (ГОСТ 9805—76). Получают методом сернокислотной или прямой гидратации из пропилена [36, с. 268]. Применяется взамен этилового спирта при растворении поливинилбутираля.

**Бутиловые спирты**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ . Известны четыре изомерных\* бутиловых спирта. В качестве растворителя наибольшее применение получил нормальный бутиловый спирт  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

*Бутиловый спирт* для технических целей выпускают по ГОСТ 5208—81 с плотностью в пределах 0,809—0,811 г/см<sup>3</sup>. Получают методом конденсации ацетальдегида. Растворитель масел, жиров. В смесях с этиловым спиртом применяется для растворения мочевиноформальдегидных олигомеров, поливинилбутираля; в смеси с ксилолом — для растворения полиакрилатов. Является добавкой к большинству смесевых растворителей, повышая их растворяющую способность. Улучшает адгезию покрытий за счет снижения поверхностного натяжения. Препятствует помутнению пленок.

\* *трет*-Бутиловый спирт (триметилкарбинол) при 20 °С — твердое вещество.

*Изобутиловый спирт*  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$  (ГОСТ 9536—79) по свойствам приближается к бутиловому спирту и применяется для замены последнего, например, в грунтовках МЧ-042, ВЛ-02, эмалях НЦ-246, МЛ-242.

*втор-Бутиловый спирт*  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  по растворяющей способности уступает бутиловому, однако значительно дешевле последнего.

**Амиловые спирты**  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ . Из восьми изомеров амилового спирта наибольшее применение нашел изоамиловый спирт. Амиловые спирты получают из сивушных масел. Содержание амиловых спиртов в сивушном масле 35—75 %. Амиловые спирты, получаемые из сивушных масел, состоят из изоамилового и *втор-амилового*  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHOH}$  спиртов. Известен также синтетический амиловый спирт *пентазол*, представляющий собой смесь пяти изомеров. Получают щелочным гидролизом хлорпентанов.

*Изоамиловый спирт*  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (ГОСТ 5830—79) обеспечивает хороший розлив лаков и препятствует помутнению пленок.

**Гексиловый спирт**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Получают путем конденсации масляного и уксусного альдегидов или из сивушных масел. В качестве растворителя применения не нашел.

## Одноатомные циклические спирты

**Бензиловый спирт** (фенилкарбинол)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$  (ГОСТ 8751—72). Относится к простейшим ароматическим спиртам. Растворяет глицериновый эфир канифоли, глифталевые и кумароноинденные олигомеры, шеллак субстантивные и основные красители; нитрат целлюлозы растворяет при повышенных температурах. Добавление небольших количеств бензилового спирта в лаки, содержащие летучие растворители, препятствует побелению пленок. Применяется в быстросохнущих красках на основе шеллака [51].

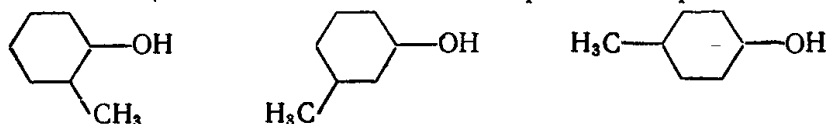
**Циклогексанол**  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOH}$ . Обладает высокой

$$\begin{array}{c} | \qquad | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$$

растворяющей способностью к маслам, жирам, смолам, простым и сложным эфирам целлюлозы. Повышает блеск нитратцеллюлозных лаков. Применяется

для удаления старых покрытий, входит в состав лаков и красок для кож.

**Метилциклогексанол** — смесь трех изомеров:



Применяется для тех же целей, что и циклогексанол. Несколько дешевле последнего.

### Двухатомные алифатические спирты

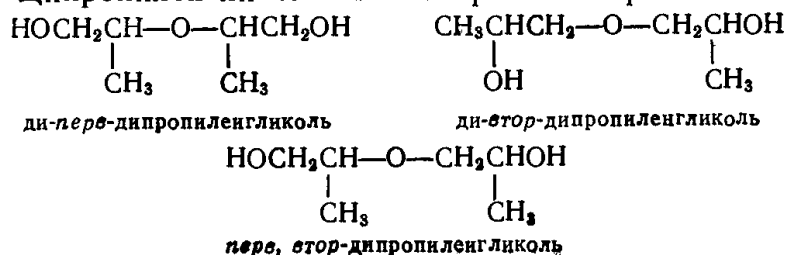
**Этиленгликоль**  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$  (ГОСТ 19710—83). Получают из этиленоксида методом гидратации. Смешивается во всех соотношениях с водой. Входит в состав цветных лаков, пятновыводных препаратов.

**Диэтиленгликоль**  $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Получается так же, как этиленгликоль. Обладает лучшей растворяющей способностью, чем этиленгликоль. Растворяет нитрат целлюлозы, некоторые масла, природные и синтетические полимеры. Применяется для тех же целей, что и этиленгликоль.

**Пропиленгликоль**. В промышленности получают методом гидратации пропиленоксида. Известны два изомера: 1,2-пропиленгликоль  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$  и 1,3-пропиленгликоль  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Применяется для тех же целей, что и этиленгликоль.

**Триэтиленгликоль**  $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$  и **тетраэтиленгликоль**  $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ . Получаются при взаимодействии этиленоксида с водой и этиленгликолем. Бесцветные, прозрачные, гигроскопические жидкости, практически без запаха. Обладают низкой токсичностью, хорошей растворяющей способностью. Триэтиленгликоль по свойствам близок к диэтиленгликолю. Применяются в качестве растворителей и пластификаторов в лакокрасочных материалах, печатных красках, клеях [35, с. 163].

**Дипропиленгликоль**. Смесь трех изомеров:



Обладает высокой растворяющей способностью; в дипропиленгликоле растворяются как лиофильные, так и лиофобные вещества. Применяется в печатных красках и чернилах для авторучек [35, с. 210].

### ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ РАСТВОРИТЕЛИ

Галогенсодержащие (особенно хлорсодержащие) углеводороды отличаются высокой растворяющей способностью и пониженной горючестью. Хлорзамещенные углеводороды смешиваются со многими органическими растворителями; ограниченно растворяют глицерин и гликоли. При нагревании выше  $110^\circ\text{C}$  и действии открытого пламени хлорзамещенные углеводороды разлагаются с выделением фосгена. Из-за высокой токсичности хлорзамещенные углеводороды не применяются в качестве растворителей лакокрасочных материалов, наиболее широко они используются в составах для обезжиривания и в смывках. Эти растворители оказывают коррозионное воздействие на металлы.

В лакокрасочной промышленности из галогенсодержащих растворителей применяются также фторхлорзамещенные углеводороды хладоны (фреоны) — в качестве пропеллентов в аэрозольных упаковках [37, с. 20] и обезжиривающих средств. По сравнению с хлорзамещенными углеводородами они обладают меньшей токсичностью, химической стойкостью, отсутствием коррозионного воздействия на металлы; не смешиваются с водой, совмещаются с большинством органических растворителей, негорючи.

Физико-химические свойства галогенсодержащих растворителей приведены в табл. 16 и 17.

### Хлорсодержащие растворители

**Метиленхлорид**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (ГОСТ 9968—73). Получают хлорированием метана при  $500\text{—}550^\circ\text{C}$  в газовой фазе, хлорированием метилового спирта. Является хорошим растворителем жиров, масел, многих полимеров. Не растворяет политетрафторэтилен, сополимер гексафторпропилена и винилиденфторида [37, с. 92]. Разлагается на свету под действием УФ-лучей с образованием хлороводорода; для стабилизации вводят уротропин или триэтаноламин. Трудногорючая

ТАБЛИЦА 16. Физико-химические свойства галогенсодержащих растворителей

Название	Давление пара при 20 °С, кПа	Молекулярная масса	Температура кипения при 101,325 кПа, °С	Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	Показатель преломления, $n_D^{20}$	Поверхностное натяжение при 20 °С, мН/м
Хлорзамещенные углеводороды						
Метиленхлорид (дихлорметан)	46,66	84,94	39,95	1,326	1,42456	28,12
Хлороформ	21,66	119,389	61,152	1,4892	1,4433	27,16
1,1-Дихлорэтан	—	98,966	57,31	1,168	1,40967	24,75
1,2-Дихлорэтан	8,66	98,966	83,483	1,255—1,26	1,4448	32,23
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	1,47	167,864	146,20	1,593	1,496	36,04
1,2-Дихлорэтилен	27,33	96,950	47,67	1,2546	1,4462	25—28
Трихлорэтилен	7,81	131,399	87,19	1,4655	1,4771	29,5
1,1,1-Трихлорэтан	16,0 <sup>80</sup>	133,415	73,9	1,3492	—	25,67 <sup>21</sup>
Тетрахлорэтилен (перхлорэтилен)	1,92	165,848	121,20	1,6311	1,50566	32,86 <sup>15</sup>
Хлорбензол	1,16	112,557	131,687	1,10630	1,52481	33,28
Фторхлорзамещенные углеводороды						
Фтортрихлорметан (хладон-11)	90,4	137,38	23,8	1,487	1,38425	17,6 <sup>30</sup>
Дифтордихлорметан (хладон-12)	578	120,93	—29,8	1,329	1,285 <sup>26,5</sup>	8,1 <sup>30</sup>
1,2-Дифтортетрахлорэтан (хладон-112)	—	203,85	92	1,63	1,3588 <sup>35</sup>	—
1,2-Трифтортрихлорэтан (хладон-113)	37,3	187,39	47,6	1,576	1,3512	—
Тетрафтордихлорэтан (хладон-114)	187	170,93	3,2	1,472	1,3073	13 <sup>25</sup>

ТАБЛИЦА 17. Параметры растворимости и каури-бутанольная точка галогенсодержащих растворителей

Растворители	Молярный объем $V_{\text{мол}} \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> /моль	Параметры растворимости, (МДж/м <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>					КВ
		$\delta$	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta_a$	
Метиленхлорид	63,69	20,26	18,18	6,32	7,75	10,0	136
Хлороформ	80,7	18,79	17,64	3,06	4,24	5,23	208
Четыреххлористый углерод	97,1	17,64	17,64	0	0	0	113
1,1-Дихлорэтан	84,8	19,95	16,7	—	—	8,14	—
1,2-Дихлорэтан	79,4	19,91	17,34	—	—	9,93	—
Этилхлорид	73,0	19,91	18,77	5,30	4,08	6,69	—
Пропилхлорид	88,3	17,34	15,81	—	—	7,18	—
Бутилхлорид	104,9	17,26	16,03	—	—	6,36	—
1,1,1-Трихлорэтан	100,4	17,48	16,83	4,28	2,04	4,74	—
1,1,2-Трихлорэтан	92,9	20,77	18,26	—	—	9,95	—
Тетрахлорэтан	151,4	20,09	18,66	—	—	7,3	—
1-Хлорбутан	104	17,26	16,22	5,51	2,04	5,87	—
2-Этилгексилхлорид	169,1	17,19	16,26	—	—	5,51	—
Трихлорэтилен	90,2	18,93	17,91	3,06	5,30	6,12	132
Тетрахлорэтилен	101,1	19,09	18,87	—	—	2,94	90
Дихлорпропилен	98,1	19,23	16,95	—	—	8,4	—
Циклогексилхлорид	121,3	18,34	17,34	5,51	2,04	5,88	—
Хлорбензол	102,1	19,52	18,93	4,28	2,04	4,74	—
o-Дихлорбензол	112,8	20,36	19,07	6,32	3,26	7,11	—
Дихлорэтиловый эфир	117,6	21,07	18,77	8,98	3,06	9,49	—
Дихлоризопропиловый эфир	151,4	19,17	16,65	—	—	9,59	—
Дихлорэтилформаль	140,8	20,77	17,24	—	—	11,48	—
Бромбензол	105,3	19,95	18,87	—	—	6,8	—
1,2-Дибромметан	87,0	21,21	16,32	—	—	9,2	—
Бромнафталин	140,0	20,91	20,28	3,06	4,08	5,1	—
Хладон-11	93,5	15,46	14,42	—	—	5,69	60
Хладон-12	92,5	12,24	—	—	—	—	18
Хладон-112	125	—	—	—	—	—	70
Хладон-113	120,1	14,79	14,46	—	—	2,98	31
Хладон-114	114,0	14,89	—	—	—	—	12

жидкость. Применяют в качестве добавки к другим растворителям для повышения температуры вспышки.

**Хлороформ**  $\text{CHCl}_3$  (ГОСТ 20015—74) и **четыреххлористый углерод** (тетрахлорметан)  $\text{CCl}_4$  (ГОСТ 4—84). Получают хлорированием метиленхлорида в жидкой фазе или хлорированием метана; перспективным является метод получения хлороформа из диацетилбензола [52].

Четыреххлористый углерод обладает высокой токсичностью и способностью быстро разлагаться на свету. Вызывает коррозию алюминия и его сплавов. Растворяет битумы, пеки, жиры, каучуки. Применяется только в смывках.

**Дихлорэтан** (ГОСТ 1942—74). Получают хлорированием этилена. Различают два изомера: 1,1-дихлорэтан  $\text{CH}_2\text{CHCl}_2$  и 1,2-дихлорэтан  $\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ . Первый изомер отличается значительно меньшей токсичностью, второй вызывает слабую коррозию металла. Растворяет даммару, кумарон, а также виниловые полимеры. Не растворяет шеллак, пчелиный воск. Дихлорэтан применяется в синтезе тиоколов.

**1,1,2,2-Тетрахлорэтан**  $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$  (четыреххлористый ацетилен). Один из способов получения — хлорирование ацетилена с помощью катализаторов. Является промежуточным продуктом синтеза трихлорэтилена, тетрахлорэтилена и дихлорэтилена. Растворяет ацетилцеллюлозу, масла, воска, битумы, пеки, серу.

**1,2-Дихлорэтилен**  $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ . Получают при действии на тетрахлорэтан влажной цинковой пыли. Растворяет ацетилцеллюлозу, шеллак, воска, каучуки, масла. Практического применения в качестве растворителя не нашел.

**Трихлорэтилен**  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$  (ГОСТ 9976—83). Получают дегидрохлорированием тетрахлорэтана. По растворяющей способности подобен тетрахлорэтану. Разлагается под действием УФ-лучей, поэтому следует хранить в непрозрачной таре. Разлагается также при действии магния, алюминия, калия, натрия, стронция, кальция; с алюминием образует взрывоопасные смеси.

Из числа углеводородных растворителей трихлорэтилен самым первым начали применять для обезжиривания поверхностей, при изготовлении негорючих быстросохнущих лаков и красок, наносимых методом окунания, при неводном крашении тканей, при газоочистке в качестве растворителя серы и фосфора, для экстракции жиров, масел, восков и парафинов [53].

**Трихлорэтан**. Различают два изомера: 1,1,1-трихлорэтан  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  и 1,1,2-трихлорэтан  $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ . 1,1,1-Трихлорэтан (метилхлороформ) применяется

для обезжиривания изделий из меди, железа, алюминия, цинка, свинца, олова и их сплавов; для очистки кинематографической пленки, изделий из пластмасс, шерсти, хлопка. Используется в полиграфических красках и при изготовлении клеев. Является составной частью смазочных масел и охлаждающих жидкостей, применяемых при обработке сверхтвердых сплавов вольфрама, титана, тантала, молибдена.

**Тетрахлорэтилен** (перхлорэтилен)  $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ . Более стоек к разложению, чем трихлорэтилен. При температуре выше  $140^\circ\text{C}$  разлагается под действием света, озона, кислорода. Инертен по отношению к алюминию и хлоридам алюминия. В основном используется для химической чистки одежды; для сушки мокрых металлических изделий после полировки или нанесения гальванического покрытия, при этом вода удаляется в азеотропной смеси с тетрахлорэтиленом [54]. Применяется для удаления с металлических поверхностей смол, парафинов, для обезжиривания типографских форм [54, с. 30].

**Хлорбензол**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  (ГОСТ 646—84). Получают хлорированием бензола. В качестве растворителя из-за высокой токсичности применяется ограниченно. Входит в состав лаков для проводов ПЭ-939 и ПЭ-955.

### Фторхлорсодержащие растворители (хладоны)

В промышленности для получения хладонов используется жидкофазный метод замещения хлора на фтор в хлороформе, четыреххлористом углероде и других хлорсодержащих углеводородах с помощью фтороводорода. Фторирование проводят в присутствии солей сурьмы или мышьяка при температуре  $45\text{—}200^\circ\text{C}$  и давлении до 1,6 МПа [55].

Применяются хладоны в качестве пропеллентов. Обычно основным пропеллентом служит *хладон-12*  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , (ГОСТ 19212—73), к которому добавляют *хладон-11*  $\text{CCl}_3\text{F}$ , этиловый спирт, метилхлорид или хлороформ для создания определенного давления в аэрозольной упаковке. Хладон-11 и хлорзамещенные углеводороды склонны к гидролизу, поэтому вместо них часто применяют *хладон-114*  $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ .

Как растворитель чаще всего применяется *хладон-113*  $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$  (ГОСТ 23844—79), который

ТАБЛИЦА 18. Физико-химические свойства различных растворителей

Название	Давление пара при 20 °С, кПа	Молекулярная масса	Температура кипения при 101,325 кПа, °С	Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	Показатель преломления $n_D^{20}$	Поверхностное натяжение, мН/м
<b>Нитропарафины</b>						
Нитрометан	1,78	61,042	101,25	1,130	1,38189	36,98
Нитроэтан	2,0	75,068	114,0	1,0528	1,3920	31,33 <sup>25</sup>
1-Нитропропан	1,0	89,094	134,38	1,00087	1,40161	29,28 <sup>25</sup>
2-Нитропропан	1,72	89,094	120,3	0,9876	1,3949	29,08 <sup>21</sup>
<b>Азот- и серусодержащие растворители</b>						
N,N-Диметилформамид	0,49 <sup>25</sup>	73,094	153,0	0,9445 <sup>25</sup>	1,4269 <sup>25</sup>	36,17
Этилендиамин	—	60,100	117,0	0,8977	1,45677	41,80 <sup>21,3</sup>
N-Метилпирролидон	—	99,13	202,0	1,027	1,4656 <sup>22</sup>	—
Диметилсульфоксид	0,05	78,13	189,0	1,101	1,4783	42,98
Сульфолан	—	—	285	1,265 <sup>30</sup>	1,4803 <sup>18</sup>	—
<b>Фурановые растворители</b>						
Фурурол	1,07 <sup>28</sup>	96,082	161,8	1,1614	1,52624	43,85
Фуруриловый спирт	—	98,098	170	1,134	1,4873	—
Тетрагидрофуруриловый спирт	—	102,13	177	1,103	—	—
Тетрагидрофуран см. в табл. 10	—	—	—	—	—	—

широко применяется в электронной и радиотехнической промышленности для обезжиривания поверхностей, особенно поверхности пластмасс, так как он не вызывает их набухания. Вводится в состав лакокрасочных материалов для снижения их пожароопасности. Входит в состав лаков на основе фторопластов [56]. Хладон-113 отличается химической стойкостью.

### ПРОЧИЕ РАСТВОРИТЕЛИ

К этой группе растворителей следует отнести нитропарафиновые углеводороды, азот- и серусодержащие соединения, а также некоторые традиционные растворители типа фурановых (табл. 18 и 19).

ТАБЛИЦА 19. Параметры растворимости различных растворителей

Растворители	Молярный объем $V_{\text{мол}} \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> /моль	Параметры растворимости, (МДж/м <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>				
		$\delta$	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta_a$
<b>Нитропарафины</b>						
Нитрометан	54,0	25,09	15,71	18,8	5,1	19,5
Нитроэтан	71,3	22,62	15,91	15,5	4,5	16,14
1-Нитропропан	89,0	20,20	16,48	—	—	11,70
2-Нитропропан	86,9	20,44	16,12	12,0	4,1	12,7
<b>Азот- и серусодержащие растворители</b>						
N,N-Диметилформамид	77,0	24,77	17,38	13,7	11,2	17,7
Ацетионитрил	52,9	24,28	15,30	17,9	6,1	18,9
Бутироитрил	87,0	20,32	15,30	12,4	5,1	13,4
Сероуглерод	60,6	20,34	20,34	0	0	0
Диметилсульфоксид	71	26,38	18,36	16,3	10,2	19,2
<b>Фурановые растворители</b>						
Фуран	72,5	18,54	17,75	1,8	5,3	5,6
Тетрагидрофуран см. в табл. 11	—	—	—	—	—	—

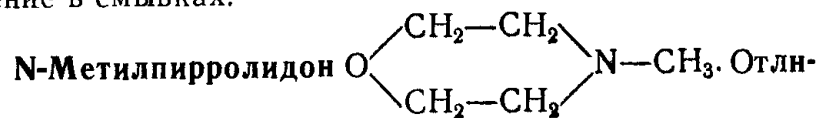
### Нитропарафины

По свойствам *нитрометан*  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , *нитроэтан*  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ , *нитропропаны*  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$  аналогичны бутилацетату и ацетону и могут использоваться взамен

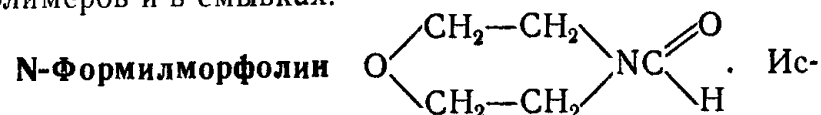
этих растворителей для растворения виниловых полимеров. Растворяют ацетилцеллюлозу, нитрат и ацетобутират целлюлозы, а также некоторые каучуки, содержащие полярные группы, например нитрильные. По сравнению с бутилацетатом и ацетоном обладают более высокой токсичностью.

### Азот- и серусодержащие растворители

**N,N-Диметилформамид**  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ . Является единственным растворителем фторопласта-2 и фторопласта-2М [56], полиакрилонитрила. Нашел применение в смывках.



высокой растворяющей способностью, неограниченно смешивается с водой. Обладает пониженной горючестью. Используется в качестве растворителя для очистки химической аппаратуры от отложения полимеров и в смывках.



пользуется в качестве экстрагента ароматических углеводородов.

**Диметилсульфоксид**  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ . Применяется как добавка для повышения морозостойкости красок, а также для растворения и удаления остатков полимеров из аппаратуры при производстве пенополиуретанов. Стабилен, не вызывает коррозии аппаратуры из углеродистой стали.

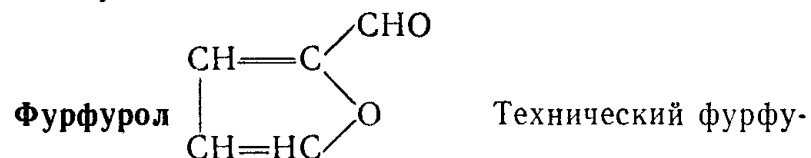
**Сульфолан** (тетраметиленсульфон)  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$ . Твердое вещество, растворимое в

воде, этиловом спирте, бензоле, ацетоне. Малотоксичен, обладает гигроскопичностью. Может применяться взамен фенола, диэтиленгликоля, дипропиленгликоля при экстракции ароматических углеводородов.

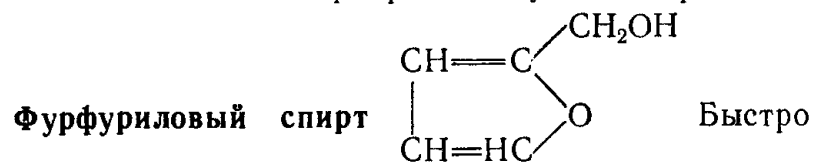
### Фурановые растворители

Получают из пентозансодержащего сырья растительного происхождения, являющегося отходами сель-

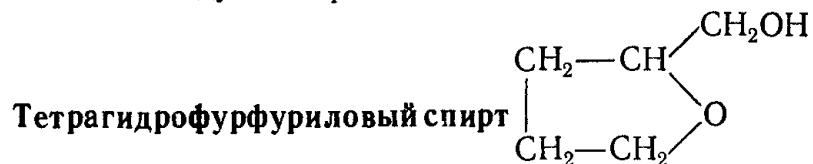
скохозяйственного производства, лесной и лесохимической промышленности.



рол выпускается по ГОСТ 10437—80. Имеет окраску от слабо-желтой до коричневой, поэтому его нельзя применять для прозрачных лаков и белых красок. Применяется при получении масляно-смоляных, глифталевых, нитратцеллюлозных и кумароноинденовых смол, а также для растворения некоторых виниловых полимеров. Хорошо растворяет красители. Плохо смешивается с нефтяными растворителями. Обладает хорошей диффузионной способностью, поэтому находит широкое применение в смывках. Темнеет на свету, в качестве стабилизатора рекомендуется гидрохинон.



темнеет на воздухе. Хорошо смешивается с водой.



(ГОСТ 17477—80). Слабо окрашен. Обесцвечивается при хранении на воздухе в железной и медной таре. Хорошо смешивается с водой. Применяется для растворения нитрата целлюлозы, ацетил- и этилцеллюлозы, алкидов, виниловых полимеров.

### СМЕСЕВЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ

Отечественной промышленностью выпускается большое число смесевых растворителей. Основные марки и состав таких растворителей приведены в табл. 20.

Для получения лаков на основе фторопластов, обладающих весьма ценными свойствами, рекомендуются составы растворителей приведенные в табл. 21.



5 ТАБЛИЦА 20. Состав и характеристика смесевых растворителей

Растворитель, ГОСТ или ТУ	Состав растворителя		Относи- тельная дети- чь ловому эфиру)	Растворяемые пленкообразователи	Назначение
	компоненты	содер- жанье, % (масс.)			
Растворитель 645 (6, РДВ) ГОСТ 18188—72	Толуол Бутилцеллозат или амилацетат Бутиловый спирт Этиловый спирт Этилацетат Ацетон	50 18 10 10 9 3	10—12	Нитратцеллюлозные	<i>Лаки:</i> НИ-134, НИ-551, НИ-286 черный <i>Эмали:</i> НИ-5121, НИ-25, НИ-26, НИ-27, НИ-5133г, НИ-5133м, НИ-5134, НИ-272 <i>Шпатлевки:</i> НИ-007, НИ-008, НИ-009
Растворитель 646 ГОСТ 18188—72	Бутилцеллозат Этилцеллозольв Ацетон Бутиловый спирт Этиловый спирт Толуол	10 8 7 15 10 50	8—16	Нитратцеллюлозные, нитратцеллюлозно- глифталевые, эпок- сидные, нитратцел- люлозноэпоксидные, мочевино (меламино)- формальдегидные, кремнийорганиче- ские	<i>Лаки:</i> НИ-269, НИ-279, НИ-292, НИ-5108, ЭП-524 <i>Эмали:</i> НИ-170, НИ-184, НИ-216, НИ-217, НИ-25, НИ-246, НИ-258, НИ-262, НИ-271, НИ-273, НИ-1104, НИ-282, НИ-291, НИ-299, НИ-929, НИ-5100, НИ-5123, нитроэмали для грузовых автомобилей, нитроэмали № 924, ЭП-773, КО-83, НИ-1124, НИ-1120 <i>Грунтовки:</i> НИ-081, МС-067, МЧ-042 <i>Шпатлевки:</i> НИ-007, НИ-008, НИ-009, ЭП-0010, ЭП-0020
Растворитель 647 ГОСТ 18188—72	Бутилцеллозат Этилацетат Бутиловый спирт Толуол	29,8 21,2 7,7 41,3	8—12	Нитратцеллюлозные	<i>Эмали:</i> НИ-280, НИ-11, НИ-132П, АК-194 <i>Грунтовки:</i> НИ-097
Растворитель 648 ГОСТ 18188—72	Бутилцеллозат Этиловый спирт Бутиловый спирт Толуол	50 10 20 20	11—18	Нитратцеллюлозные, нитратцеллюлозно- эпоксидные, бутил- метакрилатные, по- лиакрилатные	<i>Лаки:</i> ЭП-524, КО-940, АС-16 <i>Эмали:</i> ХВ-130, АС-85, АС-95, АС-131, ГФ-570Рк, ЭП-51 <i>Грунтовки:</i> АК-069, АК-070, ВЛ-02, ВЛ-023
Растворитель 649 ТУ 6-10-1358—78	Этилцеллозольв Изобутиловый спирт Ксилол	30 20 50	15—30	Нитратцеллюлозно- глифталевые	<i>Эмали:</i> НИ-132к, ГФ-570Рк
Растворитель 650	Этилцеллозольв Бутиловый спирт Ксилол	20 30 50	20—35	Нитратцеллюлозные	<i>Эмали:</i> ГФ-570Рк, НИ-11

Растворитель, ГОСТ или ТУ	Состав растворителя		Относи- тельная часть (по дисти- ловому эфиру)	Назначение	
	компоненты	содер- жание, % (масс.)			растворяемые пленкообразователи
Растворитель Р-4 ГОСТ 7827—74	Бутилцетат Ацетон Толуол	12,0 26,0 62,0	5—15	Перхлорвиниловые, помакрилатные, со- полимеры винил- хлорида с винили- денхлоридом или винилацетатом	<i>Лакки:</i> ХС-76, ХС-724 <i>Эмали:</i> ХВ-16, ХВ-112, ХВ-124, ХВ-125, ХВ-142, ХВ-179, ХВ-518, ХВ-519, ХВ-553, ХВ-714, ХВ-750, ХВ-782, ХВ-1100, ХВ-785, ХВ-1120, ПХВ-29, ПХВ-101, ХВ-1149, ХВ-5169, ХС-119, ХС-527, ХС-710, ХС-717, ХС-720, ХС-724, ХС-747, ХС-748, ХС-759, ХС-781, ХС-5163 <i>Грунт-оолки:</i> ХВ-062, ХВ-079, ХС-010, ХС-059, ХС-068, ХС-077, МС-067 <i>Шпатлевки:</i> ХВ-004, ХВ-005, ЭП-0020
Растворитель Р-5 ГОСТ 7827—74	Бутилцетат Ацетон Ксилол	30 30 40	9—15	Перхлорвиниловые, эпоксидные, крем- нийорганические, по- лиакрилатные, кау- чуки	<i>Лакки:</i> ХВ-139, АС-16, АС-82, АС-516, АС-552, АК-113 <i>Эмали:</i> ЭЦ, разлитых цветов, ХВ-124, ХВ-125, ХВ-160, ХВ-16, ХВ-782, ХВ-536, ХС-1107, АС-131, АС-560, АС-599, АК-192, ЭП-56, ЭП-140, ЭП-255, ЭП-275, ЭП-525, ЭП-567, КЧ-767, КО-96, КО-811, КО-814, КО-818, КО-822, КО-841 <i>Грунт-оолки:</i> АК-069, АК-070, ЭП-0104 <i>Шпатлевки:</i> ЭП-0020, ЭП-0026, ЭП-0028
Разбавитель Р-6 ТУ 6-10-1328—78	Бутилцетат Этиловый спирт Бутиловый спирт Бензол	15 30 15 40	9—11	Меламиноформаль- дегидные, резинло- вые, поливинилбутил- ральные	<i>Лакки:</i> ВЛ-725, ВЛ-725г <i>Эмали:</i> ЭП-569, ХВ-535
Растворитель Р-7 ТУ 6-10-1321—77	Циклогексанон Этиловый спирт	50 50	25—32	Поливинилбутираль- ные, крезолофор- мальдегидные	<i>Лак:</i> ВЛ-51
Растворитель Р-11 ТУ 6-10-1821—81	Бутилцетат Толуол Циклогексанон Ацетон	— — — —	0,7—1,2 (по кси- лолу)		

Растворитель, ГОСТ или ТУ	Состав растворителя		Огнестойкая часть (по диэтиловому эфиру)	растворяемые пленкообразователи	Назначение
	компоненты	содержание, % (масс.)			
Растворитель Р-12 (6.РС-1) ГОСТ 7827—74	Бутилцеллоат	30	8—14	Перхлорвиниловые, полиакрилатные	Эмали: ХВ-533, ХВ-785, ХВ-1120, АК-194
	Ксилол	60			
Растворитель Р-14 ТУ 6-10-1509—75	Циклогексанон	50	1,1—1,5	Эпоксидные (отверждаемые изоцианатными отвердителями)	Эмаль ЭП-711
	Толуол	50			
Растворитель Р-24 ГОСТ 7827—74	Сольвеит	50	10—20	Перхлорвиниловые	Эмали: ХВ-110, ХВ-113, ХВ-238 Грунтовка ХВ-050
	Ксилол	35			
	Ацетон	15			
Растворитель Р-40	Этилцеллозоль	50	—	Эпоксидные	Эмаль ЭП-140 Грунтовка ЭП-076 Шпатлевки: ЭП-0010, ЭП-0020 Лак ЭП-741
	Толуол или Ацетон	50			
	Этилцеллозоль	20			
	Толуол	30			
Растворитель Р-60 ТУ 6-10-1256—77	Этиловый спирт	70	13—25	Крезолоформальдегидные и поливинилбутиральные	Эмали: ФЛ-557, ВЛ-515
	Этилцеллозоль	30			
Растворитель Р-83 ТУ 6-10-1595—76	Лактон С <sub>12</sub>	10	—	Эпоксифириные	Грунтовка ЭФ-083
	Этилцеллозоль	40			
Растворитель Р-119	Растворитель AP *	50	—	—	—
	Толуол	35			
Растворитель Р-119Э	Ацетон	30	—	—	—
	Нитропропан	35			
	Ксилол	40			
	Циклогексанон	25			
Растворитель Р-189 ТУ 6-10-1508—75	Этилцеллозоль	25	1,2—1,6 (по ксилолу)	Полиуретановые, уралкидные	Лаки: УР-293, УР-294
	Бутиловый спирт	10			
	Этиленгликоль-ацетат	37			
	Метилэтилкетон	37			
Растворитель Р-197 ТУ 6-10-1100—78	Ксилол	13	—	Мегаминоалкидные	Эмали: МЛ-12, МЛ-197, МЛ-1214
	Бутилцеллоат	13			
	Растворитель AP *	70			
Растворитель Р-198 ТУ 6-10-1197—76	Скипидар экстракционный	3	—	»	Эмали: МЛ-1121
	Ксилол	27			
Растворитель Р-219 ТУ 6-10-960—76	Этилцеллозоль	50	—	»	Эмали: МЛ-1121
	Циклогексанон	50			
Растворитель Р-219 ТУ 6-10-960—76	Ацетон	33	13—18	Полиэфирные	Лаки: ПЭ-250М, ПЭ-247 Шпатлевка: ПЭ-0025
	Циклогексанон	33			
	Толуол	34			

Распорядитель, ГОСТ или ТУ	Состав растворителя		Огнестойкая часть (по дивизиону эфиру)	Назначение	
	компоненты	его доля, % (мас.)		растворяемые пленкообразователи	основные марки лакокрасочных материалов
Растворитель Р-265 ТУ 6-10-1789—80	Толуол Бутилцеллоат Этиловый спирт Циклогексанон Бутиловый спирт	— — — —	—	Алкидиакриловые	Эмаль АС-265
Растворитель Р-548 ТУ 6-10-1033—75	Этилцеллозольв Пролилэкарабо- нат	70 30	—	Полиакрилатные, эпоксидные	Эмаль АС-576 Лак АС-548
Растворитель Р-563 ТУ 6-10-1434—79	Этилцеллоат Бутилцеллоат Ацетон	— —	5—15		Лак ХС-563
Растворитель Р-1101 ТУ 6-10-1476—77	Этилцеллоат Ацетат Толуол Сольвент	20 25 55	1,0—6,0 (по кси- лолу)	Полиакрилатные	Эмаль АС-1101
Растворитель Р-1101М ТУ 6-10-1476—77	Дактон С <sub>12</sub> Толуол Сольвент	20 25 55	—		Эмаль АС-1101М
Растворитель Р-1166 ТУ 6-10-1516—75	Этилцеллоат Ксилол Этилцеллозольв Циклогексанон	20 50 15 15	1,0—2,5 (по кси- лолу)	Полиакрилатные и нитратцеллюлоз- ные	Эмали: АС-1166, АС-1166М
Растворитель Р-1176 ТУ 6-10-1811—81	Циклогексанон Метилцеллоат	50 50	1,0—1,6 (по кси- лолу)	Полиуретановые	Полиуретановые эмали
Растворитель Р-2106 ТУ 6-10-1527—75	Сольвент Циклогексанон	70 30	1,2—5,5 (по кси- лолу)	Полиакрилатные, амидсодержащие, эпоксидные	Эмаль АС-2106
Растворитель Р-2106М ТУ 6-10-1527—75	Дактон С <sub>12</sub> Сольвент Циклогексанон	20 50 30	—	То же	Эмаль АС-2106М
Растворитель Р-2115 ТУ 6-10-1613—77	—	—	—	Нитроакриловые	Эмали АК-2115, АК-2130М
Растворитель Р-3160 ТУ 6-10-1215—72	Этиловый спирт Бутиловый спирт	40 60	—	Поливинилцеллю- лозные	Эмаль ВЛ-55
Растворитель РЛ-176 ТУ 6-10-1474—76	Циклогексанон Сольвент	50 50	1,5—4,5 (по кси- лолу)	Полиакрилатные, полиуретановые	Лак АС-176
РЛ-176М ТУ 6-10-1474—76	Циклогексанон Сольвент Дактон С <sub>12</sub>	50 40 10	1,5—4,5 (по кси- лолу)	То же	Лак АС-176

Растворитель, ГОСТ или ТУ	Состав растворителя		Относительная часть (по диэтиловому эфиру)	Материалы	
	компоненты	содержание, % (мас.)		растворяемые пленкообразователи	основные марки лакокрасочных материалов
Растворитель ТУ 6-10-1647—77 марка А	Пиклогексанон Ацетон	95 5	1,5—4,5 (по кси- лолу) 1—5 (по кси- лолу)	Полиэфирные	Лаки: ПЭ-251А, ПЭ-251Б
марка Б	Пиклогексанон МИБК	60 40	(по кси- лолу)		
Растворитель ТУ 6-10-1512—75 марка А	Этилмерпиколь- ацетат Пиклогексанон Этиленгликоль- ацетат Метилэтилкетон Этиленгликоль- ацетат Метилэтилкетон	50 50 50 50 50 10 90	2,2—2,9 (по кси- лолу) 1,5—2,3 (по кси- лолу) 0,3—0,5 (по кси- лолу)	Полиуретановые	Лаки: УР-277, УР-277М УР-277п, УР-268п
Растворитель ТУ 6-10-1503—75	Этилцеллозольв Бутиловый спирт Этиловый спирт Ксилол Толуол	10 20 15 30 25.	0,82—1,1 (по кси- лолу)	Поливинилацеталь- ные	Лак ВЛ-278
Растворитель ТУ 6-10-1528—75	Ксилол Этилцеллозольв	70 30	1,3—1,8 (по кси- лолу)	Эпоксидные	Лак ЭП-298
Растворитель ТУ 6-10-1646—77 РЛ-541	Толуол Бутиловый спирт Этиловый спирт Бутилацетат Этилцеллозольв Ацетон	70 9 6 6 4,8 4,2		Эпоксифенольные	Лак ЭП-541
Разбавитель РВЛ ТУ 6-10-1269—77	Этилцеллозольв Хлорбензол	50 50	1,3—2,0 (по кси- лолу)	Поливинилформаль- этилат	Винилфлексовые лаки
Растворитель ГОСТ 12708—77	РФГ Этиловый или изопропиловый спирт Бутиловый или изобутиловый спирт	25 75	Не более 1,3 (по ксилолу) —	Поливинилбутираль- ные	Грунтовки: ВЛ-02, ВЛ-08, ВЛ-023, ВЛ-05

Растворитель, ГОСТ или ТУ	РС-2	Состав растворителя		Относительная часть (по литровой эфиру)	Назначение	
		компоненты	содержание, % (мас.)		растворяемые пленкообразователи	основные марки лакокрасочных материалов
Растворитель ТУ 6-10-952—75	РС-2	Ксилол Уайт-спирит	30 70	30	Масляные, битумные, пентафталевые (тощие и средние)	Эмали: ПФ-837, ПФ-1105
Разбавитель ТУ 6-10-919—75	№ 30	Этилцеллозольв	95	—	Смесь акрилатного сополимера и эпоксиной смолы, эпоксиодноэфирольные с добавкой поливинилбутираля	Лаки: ФЛ-559, ФЛ-561 Эмали: АС-576, ЭП-547
Растворитель РМЛ-315 ТУ 6-10-1013—75		Бутиловый спирт Этилцеллозольв Бутилцетат Толуол Ксилол	15 17 18 25 25	13—22	Нитратцеллюлозные	Лак НИ-223
Разбавитель ТУ 6-10-1326—77	РКБ-1	Ксилол Бутиловый спирт	50 50	—	Меламино- и мочевиноформальдегидные	Лак МЛ-248 Эмали: МЛ-169, МЛ-242, МЛ-729, МЛ-629, МЧ-13, МЧ-277, ФЛ-511 Грунтовки: ГФ-089, МЛ-058, МЛ-064, МЧ-042
Разбавитель РКБ-2 ТУ 6-10-1037—75		Ксилол Бутиловый спирт	5 95	—	Мочевиноформальдегидные	Лак МЧ-52
Растворитель РП ТУ 6-10-1035—76		Ксилол Ацетон	75 25	—	Эпоксидные	Грунтовка ЭП-057
Разбавитель для масляных красок, эмалей и лаков ТУ 6-10-1434—79						
Разбавители для электроокраски марки РЭ ГОСТ 18187—72						
РЭ-1В		Сольвент Бутиловый спирт Дицетонный спирт	70 20 10	12—18	Меламиноалкидные, меламиноформальдегидные	Грунтовка МЧ-042 Эмали: МЛ-152, МЛ-12, МЛ-242 Лак МЧ-52
РЭ-2В		Сольвент Бутилцетат Этилцеллозольв	60 20 20	12—18	То же	Грунтовка МЧ-042 Эмали: МЛ-152, МЛ-12, МЛ-242, МЛ-1214
РЭ-3В		Сольвент Бутиловый спирт Этилцеллозольв	50 30 20	18—24	Пентафталевые, глифталевые, меламиноалкидные	Эмали: ГФ-571, МЛ-152, ПФ-223

Растворитель, ГОСТ или ТУ	Состав растворителя		Относительная летучесть (по пяти- ловому эфиру)	Назначение	
	компоненты	содержание, % (масс.)		растворяемые пленкообразователи	основные марки лакокрасочных материалов
РЭ-4В	Сольвент Этилцеллозольв	30 70	18—24	Пентафталевые, глифталевые, мочевиноформальдегидные	Лак МЧ-52 Эмали: МЛ-152, ГФ-1426, ПФ-115, ПФ-133, ПФ-223
РЭ-5В	Ксилол Дицетиловый спирт Этилцеллозольв Бутиловый спирт	40 25 25 10	16—22	Перхлорвиниловые	Эмали: ХВ-113, ХВ-238, ХС-119, ХВ-124
РЭ-6В	Сольвент Дицетиловый спирт Ксилол	50 15 35	16—22	»	Эмаль ХВ-124
РЭ-7В	Ксилол Бутилацетат Дицетиловый спирт Циклогексанон	60 25 10 5	12—18	Нитратцеллюлозные	Лаки: НЦ-241, НЦ-258
РЭ-8В	Ксилол Бутиловый спирт	25 75	18—26	Алкидностирольные	Эмаль МС-17
РЭ-9В	Сольвент Бутилацетат Этилцеллозольв	50 30 20	14—20	Полиэфиракрилатные	Эмаль ПЭ-126
РЭ-10В	Сольвент Бутиловый спирт Этилцеллозольв	40 40 20	20—26	Масляные краски, густотертые белки и природные неорганических пигментах	—
РЭ-11В ТУ 6-10-875—72	Этилацетат Этилцеллозольв Циклогексанон Ксилол	20 30 10 40	18—24	Эпоксидные	Грунтовка ЭФ-083 Эмаль ФЛ-777
Растворитель РЭС-5107 ТУ 6-10-1816—81	Бутилацетат Толуол Ксилол	17 66 17	5,0—9,0	Сополимер винилхлорида с винилацетатом	Эмаль ХС-5107

\* Растворитель АР—бутилендиольная фракция с температурой кипения 140—150 °С, летучесть по пятиловому эфиру 80—90.

**ТАБЛИЦА 21. Составы растворителей для лаков на основе фторопластов [56]**

Фторопласт	Предельное содержание пленкообразователя, % (масс.)	Компоненты смесового растворителя	Содержание, % (масс.)
Ф-32 ЛВ	14	Бутилацетат	75
Ф-32 ЛН	20	Ацетон	25
Ф-42Л	10	Бутилацетат	75
		Ацетон	25
Ф-26	10	Ацетон или метилэтилкетон	33,4
		Циклогексанон	16,6
		Этилацетат или амилацетат	50,0
		Ацетон	33,0
		Метилэтилкетон	28,0
		Этилацетат	28,0
		Толуол	11,0
Ф-4НА	10	Ацетон	33
		Бутилацетат	33
		Этилацетат	34
Ф-2	3,5	Диметилформамид	100
Ф-2М	12	»	100
Ф-Н	10	Ацетон	33
		Бутилацетат	33
		Этилацетат	34
Ф-Н	10	Тетрагидрофуран	100
Ф-32 ЛВ	10	Хладон-113	70
		Метиленхлорид	30

**ТАБЛИЦА 22. Параметры растворимости смесевых растворителей**

Растворители	Параметры растворимости (МДж/м <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>				
	$\delta$	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta_a$
645	18,71	17,03	3,47	6,94	7,75
646	18,97	16,87	4,33	7,55	8,77
647	17,75	16,48	3,26	5,71	6,57
648	18,87	16,14	4,20	8,77	9,77
649	19,58	16,81	3,99	9,22	10,04
650	19,62	16,81	3,90	9,34	10,12
P-4	17,97	17,03	4,22	3,90	5,75
P-5	17,85	16,38	4,79	5,24	7,10
P-6	20,07	16,73	3,88	10,40	11,44
P-12	17,70	17,26	1,06	3,43	4,00
P-189	18,40	16,07	5,92	6,73	8,95
P-1166	18,56	16,97	4,08	6,32	7,53
РЛ-278	19,66	16,91	4,08	9,18	10,00
РЛ-298	19,77	17,18	3,2	6,61	7,34
РМЛ-315	18,56	16,85	3,55	7,38	8,77
РЭ-11В	19,20	16,73	4,9	8,06	9,44

В ряде случаев для разбавления лакокрасочных материалов, имеющих одинаковую пленкообразующую основу, используются различные растворители. Это объясняется технологическими особенностями применения лакокрасочных материалов в различных отраслях промышленности, связанными с методами нанесения, способами сушки покрытий и т. д. Вместе с тем не всегда оправдано применение большого числа растворителей. Возможна их частичная унификация. Для предварительной оценки свойств растворителей можно рекомендовать метод сравнения их растворяющей способности по параметрам растворимости, приведенным в табл. 22. Параметр растворимости смеси рассчитывается по формуле (5).

### Глава 3

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Основным показателем, отражающим реологические свойства лакокрасочных материалов, является вязкость. Значение вязкости определяется коэффициентом пропорциональности в выражении, связывающем напряжение сдвига  $\sigma$  с градиентом скорости сдвига  $\gamma$ :

$$\delta = \eta \gamma \quad (9)$$

В системе СИ вязкость выражается в Па·с (1Па·с = 10П).

При измерении вязкости задают определенные значения напряжения сдвига и измеряют скорость сдвига (например, скорость течения) или при заданных значениях градиента скорости сдвига определяют напряжение сдвига.

Вязкость прямо пропорциональна  $\sigma$  и обратно пропорциональна  $\gamma$ . В идеальном случае эта зависимость выражается прямой 3 на рис. 10, на котором изображены наиболее часто встречающиеся кривые течения. Жидкости, обладающие таким характером течения, называются ньютоновскими. Реальные жидкости в ту



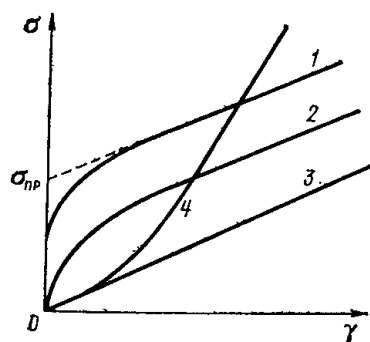


Рис. 10. Виды течения жидкостей:

1—пластическое течение; 2—псевдопластическое течение; 3—ньютоновское течение; 4—дилатантное течение.

или иную сторону имеют отклонение от идеальности.

Некоторые вещества могут течь только при достаточно большой нагрузке и без приложения ее

являются по сути дела твердыми телами. При приложении определенного напряжения сдвига начинается течение, т. е. тело разрушается и превращается в жидкость. Такое течение называется пластическим (кривая 1). Обычно в начале течения, т. е. при малых градиентах скорости сдвига, зависимость  $\sigma = f(\gamma)$  нелинейна и поэтому трудно установить напряжение сдвига, при котором начинается течение. Поэтому  $\sigma_{пр}$  определяют экстраполяцией к нулевому значению  $\gamma$ . В некоторых веществах, имеющих внешние признаки пластичных тел, вообще не существует истинного предельного напряжения сдвига. Такие системы называются псевдопластичными, и их реологические кривые в той или иной степени характерны практически для всех пигментированных лакокрасочных материалов. Приращение вязкости в результате образования связей между структурными элементами называется структурной составляющей вязкости. Псевдопластичные системы, в которых структура после разрушения со временем появляется вновь, называются тиксотропными.

Существует еще один вид течения, который во всех практических системах является нежелательным. Это дилатантное течение (рис. 10, кривая 4), которому свойственно интенсивное увеличение напряжения при увеличении градиента скорости сдвига, что проявляется в повышении вязкости при возрастании скорости деформации.

В лакокрасочных материалах широко используется псевдопластичность и тиксотропность. Возникновение структуры, препятствующей течению при малых напряжениях сдвига, уменьшает оседание пигментов и наполнителей, а также предотвращает образование

поточков при нанесении лакокрасочных материалов на вертикальные поверхности.

Независимо от способа придания тиксотропности лакокрасочным материалам на их реологические свойства существенное влияние оказывают растворители. При использовании в качестве тиксотропного средства бентонита или аэросила максимальный эффект достигается после предварительной обработки тиксотропного средства полярным растворителем, например этиловым спиртом.

Тиксотропные алкидные пленкообразователи, полученные при совмещении обычных алкидных смол со специальными полиамидами, максимальный тиксотропный эффект дают в алифатических растворителях. Как видно из рис. 11, добавка более полярных растворителей снижает тиксотропность в ряду:

Алифатические углеводороды > Ароматические углеводороды >  
> Эфиры > Кетоны > Спирты

Это происходит вследствие того, что тиксотропная структура, образующаяся за счет водородных связей полиамидов [57], разрушается при их взаимодействии с растворителями, которые также образуют водородные связи. Способность к образованию водородных связей возрастает в приведенном выше ряду растворителей, что согласуется с параметрами растворимости (см. табл. 3, 9, 11 и 14).

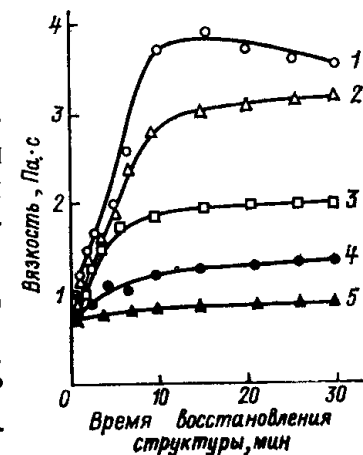
Вязкость растворов полимеров является одним из свойств, определяющих их отличие от низкомолекулярных веществ. Даже разбавленные растворы полимеров (до 1 %) имеют аномально высокую вязкость.

Для разбавленных растворов зависимость приведенной вязкости от концентрации выражается уравнением Хаггинса:

$$\eta_{пр} = \eta_{уд}/c = [\eta] + k' [\eta]^2 c \quad (10)$$

Рис. 11. Влияние растворителей на тиксотропные свойства алкидиополиамидного связующего:

1—уайт-спирит; 2—толуол; 3—бутилацетат; 4—ацетон; 5—бутиловый спирт.



где  $k'$  — константа Хаггинса — определяет наклон прямой и характеризует взаимодействие полимера с растворителем.

Характеристическая вязкость зависит от молекулярной массы полимера и его взаимодействия с растворителем, что определяется уравнением Марка — Куна — Хувинка:

$$[\eta] = KM^\alpha$$

Это выражение служит для определения молекулярной массы вискозиметрическим методом. Константы  $K$  и  $\alpha$  являются постоянными для данной системы полимер — растворитель;  $\alpha$  теоретически имеет значения от 0,5 до 1, для реальных систем  $\alpha = 0,6 \div 0,8$ . Чем лучше растворитель, тем больше значение  $\alpha$  и тем меньше значение  $K$ . Следовательно, с улучшением качества растворителя повышается характеристическая вязкость раствора.

При повышении концентрации увеличивается взаимодействие полимер — полимер, что приводит к образованию ассоциатов макромолекул. Поэтому при концентрации более 1 % вязкость начинает быстро расти и линейная зависимость ее от концентрации не сохраняется. Для лакокрасочных материалов, в которых используются концентрированные растворы полимеров (от 10 % и выше), практический интерес представляют закономерности, характерные для концентрированных растворов.

Если в разбавленных растворах элементарными единицами, участвующими в течении, являются клубки макромолекул, то в концентрированных растворах такими элементами служат ассоциаты и надмолекулярные образования. В противоположность разбавленным растворам ухудшение качества растворителя вызывает повышение вязкости за счет укрупнения надмолекулярных образований вследствие увеличения взаимодействия полимер — полимер. Это усугубляется тем, что при высокой концентрации макромолекулам свойственна более распрямленная форма, обеспечивающая большее взаимодействие их друг с другом.

Взаимодействие цепей макромолекул, которое приводит к образованию надмолекулярных образований, способствующих структурированию растворов, выражается в отклонении от ньютоновского характера

течения даже при малой концентрации. Однако в узких диапазонах напряжений сдвига ньютоновское течение сохраняется. При напряжениях сдвига до 10—100 Па у концентрированных растворов полимеров имеет место так называемая наибольшая ньютоновская вязкость. Увеличение напряжения сдвига до  $10^3$ — $10^4$  Па вызывает разрушение структуры растворов; в этом диапазоне вязкость в наибольшей степени зависит от напряжения сдвига. При более высоких значениях напряжения сдвига вязкость вновь перестает зависеть от него — достигается минимальная ньютоновская вязкость.

Вязкость концентрированных растворов полимеров в большой мере зависит от природы полимера и растворителя [58, с. 379]. Влияние растворителя особенно сильно сказывается в случае растворов жесткоцепных полимеров (если вязкость двух растворителей отличается, например, в несколько раз, то вязкость растворов в этих растворителях при достаточно высоких концентрациях полимера будет отличаться на несколько порядков), в случае же растворов гибкоцепных полимеров оно начинает существенно проявляться при температурах ниже температуры стеклования. С повышением температуры концентрационные кривые вязкости в разных растворителях сближаются и при температуре выше температуры стеклования полимера вязкости растворов практически отличаются только на значение вязкости растворителя. Вообще вязкость растворов полимеров отчасти зависит от вязкости растворителей: чем выше вязкость растворителя, тем выше вязкость раствора.

Большое влияние на вязкость концентрированных растворов полимеров оказывает термодинамическое сродство растворителя к полимеру. Увеличение взаимодействия полимер — растворитель, т. е. улучшение качества растворителя, повышает гибкость цепей макромолекул, что приводит к уменьшению вязкости раствора. Однако такая зависимость не всегда проявляется. Во-первых, вязкость может быть столь высока, что увеличение гибкости цепи не может ее компенсировать, во-вторых, в концентрированных растворах большую роль играют надмолекулярные образования, характер которых предопределяет реологическое поведение растворов.

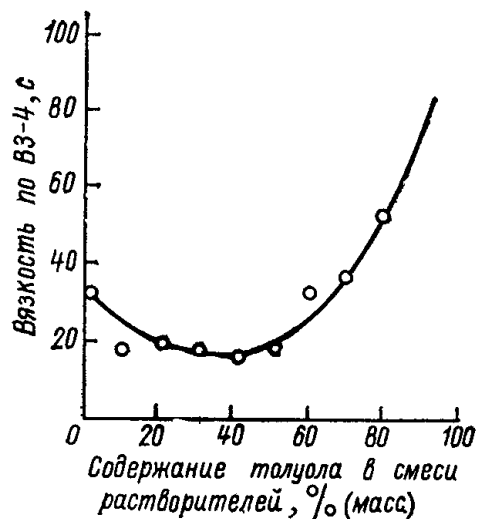


Рис. 12. Зависимость вязкости 20%-ных растворов сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом от состава бинарного растворителя нитропропан — толуол.

Изменение состава бинарных растворителей, которые применяются для лакокрасочных материалов, приводит к изменению вязкости раствора полимера. Было замечено, что добавка плохого растворителя часто вызывает снижение вязкости

раствора полимера. Это можно объяснить тремя причинами.

1. Если добавляемый плохой растворитель имеет меньшую вязкость, то снижение вязкости связано со снижением вязкости бинарного растворителя.

2. Снижение вязкости проявляется при улучшении растворяющей способности бинарного растворителя за счет повышения подвижности сегментов макромолекул. Это может наблюдаться, если параметр растворимости полимера лежит между параметрами растворимости хорошего и плохого растворителей. В качестве примера можно привести систему сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом в бинарном растворителе нитропропан — толуол [59]. На рис. 12 показано, как добавка толуола ( $\delta = 18,18$ ) до 40% к нитропропану ( $\delta = 20,2$ ) вызывает снижение вязкости раствора полимера за счет приближения параметра растворимости бинарного растворителя к параметру растворимости сополимера ( $\delta = 18,92$ ). Дальнейшее увеличение содержания толуола приводит к гелеобразованию системы.

3. При добавке плохого растворителя надмолекулярные образования из-за ухудшения взаимодействия полимер — растворитель уплотняются подобно клубкам макромолекул в разбавленных растворах полимеров в плохих растворителях, что вызывает падение вязкости [60].

Характер изменения вязкости полимеров в бинарном растворителе зависит от различных факторов, в особенности от концентрации (рис. 13). При концентрации раствора сополимера винилхлорида с винилацетатом 5% увеличение содержания плохого растворителя толуола приводит к понижению вязкости подобно тому, как это происходит в разбавленных растворах. При концентрации сополимера 10—20% вязкость растворов проходит через минимальное значение, как это наблюдалось в случае раствора сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом в смеси нитропропан — толуол (см. рис. 12). Совершенно иной характер носит зависимость вязкости 25%-ных растворов от состава растворителя. Характерной особенностью таких систем является резкое снижение

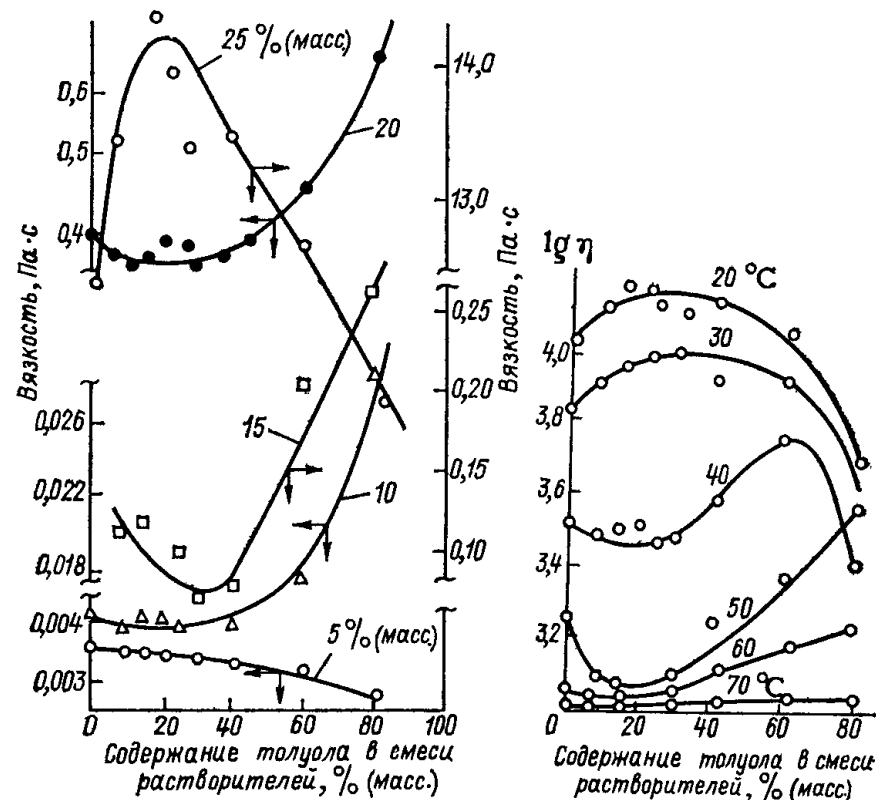


Рис. 13. Зависимость вязкости растворов сополимера винилхлорида с винилацетатом разной концентрации от состава бинарного растворителя бутилацетат — толуол.

Рис. 14. Влияние температуры на зависимость вязкости 25%-ных растворов сополимера винилхлорида с винилацетатом от состава бинарного растворителя бутилацетат — толуол.

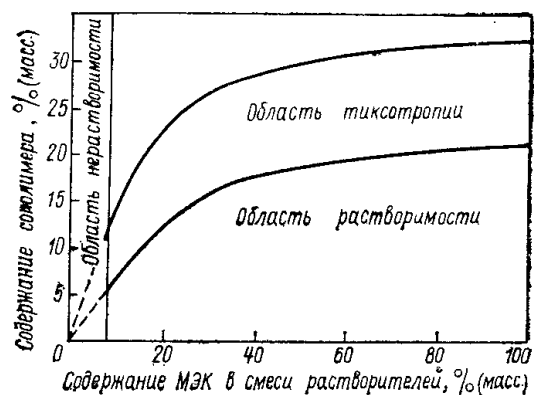


Рис. 15. Диаграмма растворимости сополимера винилхлорида с винилацетатом в смеси толуола и метилэтилкетона.

вязкости при большом содержании толуола. Это связано с разрушением геля и образованием органо-дисперсий.

Повышение температуры растворов в некоторой степени эквивалентно снижению концентрации полимера (рис. 14). При температуре 50 °С 25 %-ные растворы ведут себя аналогично 10—20 %-ным, а при 70 °С зависимость вязкости от состава растворителя подобна таковой для 5 %-ных растворов.

Таким образом, на вязкость растворов полимеров оказывают влияние состав растворителя, концентрация полимера и температура, причем все эти факторы взаимосвязаны.

Как явствует из диаграммы растворимости сополимера винилхлорида с винилацетатом в смеси метилэтилкетон — толуол (рис. 15), существует переходная зона между растворами и расслаивающимися системами. В этой зоне составы обладают тиксотропными свойствами, что используется для нанесения лакокрасочного материала толстым слоем путем окунания. Однако такие составы при хранении нестабильны и переходят в прочные необратимые гели, особенно при низких температурах. Если использовать в качестве разбавителей не ароматические углеводороды, имеющие достаточно высокое сродство к сополимеру, а алифатические растворители, например гептан или бензин, можно получить достаточно стабильные тиксотропные составы. Такие составы представляют собой лиофилизированные органо-диспер-

сии полимера, т. е. дисперсии, образованные сильно набухшими частицами полимера. В состоянии покоя такие дисперсии переходят в гель, который легко разрушается при перемешивании (рис. 16). Структура полностью разрушается уже при относительно невысоких градиентах скорости сдвига ( $457 \text{ с}^{-1}$ ), в то время как при нанесении кистью развиваются градиенты скорости сдвига порядка  $10^4 \text{ с}^{-1}$ , а при безвоздушном распылении градиент скорости сдвига может достигать  $10^6 \text{ с}^{-1}$ .

При уменьшении содержания хорошего растворителя лиофильность дисперсии снижается и образуются дисперсии переходного типа, занимающие среднее положение между лиофильными и лиофобными. При определенных соотношениях хорошего и плохого растворителей могут быть получены устойчивые органо-дисперсии, которые предназначены для покрытий, формируемых при высокой температуре, причем их вязкость значительно ниже вязкости растворов того же полимера. Это позволяет изготавливать на основе органо-дисперсий лакокрасочные материалы с повышенным содержанием нелетучих веществ. На рис. 17 показано изменение вязкости составов на основе сополимера винилхлорида с винилацетатом в зависимости от содержания разбавителя. При содержании

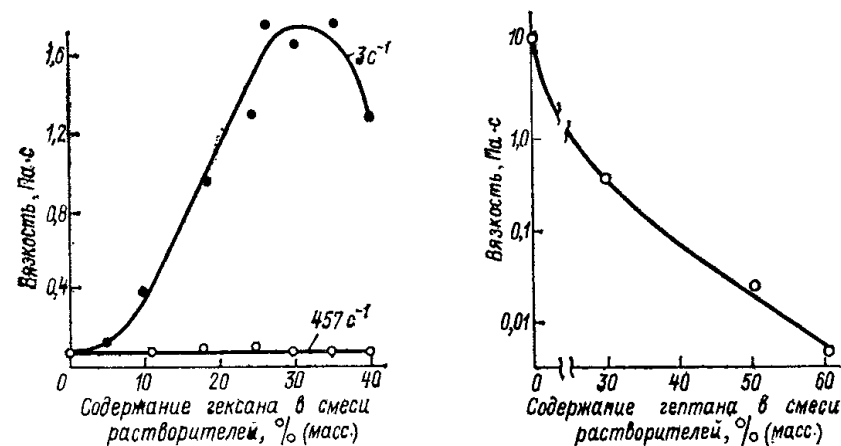


Рис. 16. Зависимость вязкости раствора частично омыленного сополимера винилхлорида с винилацетатом от состава бинарного растворителя бутилацетат — гексан при различных градиентах скорости сдвига.

Рис. 17. Зависимость вязкости органо-дисперсий сополимера винилхлорида с винилацетатом от содержания разбавителя гептана в его смеси с бутилацетатом.

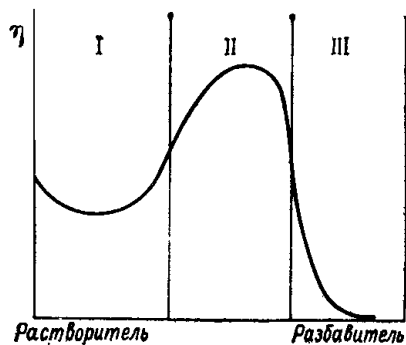


Рис. 18. Схематическая диаграмма изменения вязкости системы полимер — растворитель — разбавитель.

гептана 60 % вязкость органодисперсий отличается от вязкости раствора в бутилацетате на 3 порядка.

На рис. 18 представлена диаграмма изменения вязкости в зависимости от состава бинарного рас-

творителя. Диаграмма разделена на три зоны. В зоне I преобладает растворитель, что позволяет получать растворы; в этой зоне при увеличении содержания разбавителя возможно некоторое снижение вязкости. В зоне II образуется гель, который при разрушении переходит в лиофильную органодисперсию. В этой зоне вязкость сильно зависит от градиента скорости сдвига — составы псевдопластичны и тиксотропны. Вязкость проходит через максимальное значение и в дальнейшем при увеличении содержания разбавителя лиофильность дисперсии уменьшается, что вызывает падение вязкости, вплоть до образования устойчивых органодисперсий переходного типа. При высоком содержании разбавителя в зоне III устойчивость дисперсий уменьшается, что приводит к быстрому расслоению.

### СТАБИЛЬНОСТЬ РАСТВОРОВ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Растворы полимеров представляют собой термодинамически устойчивые равновесные системы, поэтому нет оснований с точки зрения теоретических представлений говорить об их нестабильности. Однако на практике приходится довольно часто сталкиваться с изменением вязкости растворов и желатинизацией их при хранении. Это говорит о том, что используемые в промышленности растворы полимеров не являются равновесными системами, т. е. не представляют собой истинных растворов.

Объяснить нестабильность растворов можно с точки зрения как химических, так и физических явлений.

Если пленкообразователь склонен к окислению, при хранении в контакте с воздухом может произойти желатинизация растворов в результате образования трехмерного полимера, сшитого кислородными мостиками. Такое явление может происходить с растворами алкидных и других пленкообразователей, содержащих высыхающие масла или другие неопределенные соединения. Чаще всего этот процесс заканчивается образованием плотной поверхностной пленки, предотвращающей диффузию кислорода к основной массе раствора. Для предотвращения желатинизации алкидных и масляных связующих используют ингибирующие добавки — антиоксиданты, например окислы циклогексанола.

Некоторые пленкообразователи весьма чувствительны к действию влаги. Таковыми являются изоцианатные компоненты полиуретановых пленкообразователей и полиуретановые связующие, отверждаемые влагой воздуха. Для предотвращения желатинизации растворов таких пленкообразователей их следует хранить в герметичной таре или применять парафинирование.

При использовании влажных пигментов лакокрасочные материалы приобретают повышенную вязкость за счет образования коагуляционных структур. При хранении таких материалов наблюдается снижение вязкости. Это обусловлено десорбцией воды с поверхности пигмента. Скорость этого процесса тем выше, чем более гидрофилен растворитель. Поэтому введение растворителей, способных растворять определенное количество воды (спиртов, кетонов, целлозольвов), способствует снижению вязкости красок и эмалей, изготовленных на влажных пигментах.

Большое значение для практического использования двухкомпонентных лакокрасочных материалов имеет их жизнеспособность, т. е. время, в течение которого вязкость составов позволяет наносить их на окрашиваемую поверхность тем или иным методом. В этом случае существенное влияние оказывает тип и количество используемого растворителя. Так, для эпоксидных смол спирты, вода и особенно ароматические гидроксилсодержащие соединения типа фенола являются ускорителями реакции отверждения, поэтому их добавка может снизить стабильность плен-

кообразователей после смешения эпоксидной основы с аминным отвердителем.

Добавка растворителей влияет на жизнеспособность и других пленкообразователей. Например, время до гелеобразования (в мин) двухкомпонентной пленкообразующей системы на основе триметилпропантриацетата (ТАА-129) и метилэтилкетондигетимина 1,6-гександиамина (KGM-110) зависит от применяемого растворителя (содержание растворителя 30 %) [61]:

Без растворителя	7,5
Бензол	9
Метилэтилкетон	16
Ацетон	95

При использовании термопластичных пленкообразователей на стабильность растворов оказывают влияние главным образом следующие факторы:

1) условия растворения; если растворение полимера происходит при нагревании в растворителе, не являющемся идеальным для данного полимера, после охлаждения растворы могут оказаться на границе области совместимости компонентов и при хранении может произойти желатинизация;

2) условия хранения, даже если растворение происходило при обычной температуре, сильное охлаждение (например, при транспортировке) может привести к гелеобразованию по той же причине, что и в предыдущем пункте;

3) полидисперсность и степень разветвленности полимера, от которых зависит его растворимость.

Отклонения от режима полимеризации или сушки, в процессе получения полимеров, например перегрев, приводят к образованию сильно разветвленных макромолекул, которые обладают меньшей растворимостью. Часть макромолекул при этом будут иметь поперечные связи, образуя нерастворимый трехмерный полимер. В результате этого в однофазном растворе будут присутствовать нерастворившиеся частицы полимера в виде микрогеля или даже сравнительно крупных частиц набухшего полимера — «геликов». При достаточном содержании таких частиц между ними при хранении растворов образуются связи, которые приводят к уменьшению текучести и к тиксотропному загустеванию.

На стабильности растворов могут существенно сказаться и условия растворения полимера — наличие нагрева и перемешивания. В процессе растворения при нагревании полимеров, содержащих ограниченно растворимые фракции (с максимальной молекулярной массой, разветвленными макромолекулами и гелефракцией сшитого полимера), последние могут перейти в раствор, который при охлаждении оказывается на границе совместимости и в котором ограниченно растворимые фракции присутствуют в виде дисперсной фазы. Наличие дисперсной фазы создает зависимость свойств системы от режима перемешивания, поскольку механическое воздействие может оказывать влияние на размеры, форму и структуру нерастворенных агрегатов и надмолекулярных образований.

Термодинамическое сродство полимера и растворителя определяет степень ассоциации макромолекул и, следовательно, плотность и размеры надмолекулярных образований. При сближении параметров растворимости полимера и растворителя парциальная плотность полимера в растворе минимальна, а надмолекулярная упорядоченность отсутствует [62]. В некоторых случаях возможно преимущественное влияние одного из компонентов трехмерного параметра растворимости, в частности параметра взаимодействия

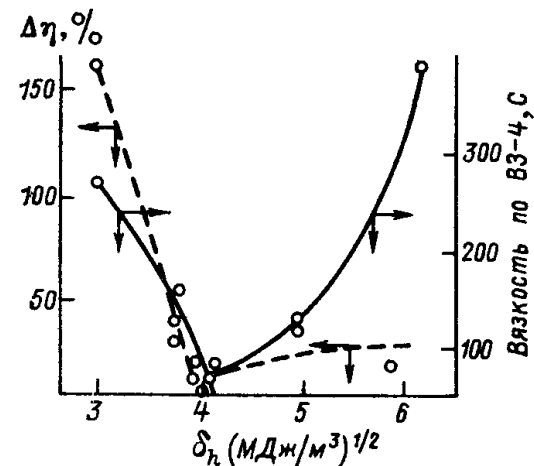


Рис. 19. Зависимость вязкости (—) и ее приращения за 90 сут (---) от параметра взаимодействия за счет водородных связей растворителя для растворов частично омыленного сополимера винилхлорида с винилацетатом.

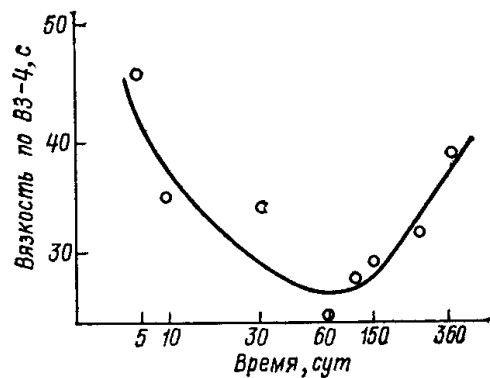


Рис. 20. Изменение вязкости 20%-ых растворов частично омыленного сополимера винилхлорида с винилацетатом в смеси толуол—циклогексанон (1 : 1) во времени.

за счет водородных связей  $\delta_h$ , от образования которых в основном и зависит тиксотропное загущение дисперсных систем. Для растворов сополимеров винилхлорида с винилацетатом прослеживается четкая зависимость вязкости и ее приращения во времени от параметра взаимодействия за счет водородных связей. Вязкость растворов и ее приращение во времени имеют минимальное значение при  $\delta_h \approx 4$  (МДж/м<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> (рис. 19) [63].

Загустевание полимеров может происходить за счет наличия кристалличности. Причем речь идет не о кристаллических полимерах, а о тех, которые обладают лишь локальной регулярностью звеньев [64]. Если в процессе синтеза вследствие технологических особенностей (например, быстрое охлаждение) локальная кристаллизация не успела произойти и полимер находится в аморфном застеклованном состоянии, то при растворении образуется однофазный, хотя и неравновесный раствор. Кристаллизация и нарастание вязкости в этих растворах происходят достаточно медленно. Если при получении полимера имеются условия для частичной кристаллизации, то, будучи растворенным, такой полимер дает нестабильные растворы.

На стабильность растворов сополимеров большое влияние оказывает структура, прежде всего степень композиционной неоднородности сополимеров. Так, получение однородного сополимера винилхлорида с винилацетатом затруднено различием констант со-

полимеризации мономеров. При одновременной загрузке обоих мономеров образуется сополимер неоднородного состава, обогащенный звеньями винилхлорида на начальной стадии полимеризации и звеньями винилацетата на заключительной стадии. Омыление винилацетатных звеньев при получении омыленного сополимера (А-15-О), особенно при их повышенном содержании, ухудшает растворимость сополимера в органических растворителях. Поэтому растворы полученных таким способом композиционно неоднородных сополимеров обладают неудовлетворительной стабильностью.

Нарастание вязкости растворов полимеров начинается обычно не сразу после получения раствора, а через некоторое время. Для отдельных систем в первый момент наблюдается снижение вязкости до минимума, а затем нарастание (рис. 20). Это характерно, например, для вискозы, однако в этом случае прохождение вязкости через минимум связано с изменением химического состава раствора [10, с. 168].

Поскольку проверка стабильности растворов в обычных условиях занимает длительное время, при ускоренных испытаниях растворы выдерживают при низких температурах. Например, для определения стабильности при хранении лакокрасочных материалов на основе сополимеров винилхлорида испытание проводят при  $-40^\circ\text{C}$ .

#### ЛЕТУЧЕСТЬ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Летучесть является одним из важнейших свойств растворителей. От этого показателя зависит не только продолжительность высыхания лакокрасочного материала и способность его наноситься тем или иным методом, но и некоторые свойства покрытия. Чрезмерно высокая летучесть может привести к дефектам покрытия, а низкая летучесть способствует удерживанию большого количества растворителя, что сильно сказывается на эксплуатационных свойствах покрытия. Поэтому при разработке и применении лакокрасочных материалов необходимо учитывать летучесть растворителей, влияние на нее различных факторов, а также методы ее определения.



## Определение скорости испарения и относительной летучести

Процесс испарения летучих жидкостей описывается уравнением Лангмюра — Кнудсена:

$$W = -\frac{1}{s} \frac{dm}{d\tau} = k p_1 \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (11)$$

где  $W$  — скорость испарения;  $m$  — масса испарившейся жидкости;  $\tau$  — продолжительность испарения;  $s$  — поверхность испарения;  $p_1$  — давление пара жидкости;  $M$  — молекулярная масса;  $T$  — температура поверхности испарения;  $0 < k < 1$  — поправочный коэффициент.

За счет теплоты испарения поверхность жидкости охлаждается, что вносит погрешность в определение скорости испарения. Понижение температуры поверхности испарения зависит от летучести растворителя (рис. 21) [65]: чем выше летучесть растворителя, тем больше снижение температуры поверхности.

При экспериментальных определениях летучести растворителей необходимо учитывать передачу теплоты из воздуха и от подложки. С учетом этого понижение температуры испаряющей поверхности можно выразить следующей формулой [66]:

$$\Delta T = \frac{k}{c_n h} \Delta H_{\text{исп}} (p_{i0} - p_{i\infty}) \quad (12)$$

где  $h$  — коэффициент теплопередачи;  $k$  — теплопроводность;  $\Delta H_{\text{исп}}$  — теплота испарения;  $p_{i0}$  — давление насыщенного пара растворителя;  $p_{i\infty}$  — давление пара растворителя над поверхностью;  $c_n$  — экспериментальный коэффициент, учитывающий теплопередачу от подложки;  $c_n$  можно рассчитать на основании экспериментальных результатов [67]; для ацетона  $c_n = 4,8$ .

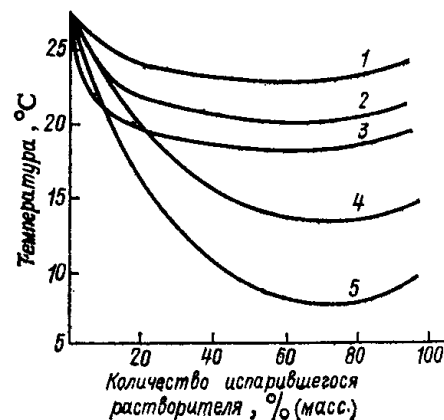


Рис. 21. Понижение температуры поверхности при испарении растворителей:

1 — бутилацетат; 2 — толуол; 3 — изопропиловый спирт; 4 — гексан; 5 — ацетон.

Рис. 21. Понижение температуры поверхности при испарении растворителей:

1 — бутилацетат; 2 — толуол; 3 — изопропиловый спирт; 4 — гексан; 5 — ацетон.

жающий воздух имеет влажность 50 %, что соответствует давлению водяного пара 1,60 кПа (12 мм рт. ст.), то движущая сила испарения, равная разности давлений пара, в случае отсутствия охлаждения поверхности при 25 °С составляла бы 3,20 — 1,60 = 1,60 кПа (12 мм рт. ст.); когда же имеет место охлаждение поверхности, движущая сила существенно уменьшается: 1,73 — 1,60 = 0,13 кПа (1 мм рт. ст.). Следовательно, и скорость испарения снижается в 12 раз.

При диффузии растворителя из слоя жидкости его молекулы должны диффундировать через: а) жидкую фазу к поверхности, б) поверхностный слой жидкости и в) ламинарный пограничный слой воздуха. После этого, попав в турбулентный слой обтекающего воздуха, пары растворителя уносятся. С точки зрения диффузии, испарение жидкости описывается уравнением Гарднера:

$$W = aMDp_1/RTPx \quad (13)$$

где  $a$  — константа;  $D$  — коэффициент диффузии молекул жидкости в воздух;  $P$  — атмосферное давление;  $x$  — эффективная толщина ламинарного воздушного слоя над поверхностью испарения.

Если уравнение Лангмюра — Кнудсена (11) справедливо только для испарения растворителя в вакууме, то уравнение Гарднера (13) можно применять в случае испарения на воздухе; однако оно также содержит константу, значение которой определяется условиями проведения эксперимента. Кроме входящих в уравнение Гарднера параметров на испарение существенное влияние оказывает также скорость воздуха над поверхностью испарения. Эффективная толщина ламинарного слоя над поверхностью  $x$  зависит как от скорости воздуха, так и от формы сосуда, в котором проводится определение. Эти параметры, а также протяженность поверхности испарения, контактирующей с потоком воздуха, учитывает следующее уравнение [68]:

$$M = n \frac{H}{l} v_1 \left( 1 - e^{-\frac{\xi^2 D l}{v_1}} \right) \quad (14)$$

где  $n$  — концентрация пара у поверхности;  $H$  — расстояние от поверхности испарения до стенки;  $l$  — длина поверхности испарения;  $v_1$  — линейная скорость воздуха;  $D$  — коэффициент диффузии молекул растворителя в воздух;  $\xi$  — аэродинамический коэффициент смещения (коэффициент захвата).



Формулы (11), (13) и (14) позволяют выражать абсолютную скорость испарения. Для технолого-лакокрасочников чаще всего достаточно иметь относительные величины для сравнения летучести растворителей. Относительную летучесть  $W_{отн}$  определяют по продолжительности испарения определенного количества растворителя в сравнении с эталонным растворителем, например диэтиловым эфиром, бутилацетатом (БА) или ксилолом:

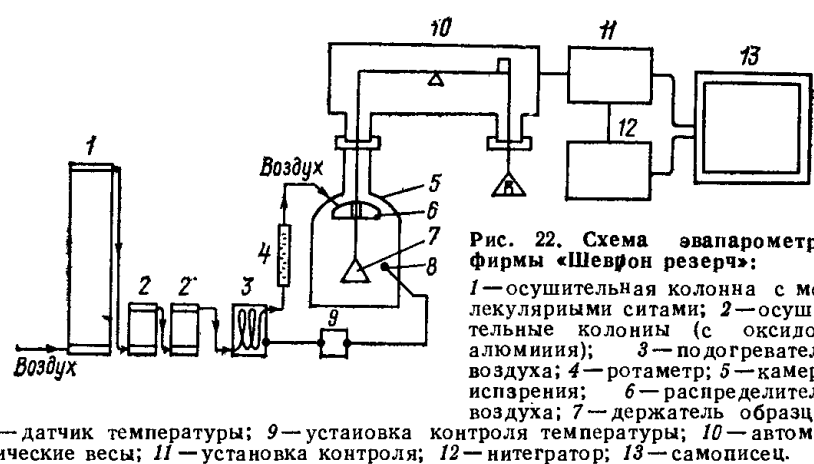
$$W_{отн} = \tau_{90\%}^{BA} / \tau_{90\%} \quad (15)$$

где  $\tau_{90\%}^{BA}$  — время испарения 90% бутилацетата;  $\tau_{90\%}$  — время испарения 90% данного растворителя.

Для определения относительной летучести растворителей разработаны различные методы и их модификации. В основе этих методов лежит определение кинетики испарения растворителей из тонких пленок, поскольку процесс испарения из больших масс растворителей не дает представления о характере улетучивания растворителя из лакокрасочных покрытий. Для исследования кинетики испарения небольшие количества растворителя наносят на различные подложки как пористые (ватман, фильтровальная бумага), так и гладкие (стекло, алюминий). Чтобы подложка во время опыта смачивалась равномерно, поверхность, например, алюминиевых дисков обрабатывают раствором щелочи. Другая трудность состоит в исключении неравномерности слоя из-за капиллярного эффекта. В зависимости от формы и размера диска, на который наносят растворитель, жидкость может либо подниматься по его бортикам, либо собираться в середине диска.

### Приборы для определения летучести

Приборы, служащие для определения скорости испарения растворителей, называются эвапарометрами. Первым наиболее совершенным прибором был эвапарометр фирмы «Шелл» (США). В настоящее время большинство зарубежных фирм, выпускающих органические растворители, имеют приборы своих систем, однако основные конструктивные элементы всех эвапарометров (автоматические весы с регистрацией изменения массы на ленте самописца, система



очистки и осушения воздуха, система термостатирования) примерно одинаковы (рис. 22) [65]. На рис. 23 показано, как расстояние от выходного отверстия распределителя воздуха влияет на время испарения 90% испытуемого растворителя. Это влияние тем сильнее, чем ниже летучесть растворителя. Сильно сказывается на скорости испарения также масса дозируемого растворителя (рис. 24) [65].

Таким образом, на кинетику испарения растворителей оказывают влияние различные параметры эвапарометров. Этим объясняется различие данных по относительной летучести растворителей по бутилацетату, полученные на приборах разных фирм.

Относительную летучесть по бутилацетату  $W_{отн}^{BA}$  ориентировочно можно вычислить, используя



Рис. 23. Влияние высоты воздушной прослойки над растворителем на продолжительность испарения 90% растворителя: 1 — ацетон; 2 — гептан; 3 — толуол; 4 — изопропиловый спирт; 5 — МИБК; 6 — бутилацетат.

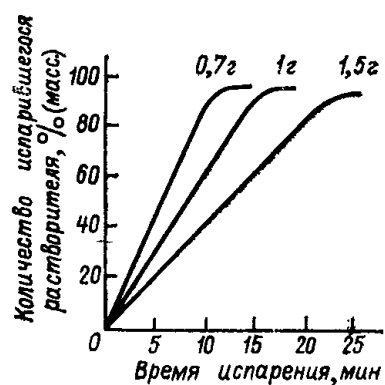


Рис. 24. Влияние массы растворителя (толуола) на продолжительность его испарения.

упрощенное уравнение Лангмюра — Кнудсена (16) или Гарднера (17) для абсолютной скорости испарения [65]:

$$W_{\text{отн}}^{\text{БА}} = 0,8215 M p_1 \quad (16)$$

$$W_{\text{отн}}^{\text{БА}} = 14,3 D M p_1 \quad (17)$$

В табл. 23 приведены относительные летучести (объемные и массовые) индивидуальных растворителей различных классов. Данные получены на усовершенствованном эвапарометре фирмы «Шелл» (США) [69].

### Определение летучести смесевых растворителей

Для идеальных смесей, согласно закону Рауля, давление пара растворителя снижается пропорционально молярной доле второго компонента. Однако идеальные смеси крайне редки, а применяемые на практике в ту или иную сторону отклоняются от идеальности.

Давление пара компонента в системе  $p_i$ , называемое парциальным, определяется выражением:

$$p_i = p_i^0 a_i \quad (18)$$

где  $p_i^0$  — давление пара чистого растворителя;  $a_i$  — активность растворителя.

Активность компонента идеальной смеси равна его молярной доле  $x_i$ . Неидеальные системы характеризуются коэффициентом активности  $\gamma_i$ :

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (19)$$

Поскольку общее давление пара равно сумме парциальных давлений паров компонентов, то скорость испарения смеси будет равна сумме парциальных

ТАБЛИЦА 23. Относительная летучесть растворителей при 25 °С

$W_{\text{фил}}^V$  и  $W_{\text{глад}}^V$  — объемная относительная летучесть на фильтровальной бумаге и на гладкой алюминиевой поверхности;  $W_{\text{фил}}^m$  и  $W_{\text{глад}}^m$  — массовая относительная летучесть на фильтровальной бумаге и на гладкой алюминиевой поверхности.

Растворитель	$W_{\text{фил}}^V$	$W_{\text{глад}}^V$	$W_{\text{фил}}^m$	$W_{\text{глад}}^m$	$\frac{W_{\text{фил}}}{W_{\text{глад}}}$
<b>Углеводороды</b>					
Пентан	12,3	38,2	8,71	27,0	0,323
Гексан	7,43	12,2	5,54	9,13	0,607
Гептан	3,55	4,29	2,75	3,32	0,827
Изооктан	4,00	5,04	3,13	3,95	0,794
Декан	0,177	0,156	0,147	0,129	1,14
Додекан	0,0198	0,0178	0,0168	0,0151	1,12
Циклогексан	4,14	6,75	3,65	5,95	0,614
Бензол	3,77	5,75	3,76	5,72	0,652
Толуол	1,97	2,14	1,93	2,10	0,919
Этилбензол	0,746	0,758	0,734	0,745	0,985
o-Ксилол	0,565	0,554	0,563	0,553	1,02
m-Ксилол	0,712	0,710	0,658	0,696	1,00
n-Ксилол	0,766	0,753	0,748	0,735	1,02
<b>Кетоны</b>					
Ацетон	5,71	10,4	5,21	9,33	0,549
Метилэтилкетон	3,87	5,26	3,53	5,08	0,736
Диэтилкетон	2,28	2,60	2,12	2,41	0,879
Метилпропилкетон	2,38	2,63	2,13	2,41	0,885
Метилизопропилкетон	2,82	3,64	2,60	3,32	0,784
Циклогексанон	0,299	0,306	0,322	0,330	0,976
Мезитилоксид	0,872	0,725	0,846	0,703	1,20
Диацетоновый спирт	0,122	0,118	0,130	0,126	1,03
Метилбутилкетон	0,971	0,970	0,892	0,891	1,0
Метилизобутилкетон	1,66	1,67	1,51	1,52	0,995
Метиламилкетон	0,340	0,353	0,315	0,328	0,963
Метилизоамилкетон	0,461	0,453	0,429	0,421	1,02
Этиламилкетон	0,265	0,249	0,246	0,232	1,06
Диизобутилкетон	0,192	0,185	0,176	0,169	1,04
Изофорон	0,0234	0,0255	0,0245	0,0235	1,04
<b>Простые эфиры</b>					
Метилцеллозольв	0,525	0,606	0,576	0,664	0,867
Этилцеллозольв	0,370	0,376	0,391	0,397	0,983
Бутилцеллозольв	0,0768	0,0728	0,0788	0,0747	1,05
Диэтилцеллозольв	0,0314	0,0135	0,0150	0,0152	0,989
Диизопропиловый эфир	8,21	13,2	6,73	10,8	0,622
Тетрагидрофуран	4,82	8,32	4,86	8,37	0,580

Растворитель	$W_{\text{фия}}^V$	$W_{\text{глад}}^V$	$W_{\text{фия}}^m$	$W_{\text{глад}}^m$	$\frac{W_{\text{фия}}}{W_{\text{глад}}}$
--------------	--------------------	---------------------	--------------------	---------------------	--

## Сложные эфиры

Метилацетат	5,03	10,6	5,16	10,9	0,475
Этилацетат	4,00	5,95	4,09	6,08	0,673
Пропилацетат	2,13	2,60	2,12	2,59	0,820
Изопропилацетат	3,49	4,46	3,44	4,40	0,782
Бутилацетат	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Изобутилацетат	1,53	1,51	1,51	1,49	1,01
втор-Бутилацетат	1,82	1,93	1,78	1,90	0,941
трет-Бутилацетат	3,10	3,52	3,05	3,46	0,881
Метиламилацетат	0,466	0,437	0,453	0,425	1,07
Изобутилизобутират	0,485	0,438	0,470	0,424	1,11
Метилцеллозольвацетат	0,317	0,287	0,363	0,329	1,10
Этилцеллозольвацетат	0,199	0,190	0,220	0,210	1,05
Бутилцеллозольвацетат	0,037	0,035	0,640	0,038	1,07
Этиллактат	0,182	0,190	0,214	0,222	0,915

## Спирты

Метиловый спирт	1,97	3,60	1,77	3,24	0,548
Этиловый спирт	1,66	2,55	1,49	2,28	0,650
Пропиловый спирт	0,870	1,22	0,796	1,19	0,711
Изопропиловый спирт	1,47	2,36	1,31	2,11	0,621
Бутиловый спирт	0,440	0,477	0,405	0,439	0,923
Изобутиловый спирт	0,628	0,775	0,573	0,707	0,811
втор-Бутиловый спирт	0,934	1,15	0,856	1,06	0,801
трет-Бутиловый спирт	—	2,56	—	2,28	—
Метилизобутилкарбинол	0,247	0,285	0,251	0,261	0,961
2-Этилгексиловый спирт	0,0182	0,0162	0,0172	0,0154	1,12

## Прочие растворители

Вода	0,314	0,563	0,357	0,639	0,558
N,N-Диметилформамид	0,205	0,242	0,219	0,258	0,849
2-Нитропропан	1,13	1,17	1,27	1,32	0,961
N-Метилпирролидон	0,0304	0,0307	0,0357	0,0361	0,989

скоростей испарения компонентов. Для удобства применения формулы используют массовые доли  $m_i$  и массовые коэффициенты активности  $\gamma_i^m$  [57]:

$$W_{\text{см}} = \gamma_1^m m_1 W_1^0 + \gamma_2^m m_2 W_2^0 + \dots + \gamma_n^m m_n W_n^0 = \sum_i^n \gamma_i^m m_i W_i^0 \quad (20)$$

где  $W_i^0$  — скорость испарения компонента.

## РОЛЬ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ И ОРГАНОДИСПЕРСИЙ

В настоящее время принято считать, что процесс пленкообразования, определяемый испарением растворителя, протекает в две стадии. На первой стадии скорость процесса в основном зависит от давления пара растворителя над раствором пленкообразователя. Характер испарения на этой стадии определяется главным образом закономерностями, рассмотренными в разделе «Летучесть растворителей». Поскольку растворенное вещество снижает давление пара растворителя, скорость испарения за счет этого может снизиться. На понижение давления пара влияет степень термодинамического сродства растворителя к растворенному в нем пленкообразователю. Для учета этого было предложено [70, с. 69] ввести в уравнение Лангмюра — Кнудсена избыток химического потенциала растворителя в растворе  $\Delta\mu_1$ :

$$\Delta\mu_1 = RT \ln (p_1/p_1^0) \quad (21)$$

где  $p_1^0$  — давление пара чистого растворителя.

После подстановки величины  $p_1$  из этого выражения в уравнение Лангмюра — Кнудсена (11) последнее принимает следующий вид:

$$W = k p_1^0 \varphi_1 \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{0,5} e^{\frac{\Delta\mu_1}{RT}} \quad (22)$$

где  $\varphi_1$  — объемная доля растворителя.

Избыток химического потенциала ориентировочно без учета энтропийного фактора можно вычислить, используя параметры растворимости полимера  $\delta_1$  и растворителя  $\delta_2$ :

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln (1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \frac{V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_2^2}{RT} \quad (23)$$

где  $\varphi_2$  — объемная доля полимера;  $V_1$  — молярный объем растворителя.

Необходимо учитывать, что снижение давления пара растворителя над полимерными растворами

сказывается только при сравнительно высоких концентрациях. Поэтому в начале пленкообразования скорость испарения растворителя можно вычислять без учета взаимодействия растворителя и полимера.

До тех пор пока концентрация пленкообразователя возрастает незначительно, т. е. на первой стадии пленкообразования на скорость испарения кроме летучести и скорости окружающего газа существенное влияние оказывают некоторые другие факторы [70, с. 69]. Концентрация паров растворителя в окружающем пространстве позволяет регулировать длительность первой стадии пленкообразования, а следовательно, розлив и стекание лакокрасочного материала с поверхности, что используется в технологии нанесения покрытий.

Большое значение имеют также тепловые явления, сопровождающие протекание первой стадии пленкообразования. Кроме температуры окружающей среды и подложки, а также количества теплоты и скорости ее подачи на скорости испарения растворителя сказывается эффект снижения температуры поверхности формируемой пленки, связанный с теплотой испарения растворителя. Теплопередача в зависимости от температурного градиента при формировании пленок может быть направлена как к поверхности, так и от подложки через формируемую пленку в окружающее пространство [71, с. 105; 72, с. 131]. Условия и направление теплопередачи зависят и от теплофизических свойств системы. Возможны два крайних случая:

1) подложка хорошо проводит теплоту и имеет большую массу, а пленка очень тонкая или теплопроводная;

2) и подложка, и пленка имеют малую теплопроводность.

В первом случае температура поверхности равна температуре окружающей среды, и испарение происходит в изотермических условиях. Во втором случае тепловой поток направлен от окружающей среды к формируемой пленке, а температура поверхности ниже температуры окружающей среды.

Предложено [66] описывать процесс сушки покрытий уравнениями массо- и теплопереноса. При составлении теплового баланса исходят из того, что

теплота испарения должна быть компенсирована подводимой теплотой:

$$\sum N_i \Delta H_{\text{исп}} = Q_{\text{общ}} = h(T_{\infty} - T_0) + Q_{\text{рад}} + Q_{\text{др}} \quad (24)$$

где  $N_i$  — молярный поток компонента;  $\Delta H_{\text{исп}}$  — молярная теплота испарения;  $h$  — коэффициент теплопередачи.

Теплота для сушки поступает из окружающего воздуха за счет разности температур воздуха  $T_{\infty}$  и поверхности  $T_0$ , а также от источника инфракрасного излучения  $Q_{\text{рад}}$  и других источников  $Q_{\text{др}}$ .

Процесс массопередачи можно описать следующим уравнением:

$$N_i - x_{i0} \sum_i N_i = k_{xi} (x_{i0} - x_{i\infty}) \quad (25)$$

где  $x_{i0}$  и  $x_{i\infty}$  — концентрация компонента на поверхности и в окружающем воздухе;  $k_{xi}$  — коэффициент массопередачи.

Можно описывать процессы массо- и теплопередачи при помощи критериев подобия, причем благодаря аналогии между передачей теплоты и массы могут быть использованы одни и те же экспериментальные данные.

При увеличении концентрации пленкообразователя у поверхности и, следовательно, плотности поверхностного слоя начинает проявляться конвективное перемешивание раствора, направленное на выравнивание плотности раствора по толщине формируемой пленки [73]. Вязкость системы постепенно увеличивается, а скорость конвективного перемешивания падает. Система теряет текучесть сначала у поверхности, а затем глубже; возникает градиент концентрации. Этот момент можно считать началом второй стадии пленкообразования [74], которая называется периодом падающей скорости. На рис. 25 можно видеть, что переход от первой стадии ко второй происходит сравнительно плавно. Снижению скорости испарения растворителя способствует увеличение концентрации пленкообразователя у поверхности вплоть до перехода полимера в стеклообразное состояние. Образуется так называемая поверхностная корка. Это соответствует степени высыхания I (ГОСТ 19007—73).

Длительность первой стадии при одинаковых условиях пленкообразования зависит от природы полимера. Чем ниже температура стеклования полимера,

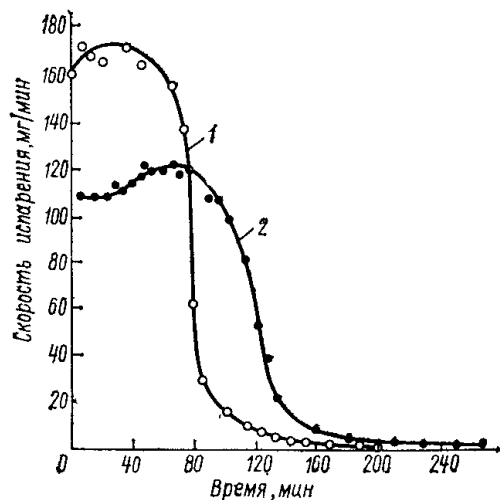


Рис. 25. Кинетика испарения гептана из циклокаучука (1) и бутилкаучука (2).

тем меньше концентрация, при которой полимер переходит при удалении растворителя в стеклообразное состояние. Это хорошо иллюстрируется данными рис. 25, на котором сравнивается скорость испарения растворителя из жесткоцепного полимера (циклокаучука) и эластомера (бутилкаучука).

Рассмотрим упрощенный случай — пленкообразование из бинарного растворителя. Один компонент бинарного растворителя — термодинамически хороший растворитель для полимера, другой — плохой, выполняющий функцию разбавителя. На рис. 26 такая система изображена на треугольной диаграмме. При определенном соотношении компонентов имеет место двухфазная система; область, ей соответствующая, на рис. 26 заштрихована. Во всех случаях при испарении растворителя состав изменяется в сторону повышения концентрации полимера. Однако форма линии, по которой изменяется состав системы при пленкообразовании, зависит от соотношения летучестей растворителя и разбавителя. Если их летучести равны, то линия изменения составов будет изображаться прямой, соединяющей точку исходного состава с вершиной треугольника, которая соответствует 100 %-ному содержанию полимера (рис. 26, кривая 2). То же будет иметь место при пленкообразовании из азеотропной смеси двух растворителей,

Поскольку трудно подобрать необходимую азеотропную смесь растворителей в случае необходимости для поддержания постоянного соотношения компонентов предлагается использовать «псевдоазеотропы» [75], для которых задают состав исходной смеси, поскольку летучесть ее компонентов зависит от их активности [57].

Обычно разбавитель выбирают с большей летучестью, чем растворитель; в этом случае система при пленкообразовании обогащается хорошим растворителем. Состав системы изменяется по кривой, обращенной выпуклостью в сторону хорошего растворителя (рис. 26, кривая 1). Если летучесть хорошего растворителя выше, чем разбавителя, то состав системы смещается в сторону плохого растворителя (рис. 26, кривая 3) и может попасть в зону фазового расслоения. Вследствие асимметричности расположения области двухфазных систем при высоких концентрациях полимера система однофазна при любых составах бинарного растворителя. Поэтому при определенном содержании полимера линия изменения состава выходит из области фазового расслоения. Если это происходит до того, как система теряет текучесть (на диаграмме до линии  $c_T^1$ ), образуется гомогенная пленка.

В качестве иллюстрации можно привести пленкообразование из растворов полибутилметакрилата в смеси толуол — нонан. Толуол является хорошим растворителем для полимера, а нонан не растворяет полибутилметакрилат, причем его летучесть меньше, чем у толуола. При содержании нонана в бинарном растворителе менее 60 % фазовое расслоение системы при испарении растворителя не наблюдается (рис. 27). При содержании нонана 60 и 70 % (точки 3, 4 и 5) в процессе пленкообразования происходит помутнение

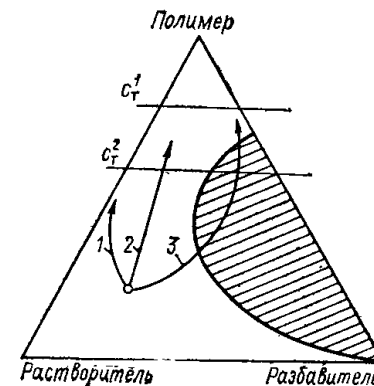


Рис. 26. Пленкообразование из тройной системы полимер — растворитель — разбавитель  $c_T^1$  и  $c_T^2$  — предельная концентрация, при которой теряет текучесть гибкоцепной и жесткоцепной полимер соответственно.

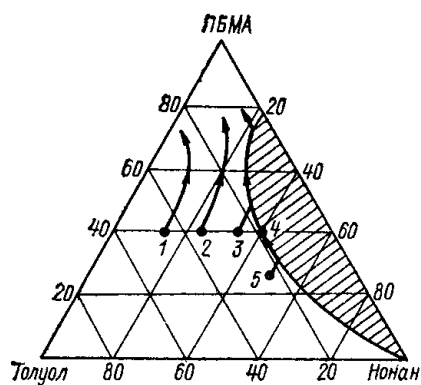


Рис. 27. Пленкообразование из раствора полибутилметакрилата (ПБМА) в смесях толуол:нонан различного соотношения (по массе): 1—80:20; 2—60:40; 3—40:60; 4—30:70; 5—30:70.

пленок, что свидетельствует о выделении микрофазы растворителя в концентрированной полимерной фазе. В этом случае линия изменения

состава подходит к границе фазового расслоения. То же самое происходит и с более разбавленным раствором (концентрация полимера 25 %). Как показало хроматографическое исследование пленкообразования из этой системы, линия изменения состава не заходит в область расслоения, а скользит вдоль ее границы. Это связано с тем, что выделившаяся фаза растворителя обогащена нонаном, а полимерная фаза — толуолом. Диффузия толуола из концентрированной фазы затруднена, поэтому испаряется преимущественно нонан. Испарение нонана усиливается также синерезисом, в результате которого растворитель выжимается на поверхность формируемой пленки. Так как полибутилметакрилат имеет относительно низкую температуру стеклования ( $T_c = -8^\circ\text{C}$ ), текучесть полимерной фазы достаточна для того, чтобы после выхода системы из области фазового расслоения произошло ее слияние и образование гомогенной пленки.

В случае использования жесткоцепных полимеров структура, образовавшаяся при фазовом расслоении, фиксируется в результате того, что полимерная фаза потеряла текучесть, и в сформированной пленке остается микрофаза в виде мельчайших капелек растворителя, который в дальнейшем испаряется, а его место занимает воздух. Так, могут быть получены непигментированные белые покрытия [76].

### Растворители для водоразбавляемых лакокрасочных материалов

Органические растворители в водоразбавляемых лакокрасочных материалах, применение которых в последнее время резко возросло, играют особую

роль, несколько отличную от их роли в органорастворимых лакокрасочных материалах.

Обычно выпускные формы водоразбавляемых лакокрасочных материалов не содержат воды, она добавляется перед нанесением лакокрасочных материалов. Применение растворителей вместе с водой в водоразбавляемых лакокрасочных материалах, связано с рядом их аномальных свойств, имеющих коллоидно-химическую природу. Пленкообразователи для водоразбавляемых лакокрасочных материалов представляют собой олигомеры или полимеры, содержащие полярные группы и обладающие определенной гидрофильностью, однако ограниченно совместимые с водой; вода для них является плохим растворителем, или разбавителем. По принятой в технической литературе терминологии органические растворители для водоразбавляемых систем называются сорастворителями.

Для водоразбавляемых лакокрасочных материалов характерны некоторые свойства, отличающие их от других материалов. Проявление этих свойств зависит от химической природы полимера, его молекулярной массы, количества и вида полярных групп, разветвленности цепей и характера используемых компонентов. Аномальное поведение водоразбавляемых лакокрасочных материалов наиболее наглядно проявляется в изменении вязкости системы при разбавлении ее водой. До начала фазового расслоения добавления воды к системе закономерно снижает вязкость. Выделение мелкодисперсной фазы при определенном ее содержании приводит к возникновению структуры геля и повышению вязкости. Это явление, накладываясь на снижение вязкости при разбавлении водой, выражается в наличии плато на кривой зависимости вязкости от содержания воды (рис. 28, кривые 1 и 2) [77]. Повышение содержания сорастворителя в исходном олигомере сдвигает фазовый переход в область большего содержания воды (кривые 2 и 3) и сглаживает аномальный характер зависимости вязкости (кривая 3).

Специфика водоразбавляемых лакокрасочных материалов предъявляет ряд особых требований к используемым в них растворителям. Очевидным требованием к сорастворителю является его совместимость

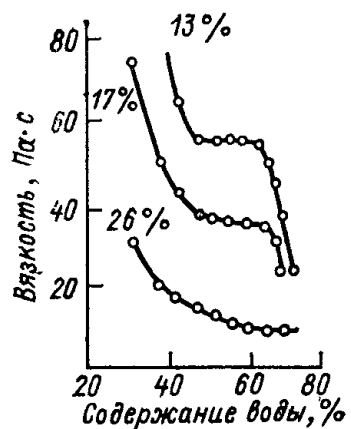


Рис. 28. Влияние разбавления водой на вязкость маленизированного масла при различном содержании бутилового спирта.

с водой, хотя органическая растворимость в воде не исключает возможности его использования. Чаще всего в качестве соразтворителей используют моноалкиловые эфиры этиленгликоля: метил-, этил- и бутилцеллозольвы, причем водоразбавляемость в этом ряду растет с увеличением длины ал-

кильного радикала [78, 79]. Та же зависимость наблюдается в ряду спиртов от метилового до бутилового. Однако вследствие высокой летучести метиловый и этиловый спирты не используются. Из спиртов наиболее часто применяют изобутиловый спирт; перспективен ввиду доступности и относительной дешевизны изопропиловый спирт [80]. При использовании амилового спирта наблюдается резкое падение водоразбавляемости [81]. Соразтворителями могут служить также гидрофильные кетоны: диацетоновый спирт, значительно реже ацетон и метилэтилкетон.

Другим специфическим свойством водоразбавляемых систем является их высокое поверхностное натяжение, обусловленное наличием воды, которое может быть причиной ряда дефектов лакокрасочных материалов и покрытий: вспенивания, плохого смачивания поверхности, образования кратеров и т. д. При выборе соразтворителей это необходимо учитывать. Для уменьшения поверхностного натяжения рекомендуются добавки низкомолекулярных спиртов [82].

Поскольку водоразбавляемые пленкообразователи ограничено совместимы с водой, выбирая соразтворитель, следует предусмотреть необходимость обогащения лакокрасочного материала соразтворителем в процессе пленкообразования, т. е. органический растворитель должен быть низколетучим или, если это смесевый растворитель, содержать низколетучий компонент.

Присутствие органического растворителя в водоразбавляемых составах не влияет на скорость испарения воды [83, 84]. Однако некоторые спирты могут

повышать скорость испарения воды на ранних стадиях пленкообразования. При определенных значениях температуры и влажности моноэфиры этиленгликоля также ускоряют испарение воды из водоразбавляемых систем [85].

Предсказание скоростей испарения и баланса растворителей в водоразбавляемых системах затруднительно по ряду причин [86]: 1) наличие воды и большая ассоциация за счет водородных связей дает большие отклонения от идеальности; 2) наличие поверхностно-активных веществ (ПАВ) оказывает влияние на процесс удаления воды и растворителей; это осложняет интерпретацию экспериментальных данных; 3) на определенных этапах пленкообразования система становится двухфазной; растворитель, в зависимости от его природы, распределяется между водной и органической фазами.

С точки зрения термодинамики равновесие определяется условием равенства активностей распределяющегося компонента в обеих фазах. Активность растворителя в водной фазе оказывает значительное влияние на его испарение. Значение активности можно рассчитать с помощью метода вклада отдельных групп (UNIFAC) [7]. При этом для упрощения допускается, что в водной фазе отсутствует полимер, а в полимерной фазе — растворитель.

Процесс испарения из водоразбавляемых систем происходит следующим образом [66]. Если в системе присутствует органический растворитель с низкой температурой кипения, то сначала он и вода испаряются примерно с одинаковой скоростью. Эта скорость определяется соотношением растворитель: вода и внешними условиями. Компоненты с низкой летучестью на этой стадии испаряются незначительно, а влияние коэффициента распределения особенно велико.

В дальнейшем низколетучие компоненты органического растворителя поглощаются полимерной фазой, а их активность определяется взаимодействием полимер—растворитель. На этой стадии происходит коалесценция и образование гомогенной пленки. Остаточное количество низколетучего растворителя удаляется за счет диффузии. И на этой стадии процесс испарения большинства водоразбавляемых систем

определяется взаимодействием полимер — растворитель, т. е. активностью, а не сопротивлением диффузии. Это объясняется тем, что в качестве пленкообразователей в таких системах используют либо полимеры с низкой температурой стеклования, либо олигомеры со сравнительно невысокой вязкостью.

Важной особенностью процесса пленкообразования их водоразбавляемых лакокрасочных материалов является его зависимость от влажности окружающего воздуха. Это необходимо учитывать при использовании этих материалов и выборе соразтворителей [87]. Для оценки влияния относительной влажности воздуха на пленкообразование из водоразбавляемых систем введена специальная величина — критическая относительная влажность (КОВ) [88], которая соответствует такой относительной влажности воздуха, при которой концентрация растворителя в воде остается неизменной в процессе пленкообразования из раствора в смеси вода — растворитель. Если относительная влажность выше КОВ, система обогащается водой; если относительная влажность ниже КОВ, содержание органического растворителя при сушке возрастает.

Различают три группы соразтворителей, имеющих низкое, среднее и высокое значение КОВ [88]. Примером растворителей первой группы могут служить метилэтилкетон и изопропиловый спирт, значение КОВ для них приближается к нулю. Большинство растворителей относится ко второй группе; например, для бутилцеллозольва  $KOB = 74\%$  при содержании растворителя 20% (об.). В третью группу входят растворители, для которых  $KOB > 90\%$ . В обычных условиях сушки растворители первой группы быстро испаряются, и в пленке преобладает вода. Растворители третьей группы малолетучи и практически полностью остаются в пленке, выполняя роль коалесцирующей добавки и пластификатора. Во время пленкообразования необходимо следить, чтобы относительная влажность воздуха не превышала КОВ. В противном случае пленка обогащается водой и имеет плохие свойства.

Большинство свойств покрытий, формируемых из водоразбавляемых лакокрасочных материалов, зависит от соотношения вода:соразтворитель [86]. Особенно сильно это проявляется в первые 15 мин, с на-

чала пленкообразования. Именно в это время нарастает вязкость и, следовательно, меняется розлив, от которого зависит сплошность пленки и качество ее поверхности.

Водоразбавляемые лакокрасочные материалы имеют тенденцию к увеличению вязкости во времени за счет структурообразования. Это явление имеет место при концентрациях лакокрасочных материалов, совпадающих с рабочими. При нанесении этих материалов краскораспылителем требуется дополнительное разбавление, причем тем большее, чем выше склонность к структурообразованию. Однако это приводит к уменьшению толщины покрытия. Поэтому необходимо проводить подбор летучей части таким образом, чтобы интервал структурообразования был сдвинут в сторону более высоких концентраций [89].

### **Растворители в воднодисперсионных лакокрасочных материалах**

Одним из преимуществ воднодисперсионных лакокрасочных материалов является отсутствие в их рецептурах органических растворителей. Тем не менее последние добавляются в воднодисперсионные лакокрасочные материалы в качестве коалесцирующих добавок, а также при получении искусственных водных дисперсий полимеров.

Коалесцирующие добавки [90, с. 70], пластифицируя частицы латексов, улучшают их пленкообразующую способность, т. е. способствуют коалесценции. Количество коалесцирующих добавок не превышает 5% от массы полимера. В качестве коалесцирующих добавок используют органические жидкости с высокой температурой кипения: гликолевые эфиры (целлозольвы и карбитолы), высшие многоатомные спирты и их эфиры. Примером таких соединений являются продукты Т-66, Т-80 и ВВ-2. Продукты Т-66 и Т-80 (под общим названием оксаль) являются кубовыми остатками производства диметилдиоксана, а продукт ВВ-2 — отходом производства тетрагидрофурилового спирта и представляет собой смесь пентандиола и пентантриола.

Важную роль выполняют органические растворители в искусственных водных дисперсиях полимеров.



В отличие от синтетических водных дисперсий, получаемых эмульсионной полимеризацией, искусственные водные дисперсии из полимеров, синтезированных другими методами, получают чаще всего через стадию растворов [91, 92]. После растворения полимера в соответствующем растворителе раствор эмульгируют в воде с добавками ПАВ. При использовании в качестве пленкообразователей эластомеров после получения устойчивой эмульсии полностью отгоняют растворитель. Если же пленкообразователями служат жесткоцепные полимеры, для получения дисперсий полную отгонку растворителей проводить не следует, так как в этом случае пленка из таких составов не образуется. Для облегчения отгонки используют растворители с низкой температурой кипения. Так, при получении искусственных водных дисперсий бутилкаучука в качестве растворителя применяют изопентан [93], при получении дисперсий малополярных полимеров — алифатические и ароматические углеводороды, при получении дисперсий полярных полимеров, например нитратов целлюлозы — полярные растворители.

Высокая полярность диспергируемой фазы в последнем случае осложняет подбор ПАВ для стабилизации дисперсий; стабильность получаемых дисперсий снижается в результате распределения ПАВ между фазами [94]. Кроме того, определенная растворимость полярных растворителей в воде, обуславливающая их переход (экстракцию) в водную фазу, также затрудняет стабилизацию дисперсий. Поэтому получить, например, водные дисперсии полимеров, растворенных в ацетоне или в диметилформамиде, вообще невозможно, поскольку растворители неограниченно смешиваются с водой. Это было подтверждено при исследовании процесса получения искусственных водных дисперсий нитрата целлюлозы [95] и полиуретанового эластомера [96]. В случае полиуретанового эластомера отрицательные результаты были получены и при использовании неполярных растворителей бензола, толуола и хлороформа. Эти сильногидрофобные растворители препятствуют диффузии воды в полимерную фазу и протеканию реакции полиприсоединения, которая, по-видимому, обеспечивает дополнительную стабилизацию частиц дисперсии. Оптимальным для дисперсий полиуретанового эластомера оказался

этилацетат, имеющий ограниченную растворимость в воде [95].

Существует мнение, что при получении растворов полимеров для эмульгирования в воде следует использовать бинарные смеси растворителей, каждый из которых не является хорошим растворителем. Так, при получении искусственных водных дисперсий хлорсульфированного полиэтилена применяли смесь циклогексана и ацетона, которые по отдельности полностью не растворяют полимер [97]. Наибольшее термодинамическое сродство к полимеру бинарный растворитель имеет при содержании циклогексана около 70 %, что подтверждается максимальной характеристической вязкостью, и минимальной константой Хаггинса. В растворителе того же состава снижается вязкость растворов и межфазное поверхностное натяжение, что улучшает условия диспергирования и повышает устойчивость дисперсий.

## **РОЛЬ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Наиболее важные этапы технологии изготовления лакокрасочных материалов — приготовление растворов пленкообразователей (основы) и диспергирование в них пигментов и наполнителей.

### **Растворение пленкообразователей**

Поскольку основными пленкообразователями являются полимеры и олигомеры на процесс образования их растворов сильное влияние оказывает их строение и связанные с ним особенности взаимодействия с жидкими средами.

При растворении низкомолекулярных веществ в пограничном слое жидкости концентрация растворяемого вещества достигает максимума (насыщенный раствор) и затем уменьшается в результате теплового движения или механического перемешивания. В массопереносе участвует только растворяемое вещество, поток направлен в сторону жидкой фазы.

Характерной особенностью взаимодействия высокомолекулярных соединений с жидкостями является то, что массоперенос направлен в сторону полимерной

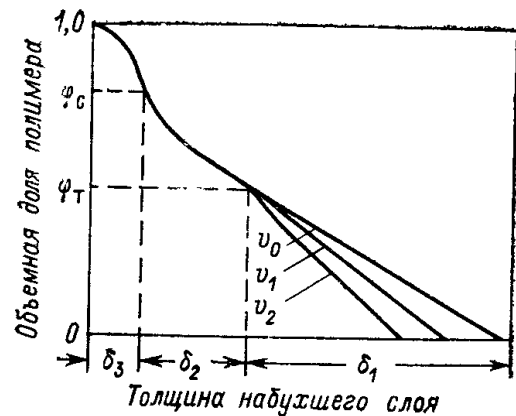


Рис. 29. Схематическая диаграмма растворения стеклообразного полимера.

фазы и характеризуется глубоким проникновением растворителя в массу полимера. Этот процесс, называемый набуханием, является следствием длинноцепного строения молекул и тем более выражен, чем выше молекулярная масса полимера. С повышением молекулярной массы скорость набухания хоть и падает, но степень равновесного набухания возрастает. Для высокомолекулярных соединений эта величина может достигать нескольких сотен процентов.

Процесс набухания может быть ограниченным или неограниченным, переходящим в растворение. Это зависит от термодинамического сродства растворителя к полимеру, а также от строения полимера — наличия поперечных сшивок, разветвленности, кристалличности. Наличие поперечных сшивок или кристалличности приводит к ограниченному набуханию даже в термодинамически хорошем растворителе.

На рис. 29 изображена схема растворения стеклообразного полимера [10, с. 214], представляющая собой зависимость содержания полимера в набухшем слое от его толщины, т. е. от расстояния до поверхности полимера, где еще отсутствует растворитель. В слое толщиной  $\delta_3$  полимер находится в стеклообразном состоянии, и вследствие малого коэффициента диффузии содержание растворителя в этом слое незначительно. При содержании  $\varphi_c$  полимер переходит в высокоэластическое состояние, характеризуемое большим проникновением растворителя, а при  $\varphi_t$  полимер приобретает текучесть и в слое толщиной  $\delta_1$

может быть смыт растворителем. Поэтому скорость растворения и толщина этого слоя зависят от скорости потока растворителя  $v$  ( $v_0 < v_1 < v_2$ ), т. е. от перемешивания.

Толщина набухшего слоя зависит от молекулярной массы и температуры. Чем меньше молекулярная масса и выше температура, тем тоньше набухший слой. Низкомолекулярные твердые олигомеры при растворении образуют столь тонкий набухший слой, что им можно пренебречь. Вследствие этого олигомеры растворяются по механизму растворения низкомолекулярных веществ.

Вопрос о влиянии температуры не однозначен. Повышение температуры ускоряет диффузионные процессы и набухание. Однако повышение температуры может и увеличивать длительность растворения. В результате набухания снижаются прочностные свойства полимера и при достаточно высоких нагрузках (турбулентный поток или механическое воздействие) набухший полимер разрушается, в результате чего увеличивается его поверхность соприкосновения с растворителем и, следовательно, повышается скорость растворения. Снижение же толщины набухшего слоя в результате подъема температуры замедляет разрушение полимера и, следовательно, снижает скорость его растворения.

При воздействии жидких сред даже без видимого набухания значительно снижается механическая прочность полимеров, а это для стеклообразных полимеров связано с образованием микротрещин при совместном воздействии напряжений и жидкой среды. Поскольку образование трещин и снижение прочности происходит в жидкостях, практически не вызывающих набухания полимера, т. е. в нерастворителях, возможно что это связано только со снижением поверхностной энергии на межфазной границе и является по существу проявлением эффекта Ребиндера. Тем не менее образование микротрещин связано также и с пластифицирующим действием жидких сред. Так, при взаимодействии полиолефинов с органическим растворителем наблюдалась корреляция между уменьшением напряжения, при котором возникают микротрещины, и параметрами взаимодействия  $\delta_a$  и  $\chi$ . В данном случае уменьшение полярности растворителя, определяе-

мой величиной  $\delta_a$ , улучшает совместимость растворителя с полимером и, следовательно, увеличивает пластифицирующее действие [98].

На растворимость полимеров большое влияние оказывает предыстория полимера и его структура. Если полимер получен через стадию однофазного раствора, он растворяется хуже, чем полученный через стадию студня [10, с. 216], поскольку в студнях имеет место неравномерность распределения фракций и внутренние напряжения, облегчающие растворение.

Наличие локальной кристалличности вследствие даже небольшой регулярности звеньев значительно ухудшает растворимость полимеров [10, с. 82]. Этим, по-видимому, можно объяснить плохую растворимость поливинилхлорида.

В полимерах со значительным содержанием двойных связей при хранении до растворения могут образовываться поперечные сшивки, что приводит к снижению растворимости. Поэтому, например, каучуки с высокой непредельностью не растворяются без предварительной обработки на вальцах (пластикации). В результате механохимического воздействия поперечные связи рвутся и каучук приобретает растворимость.

Причиной снижения растворимости полимеров может быть и нарушение технологического режима их получения. Так, при перегреве в процессе сушки полимера в виде порошка или гранул на поверхности частиц образуется корка, препятствующая растворению. На растворимость полимеров оказывает влияние также композиционная неоднородность сополимеров.

На основании изучения закономерностей растворения полимеров, можно дать ряд практических рекомендаций по получению растворов пленкообразователей.

1. Процесс растворения протекает лучше, если для растворения используют смесь растворителей, один из которых имеет большее сродство к полимеру. Чтобы на первой стадии происходило более полное набухание без перехода полимера в раствор следует вначале использовать разбавитель, а затем добавлять активные растворители.

2. Полимер следует загружать в растворитель (а не наоборот!) и при работающей мешалке. В про-

тивном случае частицы полимера слипаются, образуя большие куски.

3. Первую стадию растворения целесообразно проводить при нормальной температуре, а затем повышать ее насколько позволяют конструкция аппарата и используемые растворители.

### Диспергирование пигментов и наполнителей

Процесс диспергирования пигментов заключается не только в его измельчении, но и в дезагрегации, смачивании частиц пигментов и равномерном их распределении в пленкообразователе [99, с. 7].

Главную роль в диспергировании играет адсорбция пленкообразователя на поверхности диспергируемого вещества. Поскольку пленкообразователь в большинстве случаев представлен в лакокрасочных материалах в виде растворов, то процесс адсорбции осуществляется за счет взаимодействия поверхности частиц пигмента с компонентами раствора — полимером (олигомером) и растворителем. Взаимодействие и прочность связи определяются различием энергий взаимодействия поверхность пигмента — полимер, поверхность пигмента — растворитель и полимер — растворитель. При диспергировании стремятся к максимальной адсорбции пленкообразователя на поверхности пигмента. В идеальном случае энергия адсорбции полимера должна быть выше энергий взаимодействия пигмент — растворитель и полимер — растворитель. Однако из-за больших размеров молекулы полимеров медленнее адсорбируются на поверхности, чем растворитель.

На первой стадии диспергирования раствор полимера должен смочить поверхность пигмента. При смачивании пигментов и наполнителей происходит вытеснение с их поверхности одних веществ другими. Например, вода и газы, адсорбированные поверхностью пигмента, могут быть вытеснены органическими растворителями. Смачивание сопровождается тепловым эффектом. Чем лучше растворитель смачивает поверхность, тем выше теплота смачивания; к тому же чем выше дипольный момент растворителя, тем выше теплота смачивания. Наличие прямой пропорциональности между этими величинами объясняется действием электростатических сил на поверхности пигментов,

Смачивание и адсорбция определяются характером поверхности пигмента, наличием активных центров и функциональных групп. При адсорбции растворителей и полимеров наибольшую роль играют полярное взаимодействие и образование водородных связей. Поверхность пигментов в зависимости от их природы, технологии получения и обработки характеризуется определенной степенью гидрофильности или гидрофобности. Гидрофильность поверхности пигментов связана с наличием гидроксильных групп.

К гидрофильным относятся пигменты и наполнители на основе карбонатов, сульфатов, основных солей металлов, силикаты и оксиды. Такие пигменты хорошо смачиваются водой и полярными растворителями. Гидрофобных пигментов значительно меньше, к ним относятся технический углерод, графит, сульфиды металлов, тальк и неполярные органические пигменты.

Гидрофобные пигменты хорошо смачиваются малополярными растворителями — алифатическими, ароматическими и некоторыми хлорсодержащими углеводородами.

Поверхность пигментов и взаимодействие ее с растворителями и пленкообразователем можно охарактеризовать на основании концепции трехмерного параметра растворимости [3]. Для определения параметров растворимости 0,1 г пигмента взбалтывали в пробирке с 5 мл растворителя. Если после длитель-

**ТАБЛИЦА 24. Параметры растворимости, характеризующие поверхность некоторых неорганических и органических пигментов**

Пигмент	Параметры растворимости (МДж/м <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>					
	$\delta$	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta_a$	$R_0$
Диоксид титана	33,3	24,1	14,9	19,4	24,5	17,1
Красный железистоокисный пигмент	27,9	20,6	12,2	14,3	18,8	11,4
Технический углерод	26,7	21,0	12,2	11,2	16,5	11,2
Алюминиевая пудра	21,2	19,0	5,5	4,7	7,3	5,1
Перманент фиолетовый	23,5	19,6	10,6	7,3	12,9	9,0
Перманент красный	22,8	20,4	7,1	7,1	10,2	10,2
Ганза желтый	21,4	18,6	8,2	6,7	10,6	6,7
Фталоцианиновый голубой	21,4	19,0	6,3	7,6	9,8	4,7
Изолбензидиновый желтый	20,8	19,0	6,1	5,9	8,6	8,0

ного отстаивания пигмент находился во взвешенном состоянии, считали, что он хорошо взаимодействует с растворителем. Результаты таких определений параметров растворимости пигментов  $\delta$  и радиусов сферы «растворимости»  $R_0$  с использованием 53 растворителей приведены в табл. 24.

В идеальном случае поверхность пигмента должна преимущественно адсорбировать пленкообразователь, а не растворитель, т. е. взаимодействие пигмент — полимер должно превышать взаимодействие пигмент — растворитель и полимер — растворитель, а параметры растворимости пигмента должны быть близки к параметру растворимости полимера. Другими словами, центр сферы растворимости полимера должен быть расположен между точкой с координатами параметров растворимости растворителя и центром сферы «растворимости» пигмента.

Как известно, лучше всего адсорбируются на поверхности ПАВ. Некоторые пленкообразователи обладают поверхностно-активными свойствами благодаря их дифильности, причем поверхностная активность пленкообразователей проявляется тем больше, чем в менее полярном растворителе они растворены. Технические малополярные углеводородные растворители нефтяного происхождения или полученные при переработке каменного угля (уайт-спирит, сольвент, нефрае и т. д.) содержат примеси ПАВ — нафтеновые кислоты, их соли, а также продукты сульфидирования, образующиеся при обработке растворителей.

Растворители, в зависимости от их природы и количества, могут вызывать такое нежелательное явление, встречающееся при диспергировании, как пигментный шок. Он заключается в следующем. Если после диспергирования тощую пигментную пасту смешать с концентрированным раствором пленкообразователя, то часть растворителя, имеющегося в пигментной пасте, тотчас поглощается пленкообразователем, в результате чего плотность пасты увеличивается и она начинает оседать. Происходит частичная десорбция пленкообразователя с поверхности пигмента и флокуляция последнего. Это происходит в результате того, что растворитель имеет большее сродство к пленкообразователю, чем к поверхности пигмента. Чтобы предотвратить пигментный шок, следовало бы

ТАБЛИЦА 25. Растворимость органических красителей

Красители	Растворители	Растворимость	
		г/л раствора	г/100 г раствора
Спирторастворимые красители			
Оранжевый 2Ж	Этиловый спирт,	45,0	5,38
	этилцеллозольв	34,0	3,52
Оранжевый 4М	Этиловый спирт	14,6	1,82
Яркокрасный С	Этиловый спирт,	9,9	1,23
	этилцеллозольв	14,0	1,48
Бордо С	То же	45,0	5,38
		42,0	4,33
Фиолетовый	" "	29,0	2,77
		26,5	
Ацетиорастворимый оранжевый М	Ацетон,	100,0	12,2
	этилцеллозольв	81,0	8,03
Ацетиорастворимый красный 2с	Ацетон	100,0	11,2
Жирорастворимые красители			
Коричневый	648	16,7	1,93
Ярко-синий антрахио- иновый	Толуол,	21,5	2,44
	циклогексанон	31,0	3,17
Зеленый антрахионо- вый	648	2,2	0,26
Зеленый антрахионо- вый (для пластмасс)	648	8,9	1,04
Зеленый антрахионо- вый 2Ж	648	2,5	0,29
Дисперсные красители			
Красно-коричневый*	Этиловый спирт,	22,0	2,7
	этилцеллозольв	16,0	1,69
Красно-коричневый МП	То же	23,0	2,7
		38,5	3,98
Темно-коричневый поли- эфирный	Этиловый спирт	10,3	1,29
Фиолетовый 4С	Этиловый спирт,	9,4	1,17
	этилцеллозольв	15,0	1,59
Зеленый полиамидный	Диметилформамид,	27,0	2,77
	этилцеллозольв	16,7	1,76

проводить диспергирование пигмента в растворителе, имеющем малое термодинамическое сродство к пленкообразователю, однако, при этом возможно увеличение взаимодействия полимер — полимер и ухудшение адсорбции пленкообразователя на пигменте при диспергировании. Варьированием состава растворителя и, следовательно, его сродства к пленкообразователю можно регулировать адсорбционное равновесие на поверхности пигмента и предотвращать пигментный шок.

При изготовлении прозрачных лаков используют органические красители. В этом случае очень важна растворимость того или иного красителя в лаке, которая определяется в основном растворимостью красителя в используемом для лака растворителе. Красители разделяются на водорастворимые, спирторастворимые и жирорастворимые. Водорастворимые красители, как правило, для лакокрасочных материалов не используются. Спирторастворимые красители растворяются в высокополярных растворителях: спиртах, кетонах и некоторых сложных эфирах. Жирорастворимые красители растворяются в малополярных органических веществах: алифатических и ароматических углеводородах. Однако поскольку красители используют для лаков на основе сравнительно полярных пленкообразователей, чаще всего нитратов целлюлозы, нерастворимых в малополярных растворителях, для приготовления лаков с жирорастворимыми красителями используют смесевые растворители (полярные + неполярные).

Дисперсные красители не образуют истинных растворов, а образуют коллоидные дисперсии, однако так же, как и в случае пигментов, для оптимального диспергирования требуются определенный состав и количество растворителя. В табл. 25 представлены данные по растворимости некоторых наиболее распространенных красителей в органических растворителях.

#### ВЫБОР РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА НАНЕСЕНИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время в зависимости от технологического оснащения предприятий, требованиям к покрытиям и типу изделий лакокрасочные материалы нано-

сят различными методами: кистевым, окунанием, струйным обливом, пневматическим, безвоздушным и электростатическим распылением, электроосаждением. Получение качественных покрытий с хорошими декоративными и защитными свойствами во многом зависит от правильного выбора растворителей [100, с. 189].

### Кистевой метод

Этот способ окраски в основном применяется для нанесения медленно высыхающих лакокрасочных материалов на масляной, битумной и другой основе. Рабочая вязкость красок должна составлять свыше 40 с по ВЗ-4. Для разведения таких материалов следует применять труднолетучие растворители.

### Метод окунания

Этим методом можно наносить практически все лакокрасочные материалы. При окраске изделий быстросохнущими, например нитратцеллюлозными красками, необходимо вводить труднолетучие растворители (целлозольвы, бутилацетат и др.). Рекомендации по выбору растворителей при нанесении красок этим методом приведены в табл. 26.

При использовании водоразбавляемых лакокрасочных материалов в их состав рекомендуется вводить смешивающиеся с водой растворители в количестве 10—20 % (масс.): спирты (пропиловый, изопропиловый, бутиловый) и целлозольвы. В процессе окраски в ванну необходимо подавать органические растворители, чтобы состав лакокрасочных материалов был постоянным.

### Струйный облив с последующей выдержкой в парах растворителя

При окраске этим методом существенное влияние оказывают растворители, так как формирование покрытий происходит в процессе выдержки изделий в парах растворителей. В этом случае замедляется испарение растворителей и процесс пленкообразования на первой стадии растягивается во времени, что создает более благоприятные условия для формирования покрытий. Процесс регулируется в основном за счет

**ТАБЛИЦА 26.** Растворители и технологические параметры лакокрасочных материалов при нанесении методами окунания и пневматического распыления [101, с. 53, и 145]

Лакокрасочные материалы	Окунание			Пневматическое распыление		
	Рабочая вязкость по ВЗ-4 при 20 °С, с	Толщина, мкм	Растворители	Рабочая вязкость по ВЗ-4 при 20 °С, с	Толщина слоя, мкм	Растворители
Глифталевые:						
грунтовки	20—25	15—20	Уайт-спирит + сольвент или ксилол (1 : 1), сольвент, ксилол	17—24	10—20	Уайт-спирит + сольвент (ксилол, скипидар) (1 : 1)
лаки	20—25	20—25	То же	20—25	15—25	Ксилол, скипидар
эмали	25—30	20—30	„ „	25—35	20—30	Сольвент
Пентафталевые:						
грунтовки	—	—	—	22—24	20—30	Сольвент, уайт-спирит, ксилол, ксилол + сольвент (1 : 1)
лаки	20—25	20—25	Уайт-спирит, сольвент, ксилол	20—25	15—25	Сольвент, ксилол, скипидар
эмали	25—35	15—30	То же	25—32	20—30	Уайт-спирит
Эпоксидные:						
грунтовки	—	—	—	14—16	10—20	Этилцеллозольв + ацетон (4 : 1)
лаки	14—20	20—25	646, 648	14—16	20—25	Ксилол + ацетон + этилцеллозольв (4 : 3 : 3), Р-40
эмали	16—20	20—30	646; 648	20—25	20—30	646, 648, Р-40, этилцеллозольв
Мочевинно-формальдегиновые:						
грунтовки	16—20	15—20	РКБ-1, сольвент, ксилол	18—20	15—20	РКБ-1

Лакокрасочные материалы	Окувание			Пневматическое распыление		
	Рабочая вязкость по ВЗ-4 при 20 °С, с	Толщина, мкм	Растворители	Рабочая вязкость по ВЗ-4 при 20 °С, с	Толщина слоя, мкм	Растворители
лаки	22—30	15—20	То же	20—30	15—20	Ксилол
эмали	22—30	20—25	„ „	22—30	20—25	Сольвент
Масляные грунтовки	20—22	20—30	Уайт-спирит, сольвент, скипидар	20—25	15—20	Уайт-спирит
краски	18—24	20—30	То же	25—35	20—30	Сольвент

изменения концентрации паров растворителей. Растворители выбирают одно- или двухкомпонентные с температурой кипения 110—150 °С и летучестью по ксилолу 2—3,5 [101, с. 161]. Технологические параметры нанесения лакокрасочных материалов методом струйного облива приведены в табл. 27. Алкидные грунтовки, а также эмали АС-182, ПФ-133, ЭТ-199 рекомендуется разводить до рабочей вязкости сольвентом, так как смесь сольвента или ксилола с уайт-спиритом может вызывать желатинизацию этих материалов.

### Пневматическое распыление

Метод широко используется в промышленности, несмотря на его существенный недостаток — высокие потери растворителя [до 20—40 % (масс.)] на туманообразование. В покрытиях, получаемых этим методом, возможно образование дефектов (характерных и для других методов нанесения), которые могут быть устранены путем правильного выбора растворителей (см. табл. 25).

**Образование раковин.** Появление этого дефекта зависит от летучести растворителей, давления распыления, толщины покрытия [11, с. 166]. При наличии в краске большого количества легколетучих растворителей первая стадия пленкообразования завершается за относительно короткое время, поэтому раство-

ТАБЛИЦА 27. Растворители и технологические параметры лакокрасочных материалов при нанесении методом струйного облива [101, с. 167; 102]

Лакокрасочные материалы	Вязкость по ВЗ-4 при 20 °С, с	Время облива, мин	Концентрация паров растворителей, мг/л	Время выдержки в первой фазе, мин	Толщина слоя, мкм	Растворители
Грунтовки:						
ГФ-020	17—20	1—2	15—20	8—10	13—15	Сольвент
ГФ-017	18—20	1—2	20—25	8—10	14—16	„
ФЛ-03К	20—22	1—2	15—20	8—10	10—12	Сольвент + уайт-спирит (1 : 1)
ФЛ-03К	30—32	1—2	15—20	8—10	12—15	То же
КФ-030	20—22	1—2	15—20	12—14	10—12	Ксилол + уайт-спирит (1 : 1)
Эмали:						
ПФ-115	20—25	1—2	15—20	8—10	18—22	Сольвент, сольвент + уайт-спирит (1 : 1)
	30—35	1—2	15—20	10—12	35—40	То же
	35—40	1—2	20—25	10—12	38—42	„ „
ПФ-133	25—30	1—2	15—20	8—10	25—26	Сольвент, сольвент + уайт-спирит (1 : 1)
	35—40	1—2	15—20	10—12	28—30	То же
ПФ-14	35—40	1,5—2	15—22	12—15	58—75	Уайт-спирит, сольвент, уайт-спирит + ксилол (1 : 1)
	60—70	1,5—2	15—22	16—20	47—50	То же
МЛ-12	25—30	1—2	20—25	10—12	25—30	Сольвент; ксилол
	35—40	1—2	20—25	12—14	35—40	То же
М4-13	20—25	1,5—2	20—25	10—12	20—22	„ „
	30—35	1,5—2	20—25	12—14	25—30	„ „
ФА-737	20—25	2—2,5	20—25	12—14	20—24	Этилцеллозольв + ксилол (4 : 1) растворитель 646 + амилацетат (4 : 1)
НЦ-315М	30—35	1—2	20—25	8—10	—	То же



Лакокрасочные материалы	Вязкость по ВЗ-4 при 20 °С, с	Время облива, мин	Концентрация паров растворителей, мг/л	Время выдержки в первой фазе, мин	Толщина слоя, мкм	Растворители
Лаки:						
битумный № 177	25—30	1—2	20—25	8—10	15—17	Ксилол; сольвент + ксилол (1:1)
НЦ-223	35—40	1—2	20—25	10—12	20—23	То же
	30—35	1—2	20—25	8—10	13—15	Растворитель № 646 + амилацетат (4:1)
	50—55	1—2	20—25	10—12	18—20	То же

рители сильно задерживаются поверхностной «коркой». С увеличением толщины пленки содержание растворителей возрастает. При изменении температурных условий окружающей среды (особенно в процессе сушки при нагревании) давление паров растворителей возрастает и образуются пузыри, которые затем лопаются. Для устранения или снижения этого дефекта следует повысить давление распыления и применять высококипящие растворители.

**Помутнение или белесоватость.** Образование этого дефекта при пневматическом распылении объясняется потерей части хорошего растворителя на туманообразование. При этом остающийся плохой растворитель способствует высаждению полимера. Для устранения дефекта следует применять смесь растворителей, в которой труднолетучий компонент обладает высоким сродством к полимеру.

**Апельсиновая корка (шагрень).** Образуется в результате плохого розлива высоковязких лакокрасочных материалов. Появлению дефекта способствует наличие большого количества легколетучих растворителей и нанесение лакокрасочного материала толстым слоем. Неравномерность испарения растворителей с поверхности пленок и диффузионные процессы в толще пленок приводят к плохому растеканию покрытий. Для устранения дефекта следует вводить высококипящие растворители и снижать давление распыления.

**Нитеобразование.** Этот дефект характерен для ряда лакокрасочных материалов на основе акриловых и виниловых полимеров. При вытекании из головки распылителя лакокрасочный материал вследствие высокой скорости подачи сжатого воздуха вытягивается в нить. При этом, если вязкость материала превышает рабочую, распада струи не наблюдается. Для устранения этого дефекта рекомендуется разводить лакокрасочные материалы плохими растворителями. Так, в растворы полиакрилатов в толуоле можно вводить этиловый спирт.

### Безвоздушное распыление

При нанесении лакокрасочных материалов методом безвоздушного распыления с подогревом, чтобы устранить такие дефекты, как «кипение» покрытий, шагрень, помутнение и т. д. [101, с. 60; 103], температура кипения растворителей при атмосферном давлении должна быть выше температуры подогрева лакокрасочного материала примерно на 50 %.

Растворители подбирают с таким расчетом, чтобы часть растворителя улетучивалась в момент нанесения лакокрасочного материала и дополнительно способствовала распылению, а другая часть, оставаясь в пленке, обеспечивала бы нормальные условия пленкообразования на первой стадии, т. е. хороший розлив. Растворители, способствующие хорошему розливу, должны обладать высоким термодинамическим сродством к полимеру. При этом условии микрорельеф пленки становится более однородным — амплитуда неровностей поверхности уменьшается [104].

Смесь растворителей должна состоять из легколетучего плохого растворителя и труднолетучего хорошего растворителя. Однако необходимо учитывать, что при подогреве лакокрасочных материалов, вследствие высокого содержания низкокипящих растворителей возможно сухое распыление и образование «оспин».

Для разведения алкидных лакокрасочных материалов, наносимых методом безвоздушного распыления с подогревом, применяют смесь ксилола с уайт-спиритом, сольвент; фосфатирующие грунтовки разбавляют смесью этилового и бутилового спиртов (3:1) или растворителем 646; в лакокрасочные



материалы на основе сополимеров винилхлорида вводятся ксилол с 3—5 % бутилацетата или растворитель Р-5 с 7 % сольвента [101, с. 83; 105, с. 330].

Разновидностью безвоздушного метода является аэрозольное распыление лакокрасочных материалов [101, с. 80; 105, с. 35]. В состав жидкой фазы аэрозольных упаковок помимо растворителей входят пропелленты, создающие давление, необходимое для подачи лакокрасочного материала и его распыления. В качестве пропеллентов широко используются хладоны, с которыми хорошо совмещаются алкидные, мочевино- и меламиноалкидные, нитратцеллюлозные и полиакрилатные пленкообразователи. Хорошо совмещающийся с лакокрасочными материалами хладон-11 имеет низкое давление насыщенных паров (90 кПа), более высоким давлением насыщенных паров характеризуется хладон-12 (600 кПа), но он хуже совмещается с лакокрасочными материалами. Поэтому обычно применяется смесь хладонов 11 и 12 в соотношении 1:1, при этом давление паров составляет 350 кПа [101, с. 81]. При давлении паров свыше 400 кПа хладоны плохо совмещаются с лакокрасочными материалами.

### Электростатическое распыление

Способность лакокрасочных материалов к электростатическому распылению зависит от их физико-механических свойств: удельной электрической проводимости, удельного объемного электрического сопротивления, диэлектрической проницаемости, поверхностного натяжения, вязкости. Лакокрасочные материалы, которые можно наносить методом электростатического распыления, должны иметь следующие характеристики [106]:

Вязкость по ВЗ-4, с	15—20
Вязкость, Па·с	2,5—7,0
Поверхностное натяжение, мН/м	23—28
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	$10^4—10^5$
Диэлектрическая проницаемость при 50 Гц	6—10

Свойства лакокрасочных систем во многом определяются свойствами вводимых в их состав растворите-

**ТАБЛИЦА 28. Диэлектрические свойства растворителей, применяемых при нанесении лакокрасочных материалов в электрическом поле при 18—23 °С [106, 107]**

Растворитель	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	Диэлектрическая проницаемость при 50 Гц	Удельная электрическая проводимость, См/м
Уайт-спирит	$5,26 \cdot 10^{10}$	1,6	—
Сольвент	$1,08 \cdot 10^9$	2,15	—
Ксилол	$2,04 \cdot 10^8$	2,10	—
Толуол	$2,46 \cdot 10^9$	2,3	$1,4 \cdot 10^{-12}$
Ацетон	$1,6 \cdot 10^8$	23,2	$5,8 \cdot 10^{-6} (25^\circ \text{C})$
Циклогексанон	$1,24 \cdot 10^5$	18,0	—
Этилацетат	$3,0 \cdot 10^5$	7,0	$3,0 \cdot 10^{-7}$
Бутилацетат	$9,8 \cdot 10^6$	7,0	—
Амилацетат	$5,0 \cdot 10^6$	7,0	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Этилцеллозольв	$1,87 \cdot 10^4$	19,0	$1,8 \cdot 10^{-4} (25^\circ \text{C})$
Этиловый спирт	$8,8 \cdot 10^6$	32,7	$1,35 \cdot 10^{-7} (25^\circ \text{C})$
Изопропиловый спирт	$3,4 \cdot 10^4$	20,0	$0,51 \cdot 10^{-4}$
Бутиловый спирт	$5,7 \cdot 10^5$	23	$9,12 \cdot 10^{-7} (25^\circ \text{C})$
Изобутиловый спирт	$3,2 \cdot 10^4$	22,0	$8 \cdot 10^{-6} (25^\circ \text{C})$
Р-4	$2,49 \cdot 10^5$	7,5	—
Р-5	$1,5 \cdot 10^5$	7,9	—
649	$4,1 \cdot 10^4$	8,9	—
РКБ-1	$4,6 \cdot 10^4$	8,5	—
Р-189	$1,7 \cdot 10^5$	10,7	—
РЭ-1В, РЭ-2В, РЭ-3В, РЭ-4В, РЭ-5В, РЭ-8В, РЭ-10В, РЭ-11В	$10^4—10^5$	6—12	—
РЭ-6В, РЭ-7В	$10^7—10^8$	2—6	—
Р-1101, Р-1101М	$1 \cdot 10^5—5 \cdot 10^7$	—	—
РЛ-176Г	$10^4—10^8$	—	—
РЛ-176М	$10^4—10^7$	—	—
РЛ-251Б	$5 \cdot 10^3—1 \cdot 10^5$	—	—

лей. Электрофизические свойства можно регулировать путем составления смесей из растворителей с различными диэлектрическими характеристиками (табл. 28). В табл. 29 приведены основные технологические параметры лакокрасочных материалов, применяемых при окраске в электростатическом поле.

### Электроосаждение

Обычно этим методом наносят водоразбавляемые лакокрасочные материалы. Процесс заключается в осаждении лакокрасочного материала на поверхность

**ТАБЛИЦА 29. Растворители и технологические параметры лакокрасочных материалов при нанесении в электрическом поле [101, с. 129]**

Лакокрасочные материалы	Рабочая вязкость по ВЗ-4 при 20 °С, с	Толщина слоя, мкм	Растворители
<b>Грунтовки:</b>			
ГФ-020, ГФ-0201С, ГФ-032ГС, ФЛ-03К, ФЛ-03КК, ФЛ-03Ж	15—16	12—15	Сольвент с добавкой ПАВ (СВ-102; 8,8% от сухого остатка)
ЭП-0010	16—20	20—25	Р-40
ХВ-050	20	10—12	РЭ-5В
<b>Эмали:</b>			
МЛ-12	18—22	18—20	РЭ-1В, РЭ-2В, сольвент с добавкой ПАВ (АНП-2, НБ, СВ-102; 1,5% от сухого остатка)
МЛ-152	15—22		РЭ-3В, РЭ-4В
ГФ-1426	15—20	18—22	РЭ-4В
ПФ-115, ПФ-133	15—20	18—22	РЭ-4В, РЭ-3В, сольвент с добавкой ПАВ (СВ-102; 8,8% от сухого остатка)
ПФ-223			
МС-17	18—22	18—20	РЭ-8В
ЭП-255, ЭП-525	16—18	20—25	Р-5, 646
М4-13, М4-240	15—22	20—25	РКБ-1
ХВ-113, ХВ-238	20—30	10—15	РЭ-5В
ХВ-124	15	10—12	РЭ-6В
ХС-119	20	10—12	РЭ-5В
ПЭ-126	15—16	20—25	РЭ-9В
<b>Лаки:</b>			
НЦ-241	25	10—12	РЭ-7В
НЦ-258	20—25	10—12	РЭ-7В
ЭП-51	16—20	18—20	648
битумный лак № 177	15—20	15—16	Сольвент + ацетон (1:1)
<b>Масляные краски</b>	15—18	18—20	РЭ-10В

изделия с помощью постоянного электрического тока. Одним из электродов является изделие, другим — корпус ванны или опущенные в нее металлические пластины.

Растворители выбирают в зависимости от типа пленкообразующих веществ, их не рекомендуется вво-

дить в больших количествах. Оптимальное содержание растворителей в рабочих растворах лакокрасочных материалов обычно составляет 2—5% (масс.). Наиболее эффективными считаются высококипящие растворители, плохо смешивающиеся с водой (высшие спирты С<sub>6</sub>—С<sub>10</sub>, толуол, ксилол, скипидар) [108, с. 154]. Их применяют в смеси с растворителями, имеющими более низкую температуру кипения и хорошо смешивающимися с водой (пропиловый, изопропиловый и бутиловый спирты, этил-, бутил- и изопропилцеллозольв, диацетоновый спирт и др.). Не смешивающиеся с водой растворители входят в состав осадка пленкообразователя, выделившегося на аноде (в случае анодного процесса), и способствуют его коалесценции, уменьшая дефектность пленок (кратерообразование) и повышая их толщину. Растворители, смешивающиеся с водой, повышают стабильность лакокрасочных материалов.

#### Глава 4

### ПРИМЕНЕНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ОБЕЗЖИРИВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ И УДАЛЕНИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

В практике подготовки поверхности под окраску широкое распространение получили методы обезжиривания и удаления старых лакокрасочных покрытий с помощью смывок. Обычно в рецептурах этих составов широко используются различные органические растворители.

#### СОСТАВЫ ДЛЯ ОБЕЗЖИРИВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Процесс обезжиривания с помощью растворителей заключается в растворении и удалении с поверхности изделий различных загрязнений органического происхождения: масляных, жировых и воскообразных веществ, являющихся остатками шлифовальных, полировальных, доводочных паст, консервационных смазок, смывок и т. д.

Для обезжиривания применяют индивидуальные

растворители и их смеси, эмульсии растворителей в воде, стабилизированные поверхностно-активными веществами [109, с. 90], водные моющие растворы щелочного и кислотного типа [110]. Выбор составов для обезжиривания зависит не только от характера удаляемых загрязнений, но и от вида последующей обработки изделий. Так, если после обезжиривания проводится обработка изделий в водных растворах, например, фосфатирование или нанесение водоразбавляемых лакокрасочных материалов, то для обезжиривания рекомендуется применять водные щелочные составы. В остальных случаях для обезжиривания используют органические растворители [111].

Органические растворители, применяемые для обезжиривания, должны обладать высокой растворяющей способностью и химической стабильностью, должны быть легколетучими (быстро испаряться с поверхности изделий), регенерируемыми, экономически доступными и недифицитными, безвредными, безопасными при работе и не оказывать коррозионного воздействия на металлы. По растворяющей способности их можно разделить на следующие группы [54, с. 28]:

1) растворители с низкой растворяющей способностью — нефтяные растворители (бензины, уайт-спирит);

2) растворители со средней растворяющей способностью — ароматические углеводороды, спирты и сложные эфиры;

3) растворители с высокой растворяющей способностью — хлорированные углеводороды.

Достоинством нефтяных растворителей является их доступность, дешевизна и малая токсичность, поэтому они широко используются для холодного обезжиривания крупногабаритных изделий. Обычно обезжиривание таких поверхностей проводят путем протирки ветошью, смоченной в уайт-спирите, бензине, Нефрасе 180/210. Эти растворители хорошо удаляют свежие и отработанные минеральные масла, консистентные минеральные масла, консистентные смазки, консервационные составы. При проведении обезжиривания в ваннах окунанием необходимо учитывать, что растворяющая способность нефтяных растворителей заметно снижается при содержании в обезжиривающем составе более 0,7 % (масс.) масел. Недостатком

нефтяных растворителей является горючесть, поэтому их часто заменяют хлорированными углеводородами.

Из хлорированных углеводородов для обезжиривания применяют три- и тетрахлорэтилен, метиленхлорид, а также фторхлоруглеводороды (хладон 113 и др.) [112]. Достоинством таких растворителей является возможность их регенерации методом перегонки.

Трихлорэтилен широко применяется для обезжиривания поверхности черных металлов. Не допускается обезжиривать этим растворителем изделия из алюминия и его сплавов, так как возможно образование взрывоопасных смесей. Нельзя также обезжиривать детали, смоченные водным раствором и эмульсиями, так как при этом может образоваться нерастворимая клейкая масса. С целью стабилизации в трихлорэтилен добавляют замещенные фенолы, гидразоны, амины (дифениламин, диэтиламин и их смеси) в количестве до 0,1 % (масс.). Эти стабилизаторы можно использовать и для других хлорированных углеводородов, например тетрахлорэтилена.

Для обезжиривания поверхности алюминия и его сплавов применяется тетрахлорэтилен, который более устойчив к разложению, чем трихлорэтилен. Метиленхлорид используется для удаления полировочных паст, очистки оптических стекол и узлов вакуумных насосов. 1,1,1-Трихлорэтан находит применение при всех способах очистки, даже при протирке. В составы на основе трихлорэтана входят также 1,4-диоксан, нитрометан, метилэтилкетон, пропиловый спирт и другие растворители [109, с. 83]. Регенерацию трихлорэтана в ваннах проводят, когда содержание загрязнений достигнет 50 % (масс.).

В последние годы получили применение для обезжиривания фторхлоруглеводороды, основным преимуществом которых является их низкая токсичность. Чаще всего используются хладоны 112 и 113, имеющие сравнительно высокие температуры кипения, для удаления загрязнений с изделий из черных и цветных металлов, а также печатных плат, выполненных на полимерной основе.

Для обезжиривания широко применяются азеотропные смеси растворителей, растворяющая способность которых выше, чем у каждого компонента,

входящего в состав смеси. На основе хладона-112 рекомендуются следующие азеотропные смеси [109, с. 84]:

бинарные смеси с одним из алифатических спиртов (метиловым, бутиловым, изобутиловым или вторбутиловым);

тройные смеси с трихлорэтиленом или трихлорэтаном и метиловым спиртом (метиловый спирт может быть заменен этиловым или изопропиловым).

Печатные схемы обезжиривают смесью хладона-112 с изобутиловым спиртом и нитрометаном. Очистку печатных схем после пайки рекомендуется проводить с помощью смеси хладона-113 и метилового спирта (93:7 по массе) или хладона-113 и метилхлорида (50,5:49,5 по массе). Составы на основе хладона-113 применяются для очистки узлов и блоков радиоэлектронной аппаратуры. Ниже приводится пример состава для очистки печатных плат, % (масс.) (пат. США 3960746):

Хладон-113	93,1—94,5
Метиловый спирт	5—6,3
Нитрометан	0,05—0,6

Широкое применение для обезжиривания нашли эмульсионные составы, которые представляют собой эмульсии растворителей в воде, стабилизированные ПАВ. Достоинством таких составов является негорючесть, более низкая токсичность, чем индивидуальных растворителей, а также более высокая эффективность процесса обезжиривания за счет одновременного растворения и эмульгирования загрязнений.

В качестве растворителей в эмульсионных составах используются углеводороды и хлорированные углеводороды, в качестве эмульгаторов — нафтенаты, алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты, полиоксиэтиленовые ПАВ. ПАВ улучшают смачиваемость обезжириваемых поверхностей, ускоряют переход загрязнений в раствор и препятствуют вторичному загрязнению изделий. С целью совмещения эмульгаторов с растворителями в эмульсионные составы добавляют спирты и гликолевые эфиры. В составы, предназначенные для удаления уплотнительных масел и осмоленных жиров, вводят компоненты щелочного характера (фосфаты щелочных металлов, амины, мыла, силикат натрия).

Типичным эмульсионным составом является следующая композиция, % (масс.) [109, с. 92]:

Трихлорэтилен	20—80
Вода	19—79
ПАВ (оксиэтиленфосфат алкилфенола)	0,5—15
Кислые соли алкениллитарной кислоты	0,5—8

Другой эмульсионный состав на основе трихлорэтилена содержит следующие компоненты, % (масс.) [105, с. 295]:

Алкилбензолсульфонат (ДС-РАС)	1,0
Эмульгатор ОП-10	1,0
Пирофосфат натрия	0,5
Оксамин*	0,5
Трихлорэтилен	20,0
Вода	77

\* Смесь полиэтиленгликолевых производных алифатических аминов.

Эмульсионные составы на основе нефтяных растворителей применяются для очистки изделий из черных металлов, бронзы, латуни, дюралю. Подобные препараты марок АМ-15 применяются как в чистом виде, так и в качестве добавок (5—10 %) к другим эмульсионным составам. С помощью этих составов удаляют мазут, минеральные масла и нагары на их основе. Ниже приведены рецептуры моющих составов АМ-15, % (масс.) [109, с. 177]:

	АМ-15К	АМ-15W <sub>к</sub>	АМ-15W <sub>с</sub>	АМ-15 <sub>з. с.</sub>
Ализаринное масло	22—28	22—28	—	—
Ксилол	70—76	40—46	65—68	—
МСК-15*	—	—	2—5	2—5
Смачиватель ОС-20**	2	2	—	—
Уайт-спирит	—	30	30	—
Фракция высших ароматических углеводородов	—	—	—	95—98

\* Моноэтаноламиновая соль спиртов кашалотового жира.

\*\* Смесь полиэтиленгликолевых эфиров высших предельных спиртов.

В качестве растворителей с улучшенными моющими свойствами взамен уайт-спирита разработаны растворители ВКР [12, с. 73]:

	Уайт-спирит	ВКР 210-240	ВКР 240-300
Пределы кипения при 101,325 кПа, °С	165—200	210—240	240—300
Содержание ароматических углеводородов, % (масс.)	16	10	10
Содержание серы, % (масс.)	0,02	0,01	0,01
Вязкость при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	—	1,54	2,45
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0,795	0,820	0,840

Для отмывки стенок емкостей от нефтяных остатков и удаления легкой ржавчины применяется следующий состав, % (масс.) [109, с. 95]:

Сульфонол НП-1	1,5—2
Сульфонол НП-5	3,0—2,5
Кальцинированная сода	30
Жидкое стекло	15,5
Метилхлорид	50

В процессе приготовления вначале смешивают сульфонолы НП-1 и НП-5, затем добавляют кальцинированную соду и жидкое стекло. С помощью этого состава очищают топливные танки, причем их не надо предварительно пропаривать и удалять из них остатки. Очистку проводят при температуре моющего состава 29—32 °С, после очистки танки ополаскивают водой.

Для обезжиривания алюминия рекомендуется следующий состав, % (масс.) [113]:

Бутиловый спирт	40	Ортофосфорная кислота	10
Изопропиловый спирт	30	Вода	20

Спирты можно заменить бутилцеллозольвом с добавлением 1—2 % (масс.) анионоактивного ПАВ.

Для обезжиривания изделий из полимерных материалов применяются инертные растворители, не вызывающие разрушения полимерной подложки [114, 115]:

Полимер	Растворители и их смеси
Полистирол	Этиловый спирт, изопропиловый спирт; этилцеллозольв + + этиловый спирт (1:1)
Акрилнитрилбутадиенстирольный пластик	Этиловый спирт, изопропиловый спирт, уайт-спирит, бензин

Поликарбонат (дифлон)	Уайт-спирит + ксилол (70 : 30), бензин БР-1 + ацетон (95 : 5)
Органическое стекло марок СТ-1 и ЛСОМ	Этиловый спирт + ацетон (75 : 25), бензин БР-1 + ацетон (80 : 20)

О действии растворителей на другие полимерные материалы см. в [116, с. 580]:

Различают способы холодного и горячего обезжиривания. Холодное обезжиривание проводят при комнатной температуре путем протирки ветошью, окунания или струйным методом. Этот способ малоэффективен, однако используется довольно широко. Современным способом является горячее обезжиривание в парах растворителей. Для этого используют хлорированные углеводороды, которые нагревают до температуры кипения в специальных ваннах.

Прогрессивным является использование для обезжиривания ультразвуковых установок [61, с. 182]. Процесс обезжиривания в этом случае сокращается, появляется возможность уменьшения содержания активных растворителей в составах.

### СМЫВКИ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

В производственной практике при подготовке изделий под окраску для удаления старых лакокрасочных покрытий применяются различные смывающие составы. Преимущество смывок перед механическими способами очистки заключается в меньшей трудоемкости и возможности механизации процесса очистки, а также в возможности очистки мелких изделий и изделий сложной конфигурации.

Различают смывки на основе кислот, щелочей, солей, органических растворителей, используются и водоземлюльсионные смывки [117—119]. Особенно широкое применение получили смывки на основе органических растворителей. Смывки имеют довольно сложную рецептуру и обычно состоят из активных растворителей, загустителей, замедлителей испарения, разрыхлителей, эмульгаторов и ингибиторов коррозии. Водоземлюльсионные смывки содержат активные раство-

рители и другие компоненты, диспергированные в воде [120]. Их преимущество перед другими смывками заключается в практической негорючести.

Процесс удаления лакокрасочных покрытий под действием органических растворителей можно рассматривать следующим образом: растворители в результате диффузионных процессов проникают в покрытие, при этом на скорость диффузии оказывают влияние многочисленные факторы, связанные со свойствами растворителей, пленкообразователей и их термодинамическим сродством. В результате проникновения растворителей к поверхности металла и замещения молекул полимера адсорбированного на подложке молекулами растворителя происходит нарушение адгезионной связи и отслаивание покрытий. Для лакокрасочных покрытий на основе термопластичных полимеров этот процесс заканчивается растворением пленки; покрытия на основе терморезистивных полимеров набухают и отслаиваются от подложки. Адгезионная прочность покрытий зависит от типа подложки и степени подготовки поверхности.

Ниже приведены значения коэффициентов диффузии растворителей по отношению к эпоксидным пленкам на основе смолы ЭД-20 и полиэтиленполиамина, отвержденных при температуре 200°C в течение 2 ч:

	$D_s, \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{эф}, \text{ м}^2/\text{с}$
Ацетон	$1,42 \cdot 10^{-14}$	$2,65 \cdot 10^{-14}$
Метилэтилкетон	$1,86 \cdot 10^{-14}$	$12 \cdot 10^{-14}$
Этилацетат	$2,35 \cdot 10^{-14}$	$1,05 \cdot 10^{-14}$
Бутилацетат	$0,52 \cdot 10^{-14}$	$0,08 \cdot 10^{-14}$
Метиловый спирт	$0,88 \cdot 10^{-12}$	$0,4 \cdot 10^{-12}$
Этиловый спирт	$0,85 \cdot 10^{-14}$	$6,27 \cdot 10^{-14}$
Бутиловый спирт	$0,4 \cdot 10^{-14}$	$0,2 \cdot 10^{-14}$
Метиленхлорид	$4,86 \cdot 10^{-12}$	$8,91 \cdot 10^{-12}$
Хлороформ	$0,7 \cdot 10^{-12}$	$0,97 \cdot 10^{-12}$
Четыреххлористый углерод	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$2,88 \cdot 10^{-12}$
1,2-Дихлорэтан	$1,25 \cdot 10^{-12}$	$0,9 \cdot 10^{-12}$
Трихлорэтилен	$0,5 \cdot 10^{-12}$	$0,9 \cdot 10^{-12}$
Тетрахлорэтилен	$0,08 \cdot 10^{-12}$	$0,19 \cdot 10^{-12}$

Коэффициенты диффузии растворителей рассчитывались по формулам на основании данных процессов

сорбции и адгезионной прочности покрытий [121]:

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{D_s t}{l}$$

$$\frac{A_t}{A_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{D_{эф} t}}{l}$$

где  $Q_t$  и  $Q_\infty$  — количество растворителя в образце толщиной  $l$  в момент времени  $t$  и в состоянии равновесия;  $A_t$  и  $A_\infty$  — адгезионная прочность в момент времени  $t$  и в состоянии равновесия;  $D_s$  — коэффициент диффузии растворителя;  $D_{эф}$  — эффективный коэффициент диффузии.

Наиболее высокими коэффициентами диффузии обладают хлорированные углеводороды и метиловый спирт. Высокая диффузионная способность метилового спирта по сравнению с другими спиртами объясняется малыми размерами его молекул ( $V_{\text{мол}} = 40,7 \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{моль}$ ).

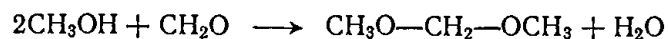
Для оценки эффективности действия растворителей при разработке рецептур смывок можно с некоторым приближением использовать концепцию параметров растворимости [119]. В этом случае, предварительно задаваясь значениями параметров растворимости пленкообразователей или растворителей, можно рассчитать состав активной части смывок. Предположим, поставлена задача подобрать малотоксичную смесь растворителей, растворяющая способность которой приближалась бы к растворяющей способности метилхлорида. Для этого параметр растворимости смеси должен соответствовать параметру растворимости метилхлорида (см. табл. 17), а параметры растворимости выбранных растворителей должны отвечать следующему условию (в случае бинарной смеси):

$$\delta_1 > \delta_{\text{СН}_2\text{Сl}_2} \quad \text{и} \quad \delta_2 < \delta_{\text{СН}_2\text{Сl}_2}$$

Довольно сложно подобрать смесь растворителей, одновременно характеризующуюся высокой эффективностью и малой токсичностью. В качестве активных растворителей наиболее широко применяются хлорированные углеводороды, в основном метилхлорид. Достоинство этого растворителя заключается в его малой токсичности и высокой проникающей способности (в результате малого молярного

объема). Метиленхлорид является хорошим флегматизатором и при добавлении к горючим растворителям снижает пожароопасность смеси.

Хлорированные углеводороды применяются в смывках в смеси с другими растворителями: спиртами, кетонами, сложными эфирами. К наиболее эффективным «соразтворителям» метиленхлорида относятся метиловый спирт и метилформиат, также отличающиеся высокой проникающей способностью [120]. Можно использовать в качестве соразтворителя метилаль (диметоксиметан)  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ , который представляет собой легко воспламеняющуюся жидкость с температурой кипения  $42,3^\circ\text{C}$  и плотностью  $0,864 \text{ г/см}^3$ . Метилаль получают конденсацией метилового спирта с формальдегидом



или путем выделения легкокипящей фракции нерастворимых в воде побочных продуктов при производстве 4,4-диметил-1,3-диоксана. Смывка, в составе которой имеется метилаль, по эффективности не уступает смывкам, содержащим метиловый спирт [122].

Для замедления испарения активных растворителей в состав смывок вводят специальные добавки — всплывающие воскообразные вещества (парафин, различные воска, например, пчелиный воск, смесь озокерита с парафином) и жидкости (глицерин, стеариновую кислоту, пропиленгликоль). Пригодность различных восков для применения в смывках оценивают по их растворимости в активных растворителях:

Воски	Экстракция в метиленхлориде, % (масс.)	Экстракция в хлороформе, % (масс.)
Парафин	99,0	99,5
Пчелиный воск	98,0	99,5
Полиэтиленовый воск ОС-20	55,5	—
Церезин	31,4	—
Полиэтиленовый воск с вязкостью		
0,2 Па·с	8,2	29,9
0,6 Па·с	9,4	26,4
0,7—0,9 Па·с	3,6	4,8

Наиболее эффективны воскообразные добавки, хорошо растворимые в активных растворителях. Воско-

образные добавки рекомендуется вводить в количестве  $0,5—3\%$  от массы смывок. При небольших добавках [до  $1,0\%$  (масс.)] парафин существенно снижает скорость испарения растворителя. С повышением концентрации парафина в смывке его растворимость падает и образуется дисперсная фаза, из которой растворитель испаряется легче. Подобный эффект характерен и для глицерина. При введении в больших количествах пропиленгликоля и стеариновой кислоты существенно замедляется испарение активных растворителей из смывок, благодаря хорошей совместимости этих веществ с растворителями. Недостатком воскообразных добавок является возможное загрязнение поверхности изделий, которое в дальнейшем отрицательно сказывается на адгезии покрытий. Чтобы обезжирить поверхность от остатков парафина, ее протирают толуолом, бутилацетатом или уайт-спиритом [119].

В качестве загустителей в смывках чаще всего применяются эфиры целлюлозы, которые одновременно являются хорошими адгезивами. Однако высокая горючесть ограничивает их использование.

Представляет интерес введение в смывки тиксотропных добавок, таких, как тиксотрол ST, органофильный бентонит, аэросил. Изучение реологических свойств смывок показало, что наиболее эффективным является тиксотрол ST, добавляемый в количестве  $6,65\%$  (масс.).

Для облегчения диффузии растворителей в покрытия рекомендуется вводить в смывки неорганические и органические кислоты, которые оказывают влияние как на взаимодействие растворителя с полимером, так и на скорость диффузионных процессов. В последнем случае это влияние зависит от размеров молекул кислот. Необходимо учитывать, что кислоты могут оказывать разрушающее действие на металлические поверхности, поэтому не рекомендуется применять легкодиссоциирующие кислоты (с высокими значениями констант диссоциации) [50].

В состав многих смывок входят ПАВ, которые, с одной стороны, обеспечивают стабильность системы, а, с другой стороны, облегчают удаление остатков смывки с обрабатываемых поверхностей с помощью воды. Эмульгаторы — обычно мыла жирных кислот —

добавляют в количестве 2—5 % (масс.) от содержания воскообразных веществ. Для предотвращения коррозии металла рекомендуется вводить 0,5—3,0 (масс.) ингибиторов от состава смывок.

Выпускаемые отечественной промышленностью смывки перечислены в табл. 30, освоено также производство «Автосмывки старой краски» [123], СМ-1 (ТУ 201 РСФСР 1—72) [124].

С помощью смывок можно удалить лакокрасочные покрытия на основе большинства пленкообразователей. Так, эпоксидные покрытия удаляются составами, содержащими метиленхлорид, смесь метиленхлорида с ацетоном, смесь этилендиамина и диметилформамида, смесь тетрагидрофурана и диоксана с добавкой 10—90 % хлорированных углеводородов, смесь метиленхлорида или дихлорэтана с плавиковой кислотой. Для удаления эпоксидных покрытий с изделий методом окунания предлагается эффективная смывка на основе 10—15 %-ного водного раствора фенола, нагретого до 70—80 °С. Эпоксидные покрытия горячей сушки смываются с помощью композиции «Продуктоль» [119], представляющей собой смесь метиленхлорида, фенола и щелочей. С поверхности стали, алюминия и магния старая краска удаляется с помощью такого состава в течение 11—14 ч. Описана смывка для снятия эпоксидных покрытий, состоящая из метиленхлорида, муравьиной кислоты и фенола [118]. Продолжительность удаления такой смывкой покрытия толщиной 60 мкм составляет 1 ч. В состав смывки для быстрого удаления эпоксидного покрытия вводят четыреххлористый углерод, метиленхлорид, ацетон, хлороформ, фенол, загустители и эмульгаторы.

Покрытия на основе лака этиноль рекомендуется удалять составом из смеси полиэтиленполиамиона и органических растворителей [109, с. 189]. Полиуретановые покрытия удаляются смывками, содержащими хлорированные углеводороды в смеси с плавиковой кислотой. Алкидные, масляные и виниловые покрытия удаляются практически всеми смывками, содержащими органические растворители, поэтому смывки, применяемые для удаления эпоксидных и полиуретановых покрытий, можно использовать и для снятия этих покрытий. Для удаления грунтов на основе поливинилбутираля, в том числе фосфатирующих, рекомен-

ТАБЛИЦА 30. Состав и характеристика смывок [119]

Смывка, ТУ	Состав смывки		Пленкообразователи удаляемых лакокрасочных покрытий
	компоненты	содержание, % (масс.)	
СД (СП) ТУ 6-10-1088—76	Диоксолан-1,3 Бензол Этиловый спирт Ацетон	50 30 10 10	Масляные, фенолоформальдегидно-масляные, виниловые
АФТ-1 ТУ 6-10-1202—76	Диоксолан Толуол Ацетон Коллоксилин Парафин	47,5 28,0 19,0 5,0 0,5	Масляные, виниловые, фенолоформальдегидно-масляные, поливинилбутиральные
СП-6 ТУ 6-10-1526—79	Метиленхлорид Смола ПСХ-С Диоксолан-1,3 Ксилол Уксусная кислота Парафин	70,56 11,24 9,21 5,62 2,25 1,12	Масляные, алкидные, винилхлоридные, полиакрилатные, меламиноформальдегидные, эпоксидные
СП-7 ТУ 6-10-923—76	Метиленхлорид Этиловый спирт Аммиак (25 %-ый раствор) Метилцеллюлоза Диэтиленгликоль ОП-7 Жирные кислоты льняного масла Парафин	75,8 8,4 6,2 4,0 2,5 1,5 1,0 0,6	То же
СПС-1 ТУ 6-10-1464—74	Метиленхлорид Тиксотропная паста Этиловый спирт ОП-7, ОП-10 Парафин Жидкое мыло	69,6 13,2 7,7 5,0 3,7 0,8	Эпоксидные, эпоксидно-двинил-ацетиленовые, полнуретановые, виниловые, алкидные, масляные
АС-1 ТУ 6-10-1865—82	Метиленхлорид Этиловый спирт Уксусная кислота ОП-7 Ингибитор коррозии	85,5 9,5 0,9 1,7 2,4	То же



ТАБЛИЦА 31. Коррозионная активность растворителей по отношению к углеродистым сталям

Растворители	Нормируемые показатели, влияющие на коррозию			Температура, °С	Скорость коррозии, мм/год
	Массовая доля воды, %, не более	Кислотность в пересчете на $\text{CH}_3\text{COOH}$ , % не более	рН водной вытяжки		
Бензин	—	0,6 *	—	~ 20 — $T_{\text{кип}}$	0,1
Керосин	—	4,5 *	—	20	0,1—1,0
Скипидар	—	0,5—1 *	—	20	0,027
Бензол	—	—	—	20	< 0,1
Толуол	—	—	7	20	0,05—0,1
Ксилол	—	—	—	20	0,000
Изонропилбензол	—	—	—	125—250	0,18—0,3
Ацетон	0,5—1,5	0,002—0,003	—	20 — $T_{\text{кип}}$	0,1—3,0
Метилэтилкетон	1,0	0,01	—	20	0,00
Циклогексанон	0,1	—	—	$T_{\text{кип}}$	0,03
Диэтиловый эфир	0,8	0,00025	—	20 — $T_{\text{кип}}$	0,1—3,0
1,4-Дioxсан	—	0,004—0,01	—	20—100	0,1—1,0
Этилацетат	—	0,008—0,01	—	20	< 0,1
Бутилацетат	—	—	—	20 — $T_{\text{кип}}$	< 0,1
Амилацетат	—	0,008	—	20 — $T_{\text{кип}}$	0,1—10
Метиловый спирт	0,05—0,1	0,002—0,003	—	20 — $T_{\text{кип}}$	< 0,1—3,0
Этиловый спирт	—	15—20 мг/л	—	20	от < 0,001—0,17
Бутиловый спирт	0,15—0,5	0,005—0,01	—	70—80	от < 0,001—0,39
Амиловый спирт	—	—	—	20 — $T_{\text{кип}}$	< 0,1
Бензиловый спирт	—	—	—	20	< 0,1
Этиленгликоль	—	—	—	20—150	0,1—1,0
Метилформиол	0,02—0,05	0,001—0,005 **	—	25—40	0,766
Хлороформ	0,035—0,05	0,002 **	—	—40 до +30	< 0,001
Цетрехлористый угле- род	0,004—0,006	—	—	20—25	0,001/0,019 3*
Дихлорэтан	0,01—0,12	0,0002—0,04 **	—	30	0,025
Трихлорэтилен	0,02	—	7—11	70	3,06
Трихлорэтан	0,01	—	9—11	20	0,02
Хлорбензол	0,03—0,05	—	6,7—7,5	20	0,02
Хладон-11	—	—	—	20—30	1,3
Хладон-113	—	—	—	15—40	0,61
Диметилформамид	—	0,05—0,1	—	15—20	0,002
Фурфурол	—	—	—	20	0,056
Тетрагидрофуран	—	—	—	20	0,05
				$T_{\text{кип}}$	0,27
				20	0,45
					< 0,0001

\* Скорость коррозии определена в растворе с добавкой 0,0084% воды (в числителе) и 1% воды (в знаменателе).

\*\* Кислотность в пересчете на HCl.

3\* Кислотное число в мг КОН на 100 мг растворителя.

дуются смывки, содержащие метилэтилкетон, метил-изобутилкетон, диметилформамид и тетрагидрофуран.

Смывки, не содержащие агрессивных кислот и щелочей, не вызывают коррозионного разрушения металла, и их можно применять для снятия покрытий со стальных, алюминиевых, магниевых поверхностей, а также с фасадов зданий [124]. Для удаления красок с поверхности алюминия и его сплавов рекомендуется ингибированный состав, содержащий метилсиликат натрия, додецилбензолсульфат, резинат и станнат натрия, производные 1,3-диоксана (УНИСТы) [121].

Пожароопасность смывок определяется их составом. Нередко ценные свойства смывок, содержащих хлорированные углеводороды, снижаются в результате введения горючих добавок, например производных целлюлозы. Практически негорючими являются смывки СПС-1, АС-1, «Автосмывка старой краски», а также вододисперсионные смывки СЭУ-1 и СЭУ-2 [118, 123].

## **ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ**

При разработке составов для обезжиривания лакокрасочных материалов и смывок необходимо знать коррозионную активность применяемых растворителей при их воздействии на металлы.

Коррозионная активность растворителей определяется наличием в них иафтенных кислот, активных серусодержащих соединений (меркаптанов, сероводорода), водорастворимых кислот и щелочей [12, с. 103].

Причиной коррозионного воздействия ряда растворителей (например, диметилформамида, хлорированных углеводородов) является наличие в них влаги. Так, присутствие в диметилформамиде воды приводит к гидролизу растворителя с образованием коррозионноактивной муравьиной кислоты [125, т. 5, с. 232]. Содержащий воду трихлорэтилен при нагревании и под воздействием кислорода воздуха разлагается с образованием хлорангидрида дихлоруксусной кислоты или фосгена и хлороводорода [125, п. 7, с. 109]. Для предотвращения разложения в трихлорэтилен добавляют триэтанолламин из расчета 30—150 г

на 1 т растворителя. Алюминий, железо, медь, цинк играют роль катализаторов разложения трихлорэтилена в присутствии влаги. Сухой трихлорэтилен не вызывает коррозии металлов и сплавов даже при кипении.

Соли железа и других металлов являются катализаторами гидролиза четыреххлористого углерода.

Чистые и сухие хладоны при обычных условиях не проявляют коррозионной активности, однако в присутствии влаги при длительном хранении могут вызывать коррозию металла [125, т. 1, с. 255].

Скорость коррозии может возрастать при загрязнении растворителей катализаторами. Например, при попадании в хлороформ примесей пятиоксида сурьмы и хлора коррозионный процесс ускоряется в 7—8 раз [125, т. 1, с. 256].

О действии растворителей на углеродистые стали можно судить по данным, приведенным в табл. 31.

## **Глава 5**

### **ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ**

Несмотря на то, что растворители в лакокрасочных материалах являются «временными» компонентами, назначение которых — обеспечивать малярные свойства композиций, существует определенная связь между природой используемого растворителя и свойствами окончательно сформированного покрытия. Растворители могут влиять на эксплуатационные свойства: а) непосредственно, так как в покрытии содержатся остаточные растворители, и б) косвенно, в результате образования структуры, обусловленной взаимодействием пленкообразователя с растворителем.

#### **УДЕРЖИВАНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ЛАКОКРАСОЧНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ**

Покрытия на основе растворов пленкообразователей после формирования содержат значительное количество растворителя, который удерживается в пленке

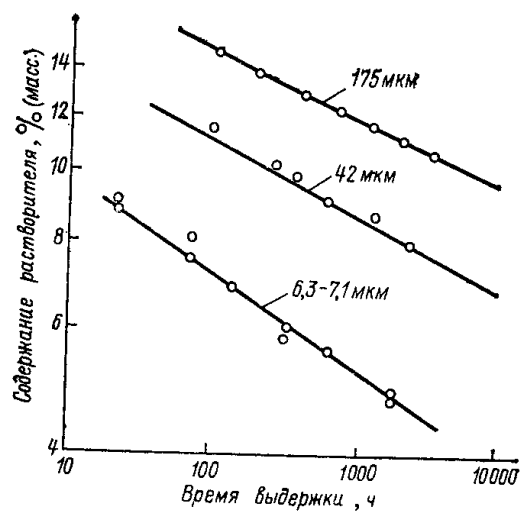


Рис. 30. Кинетика удаления метилбутилкетона из пленок сополимера винилхлорида с винилацетатом различной толщины.

длительное время. Остаточные растворители оказывают существенное влияние на эксплуатационные свойства покрытий. Удаление остаточных растворителей при эксплуатации обуславливает нестабильность свойств покрытий во времени, а главное, выделение растворителей в окружающую среду ограничивает применение покрытий с точки зрения их санитарно-химических свойств.

В процессе пленкообразования на первой стадии испарение растворителя происходит из жидкой пленки лакокрасочного материала, а на второй растворитель удаляется уже из практически сформированного покрытия; растворители, содержащиеся в пленке к этому моменту, можно считать остаточными. На второй стадии пленкообразования удаление растворителя из формируемого покрытия определяется диффузией, которая подчиняется законам Фика. Первый закон Фика справедлив при условии постоянства градиента концентрации и стационарности потока:

$$Q = -D \frac{dC}{dx} S \tau$$

где  $Q$  — количество продиффундировавшего вещества за время  $\tau$  через поперечное сечение  $S$ ;  $D$  — коэффициент диффузии;  $\frac{\partial C}{\partial x}$  — градиент концентрации;  $C$  — концентрация;  $x$  — толщина пленки.

При формировании покрытия градиент концентрации изменяется во времени, в этом случае процесс

диффузии подчиняется второму закону Фика:

$$\frac{dC}{dx} = -D \frac{d^2C}{dx^2}$$

Диффузия в полимерах определяется наличием свободного объема, связанного с существованием молекулярных неплотностей. Согласно теории Я. Френкеля, в твердых телах в результате теплового движения происходит образование «дырок», т. е. разрывов непрерывности в молекулярной упаковке. Поэтому в полимерах, основными подвижными элементами которых являются сегменты, скорость проникновения диффундирующего растворителя будет зависеть от подвижности сегментов, которая определяется температурой стеклования полимера [126, с. 14].

В соответствии с первым законом Фика концентрация растворителя в формируемой пленке должна изменяться во времени по экспоненциальному закону и в логарифмических координатах эта зависимость выражается прямой линией (рис. 30 и 31) [127]. Изменение концентрации растворителя в пленке в зависимости от времени и толщины пленки можно выразить уравнением [127]:

$$\lg c = -\lg \frac{\tau}{x} n + K$$

где  $n$  характеризует данную систему полимер — растворитель и изменяется в пределах от 1,7 до 2,5;  $K$  зависит от исходного количества растворителя.

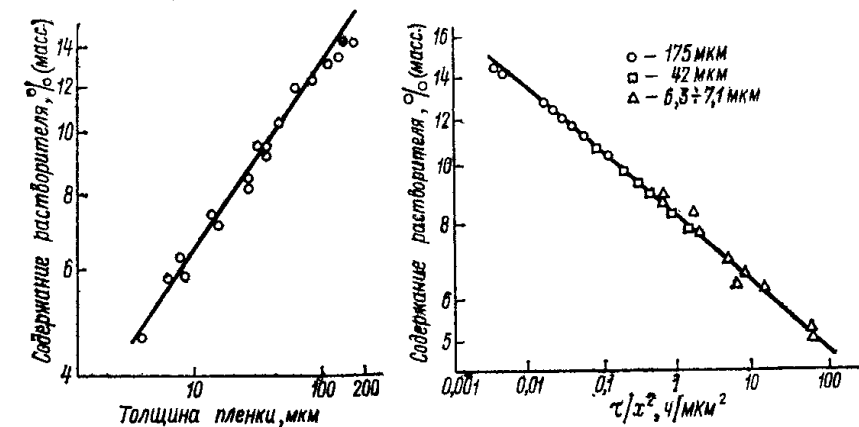


Рис. 31. Зависимость удерживания остаточного метилбутилкетона пленками сополимера винилхлорида с винилацетатом от их толщины.

Рис. 32. Зависимость содержания метилбутилкетона в пленках сополимера винилхлорида с винилацетатом от  $\tau/x^2$  при различной толщине пленок.

Линейная зависимость содержания растворителя в логарифмических координатах соблюдается, если в качестве независимой переменной взять величину  $\tau/x^2$  (рис. 32), причем толщина пленки в этом случае не оказывает влияния.

На удерживание остаточных растворителей оказывают влияние различные факторы, которые условно можно разделить на три группы:

- 1) условия эксплуатации покрытия;
- 2) природа основных компонентов — полимера и растворителя;
- 3) рецептурные факторы — соотношение компонентов и наличие добавок.

Удаление растворителей из пленки определяется температурой сушки и эксплуатации покрытия, так как коэффициент диффузии  $D$  зависит от температуры:

$$D = D_0 e^{E_d/RT}$$

где  $E_d$  — энергия активации диффузии;  $D_0$  — константа, связанная с диффузионными свойствами полимеров.

Если на первой стадии пленкообразования существенную роль играет давление паров растворителя, то на второй стадии концентрация растворителя в поверхностном слое пленки мала и применение пониженного давления (вакуума) для удаления остаточных растворителей в этом случае малоэффективно.

То же можно сказать о скорости движения воздуха. Высокая скорость движения воздуха над поверхностью пленки на первой стадии пленкообразования приводит к чрезмерно быстрому образованию градиента концентрации и, следовательно, к появлению поверхностной корки, которая задерживает к началу второй стадии значительно большее количество растворителя, чем в случае протекания первой стадии в более мягком режиме.

При уменьшении концентрации растворителя в поверхностном слое до значения, при котором полимер переходит в стеклообразное состояние, коэффициент диффузии уменьшается скачкообразно.

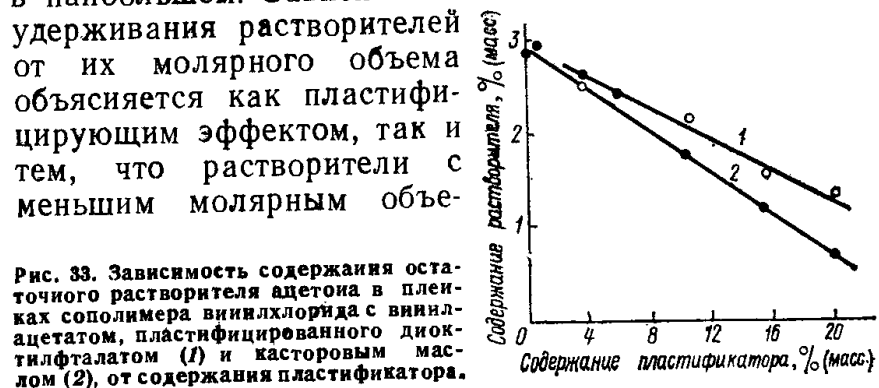
Введение пластификаторов увеличивает подвижность макромолекул и облегчает диффузию остаточных растворителей из пленки (рис. 33).

ТАБЛИЦА 32. Влияние остаточных растворителей на температуру стеклования сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом ( $T_c = 50^\circ\text{C}$ )

Растворитель	Содержание остаточного растворителя, % (масс.)	Молярный объем растворителя $V_{\text{мол}} \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> /моль	Пластифицирующий эффект * $\Delta T_c / \Phi_{\text{пл}}$	Температура стеклования $T_c$ °C
Ацетон	4,5	73,9	300	28,7
Толуол	6,8	106,4	293	22,1
Бутилацетат	7,6	132,0	259	22,1
Нитропропан	7,6	89,0	303	21,4
Амилацетат	7,8	148,8	245	23,7

\*  $\Phi_{\text{пл}}$  — объемная доля пластификатора.

Необходимо отметить, что сами остаточные растворители оказывают на полимер пластифицирующее действие, причем пластифицирующий эффект — отношение понижения температуры стеклования к объемной доле растворителя — тем больше, чем меньше молярный объем растворителя [128]. Поскольку растворители характеризуются малыми молярными объемами, они являются активными пластификаторами (табл. 32). Из табл. 32 видно, что существует зависимость между содержанием остаточных растворителей и их молярным объемом. Ацетон, из приведенных растворителей имеющий минимальный молярный объем, задерживается в пленке в наименьшем количестве, а амилацетат из-за большого молярного объема — в наибольшем. Зависимость удерживания растворителей от их молярного объема объясняется как пластифицирующим эффектом, так и тем, что растворители с меньшим молярным объе-



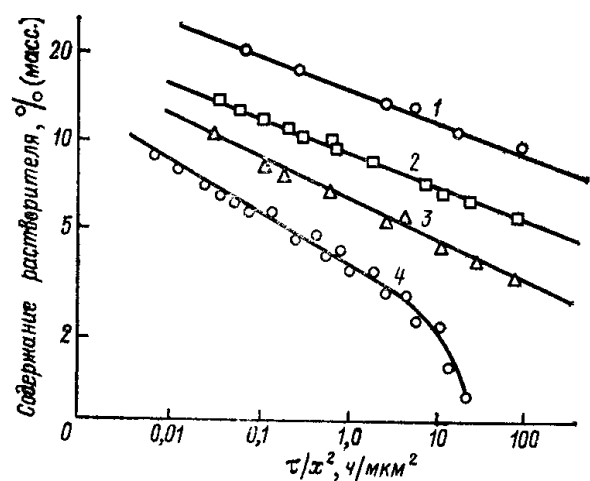


Рис. 34. Влияние летучести растворителей на их удерживание в пленках сополимера винилхлорида с винилацетатом:  
 1 — циклогексанон  $W_{\text{отн}} = 0,25$ ; 2 — изобутилацетат  $W_{\text{отн}} = 1,7$ ; 3 — бутилацетат  $W_{\text{отн}} = 1,0$ ; 4 — этилацетат  $W_{\text{отн}} = 4,8$ .

мом легче диффундируют в полимере. Отклонение от этого правила может быть вызвано взаимодействием растворителя с полимером. Так, содержания остаточных бутилацетата и нитропропана равны, в то время как нитропропан, имеющий меньший молярный объем, должен задерживаться меньше, чем бутилацетат. Это вызвано большим взаимодействием нитропропана с сополимером.

На удерживание растворителей в пленках безусловно влияет летучесть растворителей (рис. 34). Как видно из рис. 34, циклогексанон, обладающий наименьшей летучестью среди приведенных растворителей, задерживается в пленке в наибольшем количестве, а этилацетат — в наименьшем. При сравнении данных для изобутилацетата и бутилацетата можно заметить отклонение от закономерности, вызванное тем, что изомеры с разветвленным строением вследствие стерических факторов имеют меньший коэффициент диффузии, чем растворители нормального строения.

Добавка к полимерам олигомеров в качестве модификаторов может в зависимости от природы олигомера по-разному сказываться на удерживании остаточных растворителей. В общем случае олигомеры действуют как пластификаторы и снижают содержа-

ние остаточных растворителей. Однако, если эти олигомеры сами сильно задерживают растворители, то не следует ожидать снижения содержания остаточных растворителей в композиции. Примером могут служить эпоксидные смолы. На рис. 35 показано, что, несмотря на пластифицирующее действие эпоксидной смолы Э-41 (повышается относительное удлинение пленок), содержание остаточного растворителя при добавке смолы Э-41 к сополимеру винилхлорида с винилацетатом увеличивается.

Интересно выяснить, приводит ли разбавление исходного лакокрасочного материала, т. е. увеличение в нем содержания растворителя, к повышению содержания остаточного растворителя в покрытии.

В системе пленкообразователь — один растворитель разбавление исходного лакокрасочного материала не сказывается на содержании остаточного растворителя. Если применять для разбавления смесевый растворитель, состоящий из компонентов с разной летучестью, то состав смеси с различным исходным содержанием полимера в процессе пленкообразования будет изменяться по-разному (см. рис. 26), и к началу второй стадии в пленке будет различный состав растворителей: более разбавленные системы будут содержать большее количество компонента с низкой летучестью, что соответственно приведет

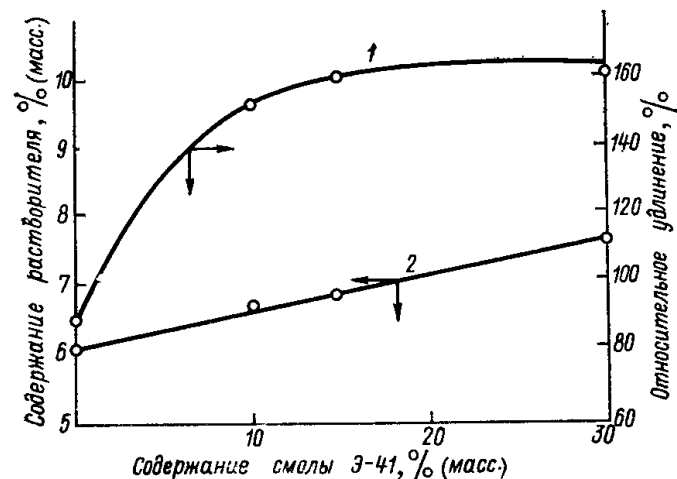


Рис. 35. Зависимость относительного удлинения (1) и содержания остаточного растворителя — ацетона (2) в пленке сополимера винилхлорида с винилацетатом от содержания эпоксидной смолы Э-41.

к повышению содержания остаточных растворителей. Чтобы избежать этого, разбавление следует проводить наиболее летучим компонентом смесового растворителя.

На удаление растворителей из покрытий оказывают влияние пигменты и наполнители — их свойства и объемная концентрация (ОКП). Так, чешуйчатые пигменты и наполнители, в частности алюминиевая пудра, а также мелкодисперсные пигменты увеличивают удерживание растворителей. С повышением ОКП диффузия растворителей затормаживается за счет барьерного действия частиц пигментов. При достижении критического значения ОКП (КОКП) нарушается континуум связующего, возрастает дефектность структуры, и скорость испарения вновь увеличивается.

Возможно взаимодействие пигментов с растворителями [74]. В зависимости от характера поверхности пигмента или наполнителя и ее развитости они могут избирательно взаимодействовать либо с полярными, либо с неполярными компонентами смесового растворителя. Так, каолин связывает полярные компоненты, что может привести к повышению их содержания в покрытии.

Добавка сиккативов — нафтенатов кобальта, марганца, цинка, меди — сильно снижает скорость испарения растворителей, что объясняется образованием поверхностной пленки этих веществ, замедляющей испарение растворителя [74]. Подобным же образом действует парафин, который используется специально для замедления испарения растворителей в смывках.

Содержание остаточных растворителей определяют гравиметрическим, радиохимическим методом, ИК-спектроскопией, газожидкостной хроматографией, а также косвенными методами, например, по изменению физико-механических свойств покрытий [74, 129].

Наибольшей чувствительностью обладает газохроматический метод, однако он требует обязательного удаления покрытия с поверхности с последующим растворением или экстрагированием. Используя метод НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) при определении содержания остаточных растворителей ИК-спектроскопией, покрытия можно не удалять, но размеры образцов зависят от параметров прибора.

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Поскольку пластифицирующее действие остаточных растворителей снижается по мере их удаления из покрытия, при выдержке покрытия растет его прочность и падает эластичность (рис. 36). При этом основное изменение свойств наблюдается в первый месяц, дальнейшая выдержка мало влияет на прочность покрытия. Это подтверждается и данными по кинетике удаления остаточного растворителя из пленки (рис. 37). Из рис. 37 следует, что через 2 мес удаление растворителя практически прекращается. Однако это не совсем так.

Изменение содержания остаточного растворителя подчиняется экспоненциальному закону и в логарифмических координатах выражается прямой линией. Если на рис. 30 экстраполировать прямую, отвечающую толщине пленки 42 мкм, до 100 000 ч (около 11 лет), то можно видеть, что содержание остаточного растворителя будет около 6%. Поскольку такие отрезки времени соизмеримы со сроком эксплуатации покрытий, то можно считать, что в непластифицированных пленках жесткоцепных полимеров содержание остаточного растворителя через определенное время практически достигает равновесного значения.

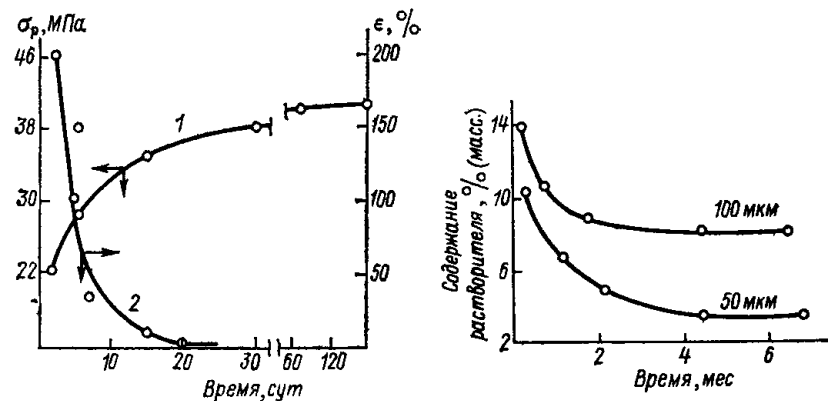


Рис. 36. Влияние продолжительности выдержки пленок сополимера винилхлорида с винилацетатом на их прочность при разрыве (1) и относительное удлинение (2).

Рис. 37. Изменение содержания остаточного бутилацетата в пленках различной толщины сополимера винилхлорида с винилацетатом во времени.

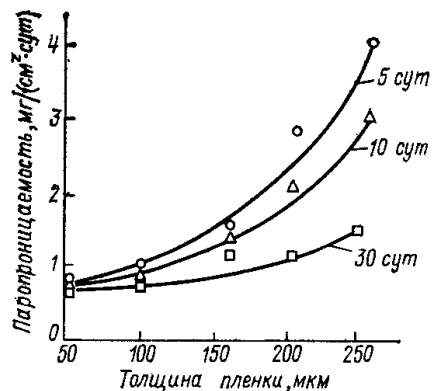


Рис. 38. Влияние толщины пленки и продолжительности выдержки на паропроницаемость покрытия на основе сополимера винилхлорида с винил-ацетатом.

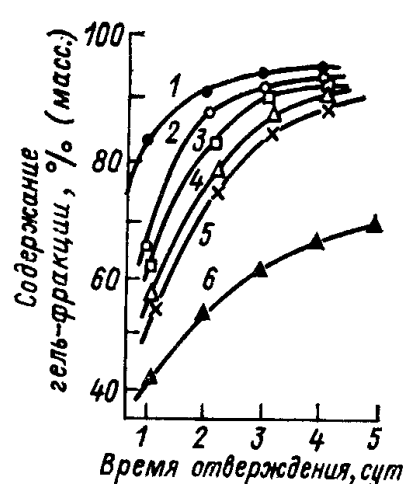


Рис. 39. Влияние природы растворителя на отверждение эпоксидной смолы Э-40:

1 — диметилкарбитол; 2 — этилцеллозоль; 3 — диэтиленгликоль; 4 — бутилацетат; 5 — бутанол; 6 — ацетон.

Уменьшить содержание остаточных растворителей можно, только повысив температуру. Причем температура сушки должна превышать температуру стеклования полимера.

Влияние остаточных растворителей на паропроницаемость пленки приводит к, казалось бы, парадоксальному явлению — увеличению проницаемости с ростом толщины пленки (рис. 38). В действительности повышение толщины пленок компенсируется усилением диффузии в результате роста содержания остаточных растворителей.

Особенно опасно повышенное содержание гидрофильных остаточных растворителей в противокоррозионных покрытиях. Повышенное содержание водорастворимых спиртов и особенно малолетучего этилцеллозольва в эпоксидно-полиамидных пленках приводит к росту водопоглощения и, следовательно, ухудшению водостойкости покрытий [130].

Растворители могут оказывать влияние на свойства пленок за счет изменения скорости и глубины образования пространственной сетки. Так, при отверждении смолы Э-40 м-фенилендиамином лучшие результаты были получены при использовании следующих растворителей: диметилового эфира диэтиленгликоля

(диметилкарбитола), этилцеллозольва и диэтиленгликоля (рис. 39). В присутствии бутилового спирта и бутилацетата скорость процесса заметно снижается, однако это не влияет на глубину отверждения покрытия. В ацетоне максимальная степень отверждения не превышает 60—70 % [131].

Структура покрытий определяется надмолекулярной структурой полимера, которая частично остается при растворении, а затем переходит в пленку покрытия. С другой стороны, взаимодействие полимера с растворителем сказывается на структуре раствора.

В настоящее время представления о растворах полимеров как о беспорядочно перепутанных макромолекулах устарели. По современным данным, структура растворов полимеров зависит от наличия ассоциатов или агрегатов с той или иной степенью упорядоченности. Характер структуры может быть флуктуационным и нефлуктуационным. Реализация той или иной структуры определяется термодинамическими параметрами: температурой, концентрацией раствора и качеством растворителя. При низких концентрациях и повышенной температуре образовавшиеся ассоциаты находятся в равновесии с макромолекулами в растворе. При повышении концентрации, понижении температуры равновесие сдвигается в сторону ассоциации. В результате образуются необратимые агрегаты, которые являются зародышами новой фазы; дальнейшее ухудшение термодинамического сродства растворителя к полимеру (или повышение концентрации, или снижение температуры) приводит к фазовому расслоению.

Таким образом, изменение структуры растворов достигается изменением качества растворителя. До последнего времени в литературе высказываются противоречивые мнения о том, из какого растворителя получают пленки с лучшими эксплуатационными показателями — из плохого или из хорошего.

Изменение качества растворителя, вызывающее изменение структуры растворов, выражается в изменении реологических свойств — происходит структурирование растворов. При изучении связи структурированности растворов полиуретанов с физико-механическими свойствами покрытий было установлено, что оптимальные свойства покрытий достигаются при вполне определенной степени структурирования

растворов. В случае предельного структурирования с фазовым превращением прочность пленок не увеличивается [132, с. 238].

Исследование пленок, полученных из растворов сополимера винилхлорида с винилацетатом в растворителях с различными параметрами растворимости, показало, что пленки оптимальной структуры с наименьшей пористостью образуются при близких значениях параметров растворимости растворителя и полимера [59, 133]. Однако наименьшая пористость и наибольшая плотность упаковки структуры достигаются при образовании пленки с разделением системы на две фазы, т. е. при использовании плохого растворителя [134, 135].

Хорошие растворители разрыхляют структуру в результате проинкновения внутрь надмолекулярных образований. Добавка до 10 % нерастворителя к растворам полимера в хорошем растворителе повышает межцепное взаимодействие внутри структурных элементов, наряду с этим увеличивается деформируемость их пограничных участков. При деформации таких пленок, хотя и образуются трещины в местах дефектов структуры, но тем самым снимаются опасные напряжения в пленке [136]. Благодаря этому пленки, сформированные из композиций, содержащих полимер и бинарный растворитель, один из компонентов которого является осадителем для полимера, обладают лучшими физико-механическими свойствами, чем пленки, полученные при использовании только хорошего растворителя.

На рис. 40 показано, как при введении в раствор сополимера винилхлорида с винилацетатом в бутилацетате осадителя — гептана — повышается прочность и эластичность сформированных пленок. Такие системы являются по сути дела лиофильными дисперсиями, однако благодаря большой летучести гептана при пленкообразовании система обогащается хорошим растворителем и становится однофазной. Фазовая неоднородность в определенной степени сохраняется и в пленке и переходит в структурную неоднородность, положительно сказывающуюся на свойствах покрытия [137]. При высоком содержании осадителя фазовый переход совершается при больших концентрациях полимера, и, если эта концентрация

приближается к концентрации, при которой система теряет текучесть, коалесценция частиц не происходит в достаточной степени, и пленки обладают худшими свойствами.

Для более гибких полимеров возможно применение осадителя с меньшей летучестью, чем у хорошего растворителя, так как концентрация, при которой система теряет текучесть, значительно выше, чем для жесткоцепных полимеров. Поэтому пленки, формируемые из растворов полибутилметакрилата ( $T_c = 8^\circ\text{C}$ ) в толуоле, обладают хорошими физико-механическими свойствами даже при содержании нонана (осадителя) 70 %, хотя при пленкообразовании и происходит фазовое расслоение. Причем, как видно из рис. 41 паропроницаемость уменьшается с увеличением содержания осадителя — нонана.

Если использовать для жесткоцепных полимеров бинарный растворитель с тяжелолетучим осадителем, выделяющаяся при пленкообразовании жидкая микрофаза в дальнейшем испаряется, образуя микропустоты, которые обладают сильной способностью рассеивать свет. Такой эффект называется «питмент» [76].

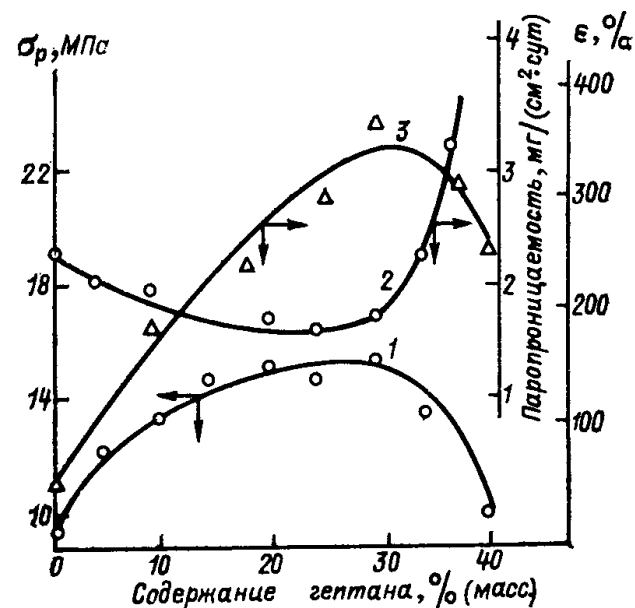


Рис. 40. Влияние состава дисперсионной среды (бутилацетат + гептан) на свойства пленок, сформированных из органодисперсий сополимера винилхлорида с винилацетатом:  
1 — прочность при разрыве; 2 — паропроницаемость; 3 — относительное удлинение.



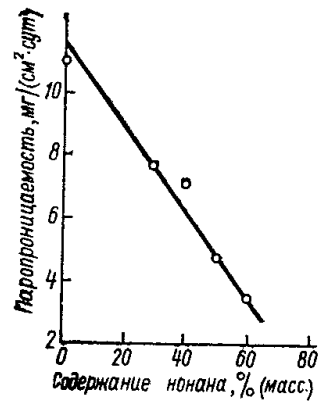


Рис. 41. Зависимость паропрооницаемости пленок полибутилметакрилата, сформированных из раствора в смеси толуол — нонан, от содержания нонана.

и используется для получения бесpigментных белых покрытий. Микропустотные пленки за счет наличия в структуре мельчайших пузырьков характеризуются сравнительно плохими физико-механическими и диффузионными свойствами.

Состав растворителя оказывает влияние на оптические свойства покрытий, полученных и без фазового перехода, за счет изменения структуры пленки. Изменение термодинамического сродства сополимера стирола с акрилонитрилом к растворителю при замене этилацетата на хлороформ приводит к изменению коэффициента светопропускания пленок в области 400—800 нм от 90,2 до 84 %. При изменении содержания этилового спирта в бинарном растворителе метилэтилкетон — этиловый спирт от 12 до 35 %, сопровождающемся ростом структурных образований в пленке сополимера А-15-0, коэффициент яркости изменяется в 25 раз [138, с. 47].

Состав растворителя оказывает влияние на внутренние напряжения и теплопроводность пленок. Так, замена ксилола в растворах полистирола на четыреххлористый углерод снижает внутренние напряжения и теплопроводность пленок, полученных из растворов. Причем нарастание внутренних напряжений в более летучем четыреххлористом углероде происходит медленнее, чем в ксилоле. Это говорит о том, что на внутренние напряжения оказывает влияние не только содержание остаточных растворителей, но и их природа [132, с. 241].

Поскольку характер надмолекулярных образований зависит от концентрации растворов, то и на структуру и свойства пленок оказывает влияние концентрация исходного раствора. Обнаруженные в растворах полистирола глобулярные образования имеют тенденцию к укрупнению с повышением концентрации до 30 %. Дальнейшее увеличение концентрации исход-

ного раствора не оказывает существенного влияния на размеры структурных элементов.

Изменение свойств пленок при изменении концентрации исходного раствора аналогично их изменению в процессе пленкообразования: внутренние напряжения в пленках возрастают, а теплопроводность их падает [132, с. 242].

Таким образом, состав растворителя полностью определяет структуру и свойства формируемых из растворов пленок [138, с. 233].

В заключение можно привести классификацию структур пленок в зависимости от наличия или отсутствия фазовых переходов при пленкообразовании [70, с. 75]:

1) изотропная структура, получаемая в отсутствие фазового перехода из раствора в растворителях с высоким термодинамическим сродством к полимеру; в такой структуре могут различаться надмолекулярные образования размером 10—100 нм, она определяет высокую прозрачность покрытий, глянец, хорошие физико-механические свойства;

2) ячеистая структура, образующаяся при пленкообразовании из концентрированных растворов с фазовым переходом; элементы ячеистой структуры имеют размеры порядка нескольких микрометров; покрытия отличаются высокой прочностью, эластичностью (даже в отсутствие пластификатора) и низкой проницаемостью;

3) глобулярная структура, образующаяся при пленкообразовании с фазовым переходом из разбавленных растворов полимеров; пленки обладают низкими физико-механическими свойствами, высокими внутренними напряжениями и большой проницаемостью, поэтому мало пригодны для лакокрасочных покрытий.

## ВОПРОСЫ ОХРАНЫ ТРУДА, ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ, ЭКОНОМИКИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРИТЕЛИ, И ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

При работе с лакокрасочными материалами, содержащими растворители, необходимо знать санитарно-гигиенические свойства растворителей чтобы надлежащим образом защитить организм человека от их вредного воздействия. Учитывать эти свойства приходится и при разработке и выборе покрытий пониженной токсичности, предназначенных для контакта с пищевыми средами и для оборудования биохимической промышленности, а также применяемых внутри жилых помещений.

Основной величиной, характеризующей степень вредности химических соединений, является предельно допустимая концентрация (ПДК), которая означает, что при длительном воздействии веществ в такой концентрации не будет происходить заболевания человека и патологических изменений в его организме. ПДК растворителей и характеристика их токсического действия на организм человека приводятся в табл. 33 [139, 140].

Санитарно-химические свойства покрытий из лакокрасочных материалов с растворителями определяются в основном выделением остаточных растворителей в окружающую среду. При выделении растворителей из покрытий в замкнутый объем концентрация их в этом объеме зависит от равновесия между растворителем в пленке и растворителем в среде.

В помещениях чаще всего имеется вентиляция, и поступающий чистый воздух разбавляет воздух в помещении, поэтому равновесная концентрация не достигается; уровень концентрации растворителей в воздухе помещений определяется скоростью выделения остаточных растворителей из пленки. Выделение оста-

точных растворителей в окружающую жидкую среду зависит от диффузии растворителей и их экстракции этой жидкостью из пленки. Во всех случаях на выделение остаточных растворителей влияет прежде всего их содержание в пленке (рис. 42).

Увеличение подвижности звеньев макромолекул пленкообразователя должно повышать скорость выделения остаточных растворителей из пленок, однако, хотя для эластомеров в первый момент после нанесения и характерно большое выделение растворителей, в дальнейшем уровень выделений снижается. Это можно проиллюстрировать данными по выделению гептана из бутилкаучука (I) и циклокаучука (II):

	I	II
Содержание остаточных растворителей, % (масс.):		
через 1 ч	1,9	6,9
1 сут	0,1	4,7
10 сут	0,1	4,7
30 сут	0,1	3,2
Газовыделение, мг/м <sup>3</sup>		
через 1 ч	34	29
1 сут	0,4	8
10 сут	—	0,87
30 сут	—	0,75

Пластификация уменьшает выделение растворителей, поскольку снижается содержание остаточных растворителей в покрытии (рис. 43).

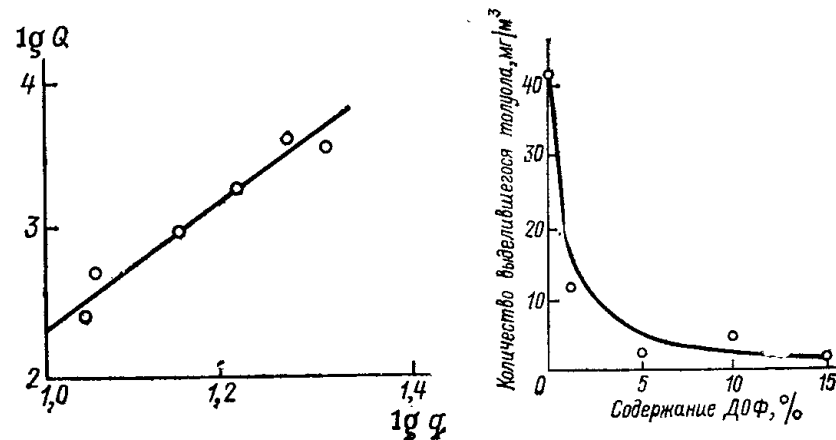


Рис. 42. Зависимость количества выделившегося в воздух ацетона  $Q$  (мг/м<sup>3</sup>) от его содержания  $q$  (%) в пленке сополимера винилхлорида с винил-ацетатом.

Рис. 43. Влияние пластификатора диоктилфталата (ДОФ) на выделение толуола из пленки полибутилметакрилата.

**ТАБЛИЦА 33. Санитарно-гигиеническая оценка органических растворителей**

Растворитель	ПДК <sub>р.з</sub> мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>м.р.</sub> мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>сс</sub> мг/м <sup>3</sup>	Токсическое действие	Меры индивидуальной защиты
Пентан	300	100	25	Головная боль, сонливость, головокружение	При умеренных концентрациях — противогаз марки А; при высоких концентрациях и нормальном содержании кислорода — противогазы ПШ-1, ПШ-2, ДПА-5; при недостатке кислорода — кислородные приборы
Гексан	300	60	—	При контакте с кожей — сухость	
Гептан	2000	—	—	Легкое раздражение кожи, легкая анемия	
Октан	2350	—	—		
Изооктан	100	—	—	При вдыхании 1 мг/л — легкое раздражение глаз и верхних дыхательных путей	
Циклогексан	80	1,4	1,4	Токсическое действие вызвано примесью бензола; при попадании на кожу вызывает зуд; менее токсичен, чем ароматические растворители	При высоких концентрациях — противогаз марки А
Метилциклогексан	50	—	—	Сильное токсическое действие и действие на кожу	
Бензол	5	1,5	0,1	Высокое токсическое действие, вызывает сухость кожи, зуд, сильные кожные поражения	При умеренных концентрациях — противогаз марки А; при высоких концентрациях — противогазы ПШ-1, ПШ-2, РМП-62 (при окраске краскораспылителем), ДПА; для защиты кожи мазь — ИЭР, «Миколан», «Ялот», «Хиот», ПМ-1, мазь Селисского, ожиряющая мазь, «биологические перчатки» (паста «Миколан» не устойчива к толуолу)
Толуол	50	0,6	0,6	На нервную систему действует сильнее бензола; вызывает сухость и трещины кожи, зуд; быстро всасывается в кожу	То же
Ксилолы, смесь изомеров	50	0,2	0,2	По токсическому действию аналогичен бензолу и толуолу; сильнее действует на кожу; раздражающее действие п-ксилола сильнее, чем м-ксилола	»

ПДК<sub>р.з</sub> — концентрация вредного вещества в воздухе рабочей зоны, при которой у работающих при ежедневном вдыхании в пределах 8 ч в течение всего трудового стажа не должно происходить заболеваний или отклонений в состоянии здоровья. ПДК<sub>м.р</sub> — максимальная разовая концентрация вредного вещества в воздухе населенных мест, которая не должна вызывать рефлекторных реакций в организме человека. ПДК<sub>сс</sub> — среднесуточная концентрация вредного вещества в воздухе населенных мест, которая не должна оказывать на организм человека вредного воздействия в условиях длительного круглогодичного вдыхания. Утвержденные значения ПДК выделены полужирным шрифтом.

Растворитель	ПДК <sub>р.з.</sub> мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>м.р.</sub> мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>ср.</sub> мг/м <sup>3</sup>	Токсическое действие	Меры индивидуальной защиты
Изопропилбензол (ку-мол)	50	0,014	0,014	При остром отравлении действует сильнее, чем бензол и толуол; более высокая проникающая способность через кожу, чем у толуола и ксилола	При умеренных концентрациях — противогаз марки А; при высоких концентрациях — противогазы ПШ-1, ПШ-2, РМП-62 (при окраске краскораспылителем), ДПА; для защиты кожи мази — ИЭР, «Миколай», «Ялот», «Хиот», ПМ-1, мазь Селгисского ожиряющая мазь, «Биологические перчатки» (паста «Миколай» не устойчива к толуолу)
Сольвент	100	—	—	Менее токсичен по сравнению с производными бензола	При умеренных концентрациях — противогаз марки А; при высоких концентрациях — противогазы РМП-2, ПШ-2, ПШ-А, ДПА-5, АСМ-1
Нефрас-Ар 120/200	100	—	—	То же	То же
Тетралин	100	—	—	Токсическое действие значительно ниже, чем у производных бензола; обладает наркотическим действием; иногда вызывает экземы	При высоких концентрациях — противогаз марки А, респираторы «Лесток», «Астра-2», Ф-62, РУ-60М и др.; очки ПО-1
Декалин	100	—	—	Испаряется в три раза медленнее скипидара; по токсическому действию подобен тетралину	То же
Уайт-спирит	300	—	—	По токсическому действию аналогичны предельным и циклопарафиновым углеводородам; бензины каталитического крекинга токсичнее бензинов прямой гонки; пары авиационных бензинов токсичнее паров автомобильных бензинов; раздражающее действие на кожу	При умеренных концентрациях — противогаз марки А; при высоких концентрациях — противогазы ДПА-5, ПШ-2 и др.; для защиты кожи рук — пасты или «биологические перчатки»
Бензин-растворитель малосернистый	100	5	1,5	То же	То же
Нефрас-С 150/200	100	2	1	Сильное раздражение глаз и дыхательных путей; острые воспаления кожи	При умеренных концентрациях — противогаз марки А; при высоких концентрациях — противогазы ПШ-1, ПШ-2, ДПА-5
Скипидар	300	—	—	То же	То же
Ацетон	200	0,35	0,35	Сильное наркотическое действие	При умеренных концентрациях — противогаз марки А; при высоких концентрациях — изолирующие шланговые противогазы с принудительной подачей воздуха; при длительном контакте для защиты кожи рук — перчатки из поливинилхлорида, хлорсульфированного полиэтилена и др., «Биологические перчатки», пасты ПМ-1, ИЭР-ли др.; ожиряющие кремы «Питательный», «Янтарь», «Спермацетовый» и др.
Метилэтилкетон	200	—	—	То же	То же
Метилнзобутилкетон	5	—	—	Наркотическое и раздражающее действие	То же
Дицетиловый спирт	240	—	—	Наркотическое действие	То же
Динзобутилкетон	290	—	—	Сильное раздражение глаз и слизистых оболочек	То же
Мезитилглюксид	1	—	—	Наркотическое действие, раздражение слизистых оболочек	То же
Изофорон	1	—	—	То же	То же

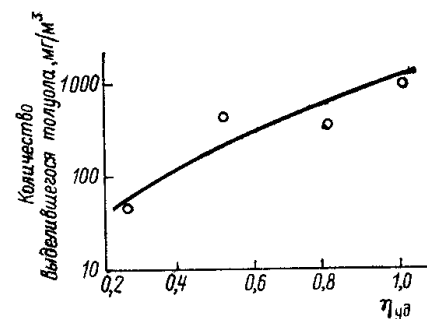
Растворитель	ПДК	ПДК	ПДК	Токсическое действие	Меры индивидуальной защиты
	р. з. <sup>1</sup> мг/м <sup>3</sup>	м. р мг/м <sup>3</sup>	сс. <sup>1</sup> мг/м <sup>3</sup>		
Циклогексанон	10	0,04	0,04	Наркотическое действие; сильное раздражение слизистых оболочек; всасывается через кожу	При умеренных концентрациях — противогаз марки А; при высоких концентрациях — изолирующие шланговые протнвогазы с принудительной подачей воздуха; при длительном контакте для защиты кожных рук — перчатки из поливинилхлорида, хлорсульфированного полиэтилена и др., «биологические перчатки», пасты ПМ-1, ИЭР-1 и др.; ожиряющие кремы «Питательный», «Янтар.», «Спермацетовый» и др.
о-Метилциклогексанон	460	—	—	Сильное раздражение слизистых оболочек	—
Диэтиловый эфир	300	—	—	Наркотическое действие; легкое раздражение дыхательных путей; вызывает жжение кожи	Специальных мер защиты не предусматривается
Диизопронилловый эфир	2100	—	—	Практически безвреден	—
Метилцеллозольв	80	—	—	Пары очень ядовиты; раздражение кожи и глаз	—
Этилцеллозольв	740	—	—	Пары вызывают слабое наркотическое и раздражающее действие, легкое раздражение кожи; более сильное слизистых оболочек	Противогаз марки А; защитные герметичные очки
Бутилцеллозольв	240	—	—	Раздражение слизистых оболочек, дыхательных путей и глаз; поражение почек и печени; вызывает дерматиты	То же
1,3-Диоксолан	50	—	—	Наркотическое и раздражающее действие	—
1,4-Диоксан	10	—	—	Яд наркотического действия	Противогаз марки А
Тетрагидрофуран	100	0,2	0,2	Наркотическое действие, раздражение слизистых оболочек; всасывается через кожу	При умеренных концентрациях — противогаз марки А; при высоких концентрациях — шланговые изолирующие протнвогазы; для защиты кожи рук — ожиряющие мази, «биологические перчатки»
Морфолин	0,5	—	—	Раздражающее действие на слизистые оболочки; вызывает сильное жжение кожи	При высоких концентрациях — протнвогаз марки А; герметичные защитные очки, перчатки

Растворитель	ПДК <sub>р.з'</sub> мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>м.р'</sub> мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>сс'</sub> мг/м <sup>3</sup>	Токсическое действие	Меры индивидуальной защиты
Метилацетат	100	0,07	0,07	Слабое наркотическое действие, легкое раздражение слизистых оболочек	Противогаз марки А, в за- мкнутых помещениях шланго- вые респираторы с принуди- тельной подачей воздуха; гер- метичные защитные очки; па- сты и мази, «биологические печатки», ожиряющие кремы
Этилацетат	200	0,1	0,1	Наркотическое действие; лег- кое раздражение слизистых оболочек; вызывает дерматиты и экземы	То же
Пропилацетат	200	—	—	Наркотическое действие, лег- кое раздражение слизистых оболочек	То же
Изопропилацетат	950	—	—		»
Бутилацетат	200	0,1	0,1	Наркотическое действие, раз- дражение слизистых оболоч- чек; вызывает сухость кожи, может всасываться через нее	»
втор-Бутилацетат	950	—	—		»
Амилацетат	100	0,1	0,1	Наркотическое действие, раз- дражение слизистых оболоч- чек; вызывает дерматиты, экземы	»
Изоамилацетат	525	—	—	То же	»
Этилцеллозольвацетат	540	—	—	Сильный яд; чистый дей- ствует на кожу слабее, чем технический	При высоких концентра- циях — противогаз марки А
Метиловый спирт	5	1	0,5		—
Этиловый спирт	1000	5	5	Наркотическое действие; де- натурированный спирт силь- но действует на кожу	Противогаз марки А; при вы- соких концентрациях — изоли- рующие шланговые противо- газы; защитные очки
Пропиловый спирт	10	0,3	0,3	Раздражение слизистых обо- лочек глаз и верхних дыха- тельных путей	Те же, что для ароматических углеводородов
Изопропиловый спирт	980	0,6	0,6	То же	То же
Бутиловый спирт	10	0,1	0,1	Наркотическое действие и раздражающее действие па- ров на слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей, а также на кожу	»
втор-Бутиловый спирт	450	—	—	То же	»
Изообутиловый спирт	10	0,1	0,1	»	»
Амиловый спирт	10	0,01	0,01	»	»
Изоамиловый спирт	360	—	—	»	»
Тексировый спирт	10	—	—	Наркотическое действие, раз- дражение слизистых оболоч- чек, поражение зрения, сла- бое раздражение кожи	Противогаз марки А; герме- тичные очки С-1, ПО-2 и др., перчатки и защитная одежда из полиэтиленовой пленки

Растворитель	ПДК <sub>р.з'</sub> мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>м.р'</sub> мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>сс'</sub> мг/м <sup>3</sup>	Токсическое действие	Мерц индивидуальной защиты
Циклогексанол	200	0,06	0,06	Раздражение слизистых оболочек; может вызывать дерматиты	Те же, что для ацетона
Этиленгликоль	0,1	0,07	0,07	Очень токсичен при попадании внутрь	Респираторы «Лепесток», «Астра-2», противогаз марки А
Диэтиленгликоль	0,2	—	—	Раздражение слизистых оболочек и кожи	То же
Метиленхлорид	50	8	—	Наркотическое действие; раздражение кожи без появления дерматитов и экзем	Противогаз марки А; при высоких концентрациях — шланговые противогазы с продолжительной подачей воздуха; защитные перчатки, нарукавники, фартуки из поливинилхлорида
Хлороформ	250	—	0,03	Наркотическое действие, иногда вызывает дерматиты и экземы	То же
1,1-Дихлорэтан	400	—	—	Наркотическое действие	То же
1,2-Дихлорэтан	10	3	1	Сильное наркотическое действие; вызывает значительные изменения во внутренних органах, помутнение роговицы глаз, дерматиты	»
1,1,1-Трихлорэтан	20	2	0,2	Наркотическое действие; сильно проникает через кожу	»
1,1,2,2,-Тетрахлорэтан	5	0,06	—	Наркотическое действие; вследствие низкой летучести не вызывает острых отравлений; раздражает слизистые оболочки	»
Трихлорэтилен	10	4	1	Наркотическое действие, сильное действие на нервную систему; возможны дерматиты и экземы	Противогаз марки А, в случае возможного образования фосгена — противогаз марки В; при высоких концентрациях — изолирующие шланговые противогазы с принудительной подачей воздуха; перчатки из хлорированного полиэтилена
Тетрахлорэтилен	10	0,5	0,06	По токсическому действию подобен трихлорэтилену; более сильно действует на центральную нервную систему, иногда вызывает дерматиты	Противогаз марки А, при возможном образовании кислотных газов — противогаз В; при высоких концентрациях — изолирующие шланговые противогазы
Хлалон-11	1000	100	10	Слабое наркотическое действие	
Хлалон-12	3000	100	10	То же	
Хлалон-112	1000	—	—	»	
Хлалон-113	3000	—	—	»	

Растворитель	ПДК <sub>р.з.</sub> мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>м.р.</sub> мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>сс.</sub> мг/м <sup>3</sup>	Токсическое действие	Меры индивидуальной защиты
Нитрометан	30	—	—	Наркотическое действие; вызывает судороги	Противогаз марки А; защитные перчатки
Нитроэтан	30	—	—	Наркотическое действие	То же
1-Нитропропан	30	—	—	Вызывает потерю аппетита, тошноту, рвоту, головные боли	»
N,N-Диметилформамид	10	0,03	0,03	Раздражающее действие на слизистые оболочки, кожу; проникает через кожу	При высоких концентрациях противогаз марки А или респираторы с фильтром
Этилендиамин	2	—	—	Раздражение слизистых оболочек и кожи	Тщательная защита кожи с помощью перчаток и спецодежды из плотной ткани
N-Метилпирролидон	100	—	—	При постоянном воздействии вызывает изменения в организме человека	Фильтрующие противогазы; защитные перчатки
Фурфурол	10	0,05	0,05	Нервный яд, вызывает судороги и параличи	Фильтрующие противогазы, изолирующие шланговые противогазы

Рис. 44. Зависимость выделения толуола из пленок полибутилметакрилата от его удельной вязкости.



Существенное влияние на выделение остаточных растворителей и других летучих токсичных соединений из покрытий оказывает молекулярная масса пленкообразователя. Снижение удельной вязкости полибутилметакрилата от 1,0 до 0,3 (соответствует уменьшению молекулярной массы полимера примерно на порядок) уменьшает выделение растворителя из покрытий более чем на порядок (рис. 44).

При получении покрытий из термореактивных отверждаемых композиций на выделение остаточных растворителей оказывает влияние скорость реакции отверждения и плотность сшивки. Например, для эпоксидных материалов замена полиамидного отвердителя более реакционноспособным полиэтиленполиамином повышает уровень выделения растворителя из покрытий. Основная масса растворителя выделяется из еще не отвержденной пленки, и если этот этап пленкообразования будет сокращен за счет быстрого отверждения, то в пленке останется большое количество растворителя, который будет выделяться при эксплуатации.

Приведенные выше данные касаются в основном покрытий, формируемых при комнатной температуре. Повышение температуры сушки всегда приводит к уменьшению содержания остаточных растворителей и улучшению санитарно-химических свойств покрытий.

#### РАСЧЕТ ВЕНТИЛЯЦИИ. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ СРЕДСТВА ЗАЩИТЫ

С целью предотвращения образования в воздухе производственных помещений концентраций растворителей выше ПДК, а также взрывоопасных концентраций необходимо обеспечить эффективную вентиляцию. Различают естественную, механическую и смешанную вентиляцию. Естественная вентиляция создается при разности температур наружного и внутреннего



воздуха, искусственная — в результате применения специальных установок. Вентиляция может быть местной (вредные вещества удаляются только из рабочей зоны), общеобменной (вредные вещества удаляются из всего объема помещения) и совмещенной.

Для расчета вентиляции воздухообмен  $L$  (в  $\text{м}^3/\text{ч}$ ) при выделении органических растворителей из лакокрасочных материалов определяют по формуле:

$$L = G/(K_2 - K_1)$$

где  $G$  — количество выделяющихся растворителей, г/ч;  $K_2$  — предельное содержание растворителей в удаляемом воздухе, г/м<sup>3</sup>;  $K_1$  — содержание растворителей в приточном воздухе, г/м<sup>3</sup>.

При выделении в воздух нескольких растворителей общеобменную вентиляцию рассчитывают путем суммирования объемов воздуха, необходимых для разбавления каждого растворителя до нормы.

Воздухообмен в замкнутых помещениях по каждому растворителю  $L_i$  (в  $\text{м}^3/\text{кг}$ ) на основании его ПДК рассчитывают по формуле [141, с. 134]:

$$L_i = 1,3 \sum (G_i/g_i)$$

где  $G_i$  — содержание растворителя в 1 кг лакокрасочного материала, г/кг;  $g_i$  — ПДК<sub>р.з</sub> этого растворителя, г/м<sup>3</sup>.

Для обеспечения взрывобезопасной концентрации воздухообмен  $L_{\text{без}}$  (в  $\text{м}^3/\text{кг}$ ) рассчитывают по формуле:

$$L_{\text{без}} = 100G/A$$

где  $A$  — нижний предел воспламенения паровоздушной смеси растворителей, г/м<sup>3</sup>.

При работе в окрасочных камерах воздухообмен определяют по средним скоростям движения воздуха в рабочих проемах.

Воздухообмен, необходимый для нормальной работы вытяжного шкафа или камеры  $L_{\text{кам}}$  (в  $\text{м}^3/\text{ч}$ ), рассчитывают по формуле:

$$L_{\text{кам}} = 3600Fv$$

где  $F$  — суммарная площадь рабочих проемов и неплотностей или транспортных проемов в проходных камерах, м<sup>2</sup>;  $v$  — скорость движения воздуха, м/с.

Расчетные скорости движения воздуха в проемах окрасочных камер с боковым отсосом приведены в табл. 34 [142, с. 76].

**ТАБЛИЦА 34. Скорости движения воздуха в проемах окрасочных камер с боковым отсосом**

Метод нанесения	Лакокрасочные материалы	Расчетная скорость, м/с
Пневматическое распыление	Содержащие диизоцианаты, эпоксидные, полиуретановые, акрилатные	1,3
	Содержащие ароматические углеводороды	0,7—1,0
Безвоздушное распыление	Содержащие свинцовые соединения или ароматические углеводороды	0,7
	Не содержащие вышеуказанных соединений	0,6
Электроручное распыление	Различные	0,4—0,5

Для установок струйного облива и окунания при высоте проема 1 м объем отсасываемого воздуха с 1 м<sup>2</sup> при работе с лакокрасочными материалами на органических растворителях, содержащих ксилол, должен составлять 2800 м<sup>3</sup>/ч, не содержащих ксилола — 2000 м<sup>3</sup>/ч, для водоразбавляемых материалов — 1000 м<sup>3</sup>/ч. При другой высоте проема вводится коэффициент  $k = \sqrt{H}$  (где  $H$  — высота проема, м). Воздухообмен рассчитывается по формуле:

$$L = kqF$$

где  $q$  — удельный расход воздуха, м<sup>3</sup>/ч;  $F$  — площадь проема, м<sup>2</sup>.

Скорости всасывания воздуха в щелевые отверстия принимаются равными 5—8 м/с. Равномерность распределения воздуха вдоль щелей рекомендуется обеспечивать соответствующим выбором соотношения площади щели  $\sum F_{\text{щ}}$  и сборного воздуховода  $F_{\text{сб}}$ , принимаемого в пределах  $(\sum F_{\text{щ}})/F_{\text{сб}} = 0,5 \div 0,8$  [142, с. 87].

Если невозможно оборудовать необходимую вентиляцию, работающих с органическими растворителями снабжают средствами индивидуальной защиты: респираторами, противогазами, кислородно-изолирующими

приборами. Для защиты глаз применяются специальные защитные очки. Кожу рук при работе с органическими растворителями смазывают специальными мазями или пастами: ХИОТ-6, ИЭР-1, «Ялот», паста фурациллиновая, мазь Селисского, «Миколан», «биологические перчатки», «исчезающий» крем (последний рекомендуется для защиты кожи рук при работе с хлорированными углеводородами).

### МЕРЫ ПРОТИВОПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Все вещества по горючести подразделяются на негорючие, трудногорючие и горючие [143, с. 10; 144, с. 20]. Горючие вещества делятся на трудновоспламеняющиеся и легковоспламеняющиеся. В основном все органические растворители, за исключением ряда галогенсодержащих, относятся к легковоспламеняющимся жидкостям (ЛВЖ), которые делятся на следующие три разряда.

*I разряд* — особо опасные ЛВЖ с температурой вспышки от  $-18^{\circ}\text{C}$  и ниже в закрытом тигле или ниже  $-13^{\circ}\text{C}$  в открытом тигле. К типичным представителям таких ЛВЖ относятся гексан, изопентан, изогептан, циклогексан, петролейный эфир, бензины, ацетон, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран. Особенностью таких жидкостей является высокое давление насыщенных паров при нормальных температурах, поэтому пары этих жидкостей в случае плохой герметичности сосудов способны легко распространяться в воздухе на значительное расстояние от места хранения и воспламеняться, образуя пожар.

*II разряд* — постоянно опасные ЛВЖ с температурой вспышки от  $-17$  до  $+23^{\circ}\text{C}$  в закрытом тигле или от  $-12$  до  $+27^{\circ}\text{C}$  в открытом тигле. Отличительной чертой этих жидкостей является способность их паров образовывать с воздухом воспламеняющиеся смеси при комнатной температуре и наличие при этих условиях взрывоопасной среды в паровоздушной фазе закрытых сосудов. Поэтому ЛВЖ II разряда опаснее ЛВЖ I разряда, так как последние в закрытых сосудах при комнатной температуре образуют в паровоздушной фазе концентрации паров, обычно лежащие выше верхнего предела воспламенения. К ЛВЖ

II разряда относятся октан, изооктан, бензол, толуол, лигроин, метилэтилкетон, диэтилкетон, метилизобутилкетон, 1,3-диоксолан, 1,4-диоксан, метил- и этилацетаты, низшие спирты.

*III разряд* — опасные при повышенной температуре ЛВЖ с температурой вспышки от  $23$  до  $61^{\circ}\text{C}$  в закрытом тигле или от  $27$  до  $66^{\circ}\text{C}$  в открытом тигле. Концентрации, при которых пары этих жидкостей могут воспламеняться в воздухе, образуются только при повышенной температуре. При комнатной температуре эти вещества воспламеняются лишь при наличии источника зажигания. К ЛВЖ III разряда относятся скипидар, ксилол, сольвент, уайт-спирит, циклогексанон, бутил- и амилацетаты, целлозольвы.

Все производства, связанные с применением органических растворителей, делятся по степени пожарной опасности на категории А и Б. К категории А относятся производства, применяющие растворители с температурой вспышки ниже  $28^{\circ}\text{C}$ , а к категории Б — производства, использующие растворители с температурой вспышки от  $28$  до  $120^{\circ}\text{C}$  [141, с. 142].

Для оценки пожарной опасности растворителей (табл. 35) пользуются следующими основными показателями: температурой вспышки, температурой воспламенения, температурой самовоспламенения, температурными пределами воспламенения и областью воспламенения паровоздушной смеси.

*Температура вспышки* — это наименьшая температура вещества, при которой над его поверхностью образуются пары или газы, которые способны вспыхивать в воздухе от источника зажигания. Устойчивого горения при этом не наблюдается. Температура вспышки ориентировочно характеризует температурные условия, при которых горючее вещество становится огнеопасным при хранении в открытом сосуде или при случайном разливе. Температуру вспышки определяют в закрытом или открытом тигле. Значения, полученные при определении в открытом тигле, на  $5-10^{\circ}\text{C}$  ниже полученных в закрытом тигле [143, с. 309]. Температура вспышки примерно равна нижнему температурному пределу воспламенения [144, с. 152]. Температуру вспышки растворителя можно повысить добавкой небольших количеств негорючих хлорированных углеводородов или хладонов.

**ТАБЛИЦА 35. Характеристика пожароопасности растворителей**

Растворитель	Температура вспышки (в закрытом тигле), °С	Стандартная температура самовоспламенения*, °С	Температурные пределы воспламенения, °С		Область воспламенения, % (об.)
			нижний	верхний	
Скипидар	34	300	32	53	0,8
Гексан	-20	234	-26	4	1,2—7,5
Гептан	-4	223 (202)	—	—	1,1—6,7
Изопентан	-52	427 (360)	-60	-30	1,3—7,6
Октан	13	220	13	49	0,95—6,5
Изогептан	< -18	287	-13	18	1,0—6,6
Изооктан	-9	430 (420)	-9	24	0,95—6,0
Нонан	31	206 (186)	30	73	0,8
Декан	47	208	39	85	0,6—5,5
Циклогексан	-18	260	-18	20	1,2—10,6
Бензол	-11	562 (534)	-14	13	1,4—7,1
Ксилол (смесь изомеров)	29	590	24	50	—
м-Ксилол	29	580	27	59	1,2—6,2
п-Ксилол	26	595	24	55	1,1—5,6
Изопропилбензол	34	424	31	71	0,88—6,5
Сольвент каменноугольный**	8—25	540	29	61	—
Сольвент нефтяной**	20	520	27	56	1,3—8,0
Нефрас-Ар 120/200**	25	553	—	—	—
Толуол	4	536 (490)	0	30	1,3—6,7
Тетралин	68	390	68	96	0,8—3,2
Петролейный эфир	-58 ÷ ÷ 18	280—320 (246—259)	—	—	0,7—8,0
Бензин БР-1	-17	350	-17	10	1,1—5,4
Лигроин	10	380	2	34	1,4—6,0
Керосин осветительный	53	238 (216)	35	75	—
Уайт-спирит	33—36	260 (227)	33	68	1,4—7,4
Нефрас-С 150/200	31	270	—	—	1,4—6
Ацетон	-18	(465)	-20	6	2,2—13,0
Метилэтилкетон	-6	514	-11	20	1,9—10
Диэтилкетон	13	450	—	—	1,6
Метилизобутилкетон	17	590	14	40	—
Циклогексанон	40	495	31	57	0,92—3,5
Морфолин	25	230	25	95	—
Диэтиловый эфир	-41	(164)	-45	13	1,7—49
Дибутиловый эфир	25	160	18	73	—
1,3-Диоксан	-5	223	-5	33	—
1,4-Диоксан	11	340	4,0	58,0	1,8—23,4
Тетрагидрофуран	-20	250	-20	10	—
Метилацетат	-15	470	-15	10	3,6—12,8

Продолжение

Растворитель	Температура вспышки (в закрытом тигле), °С	Стандартная температура самовоспламенения*, °С	Температурные пределы воспламенения, °С		Область воспламенения, % (об.)
			нижний	верхний	
Этилацетат	2	400	1	31	3,5—16,8
Бутилацетат	29	450	13	48	2,2—14,7
Амилацетат	25	360	20	58	1,0—7,5
Гексилацетат	46	—	46	87,5	0,95—6,46
Изоамилацетат	57	—	57	102,5	0,82—6,02
Метилцеллозольв	42	—	—	—	3,0—14,0
Этилцеллозольв	40—46	235 (215)	36—43	63—75	1,8—15,7
Метилкарбитол	98	370	97	112	—
Циклогексанол	61	440	58	99	1,5—11,1
Фурфурол	61	260	60	72	1,8—3,4
Этиловый спирт	13	404 (365)	11	41	3,6—19,0
Метиловый спирт	8	464 (436)	7	39	6—34,7
Пропиловый спирт	23	371	20	53	2,1—13,5
Изопропиловый спирт	14	(400)	8	37	2,0—12,0
Бутиловый спирт	34	345	31—34	60—68	1,7—2,0
Изобутиловый спирт	28	390	26,0	50,0	1,84—7,3
Амиловый спирт	27—43	300 (273)	38	80	1,2—10,0
Изоамиловый спирт (3-метилбутанол-1) втор-Изоамиловый спирт (3-метилбутанол-2)	40—50	350 (293)	37—42	62—72	1,1—9,0
Гексиловый спирт	62	310	50	84	0,84—5,4
Бензиловый спирт	90	400	87	145	0,99—15,5
Фурфуриловый спирт	74	400	61	117	0,95—14,2
Этиленгликоль	120	380	112	124	3,8—6,4
Диэтиленгликоль	135	345	118	170	0,6—6,8
N,N-Диметилформамид	59	420	50	85	4,9—13,6
Нитрометан	35	260	33	—	7,3
Нитроэтан	28	—	—	—	4,0
1-Нитропропан	49	—	—	—	2,6
2-Нитропропан	40	—	—	—	2,6
Метиленхлорид	—	580	—	—	15,5—66 (в кислороде)
1,2-Дихлорэтан	9	(413)	8,0	31,0	6,2—16,0
1,1-Дихлорэтилен	14	642	—	—	5,6—11,4
1,2-Дихлорэтилен	—	534	-24	-15	9,8—14,3
645	2	424	-2	27	1,83
646	-9	410	-9	16	—
647	5	424	4	33	1,6
648	13	388	10	40	1,65

Растворитель	Температура вспышки (в закрытом тигле), °С	Стандартная температура самовоспламенения*, °С	Температурные пределы воспламенения, °С		Область воспламенения, % (об.)
			нижний	верхний	
649	25	383	22	50	1,76
P-4	-7	550	-9	19	1,65
P-5	-1	497	-3	24	1,83
P-12	9	550	5	36	1,38
P-40	-7	415	7	17	1,54
P-189	1	418	7	29	
РЛ-278	5	391	17	34	
РКБ-1	25	376	22	48	1,54
РКБ-2	34	346	30	55	1,79
РС-2	30	382	28	53	1,46
P-1176 **	-4	—	—	—	—
РЛ-176 **	25	—	—	—	—
РЛ-277 **					
А	27	—	—	—	—
Б	-5	—	—	—	—
В	-6	—	—	—	—

\* В скобках приведена минимальная температура самовоспламенения.  
 \*\* Температура вспышки в открытом тигле.

*Температура самовоспламенения* — это наименьшая температура, при которой начинается горение вещества при соприкосновении его с воздухом в отсутствие источника зажигания. Наименьшая температура самовоспламенения вещества, определенная стандартным методом (методом щелевой печи), называется *стандартной температурой самовоспламенения*. Различают также *минимальную температуру самовоспламенения* вещества, которая обычно ниже стандартной.

*Областью воспламенения газов* (паров) в воздухе называется область концентраций данного вещества, внутри которой смеси газа с воздухом способны воспламениться от источника зажигания с последующим распространением пламени по смеси.

Различают *верхний и нижний концентрационные пределы воспламенения* газов в воздухе, которые являются граничными концентрациями области воспла-

менения. Значениями пределов воспламенения пользуются при расчете допустимых взрывобезопасных концентраций веществ внутри аппаратов, систем рекуперации и вентиляции, а также при расчете предельно допустимой взрывобезопасной концентрации паров и газов в воздухе при работе с применением огня или искрящего инструмента [144, с. 25]. Минимальная концентрация пара или газа в воздухе, при которой возможен взрыв, называется *нижним пределом взрываемости*, концентрация, выше которой взрыв не происходит, называется *верхним пределом взрываемости*. Взрывобезопасность среды можно обеспечить не только изменяя концентрацию горючего компонента или окислителя, но и добавляя определенное количество флегматизатора (негорючего или трудногорючего). Область воспламенения растворителей можно определить расчетными методами [144, с. 78].

*Температурными пределами воспламенения* называют такие температуры вещества, при которых его насыщенные пары образуют концентрации, равные соответственно концентрационным пределам воспламенения. Безопасной в отношении возможности образования взрывоопасных паровоздушных смесей следует считать температуру индивидуального вещества на 10°С ниже нижнего или на 15°С выше верхнего предела воспламенения.

## РЕКУПЕРАЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И ОЧИСТКА ПАРОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

Проблема утилизации органических растворителей имеет исключительно важное значение как с экономической, так и с санитарно-гигиенической точки зрения. Содержание растворителей в паровоздушных смесях отходящих газов при обезжиривании, нанесении лакокрасочных материалов и сушке покрытий может составлять от 0,1 г до десятков граммов в 1 м<sup>3</sup> воздуха [145].

Одним из традиционных путей сокращения расхода растворителей является их рекуперация. В промышленности улавливание растворителей осуществляется конденсационным, абсорбционным или адсорбционным методом.

При конденсационном методе паровоздушные смеси проходят через холодильник, где растворители конденсируются с помощью хладагентов. Однако процесс является рентабельным только при содержании паров растворителя в воздухе 100 г/м<sup>3</sup>. Такое содержание при проведении окрасочных работ практически невозможно.

Метод абсорбции заключается в поглощении растворителей из паровоздушных смесей жидкими поглотителями с последующей ректификацией. Метод является дорогим. Он нашел применение, например, для очистки газовых производств лакирования консервной тары эпоксидно-фенольными лаками, содержащими большое количество этилцеллозольва. Растворитель из паровоздушной смеси абсорбируется, затем экстрагируется с помощью промышленных фракций спиртов или органических кислот C<sub>7</sub>—C<sub>9</sub>; экстракт ректифицируется. При таком методе утилизации в составе рекуперированного продукта содержится 97—99 % этилцеллозольва. Газовые выбросы в производственном процессе практически отсутствуют [146].

Наиболее широкое применение получил адсорбционный метод, при котором растворитель поглощается из паровоздушных смесей твердыми адсорбентами с последующей десорбцией растворителя путем нагревания или пропускания водяных паров через насыщенные адсорбенты. Отделение растворителей от воды осуществляется декантацией или ректификацией. Преимущество этого метода перед другими заключается в сравнительно высокой емкости адсорбента по парам растворителя при низком его содержании в паровоздушной смеси, высокой степени извлечения (к. п. д. установок достигает 70 % [147]), возможности улавливания большинства растворителей и экономичности.

В качестве адсорбентов в рекуперационных установках, работающих по этому методу, применяются в основном активные угли. Емкость углеродных адсорбентов по поглощаемым растворителям зависит от их структуры и определяется размером микропор и состоянием поверхности. Косвенно эта характеристика оценивается структурной константой *B* уравнения изотермы адсорбции Дубинина—Радушкевича [148]. Отечественной промышленностью выпускается реку-

перационный уголь марки AP-3 со следующими характеристиками [149, с. 139]:

Размер гранул, мкм	2—5
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	0,6
<i>B</i>	0,9 · 10 <sup>-6</sup>
Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	0,301
Предельный адсорбционный объем, см <sup>2</sup> /г	0,30
Время защитного действия, ч	11,5

Время защитного действия поглотителя  $\tau$  (в ч) рассчитывают по уравнению Шилова [149, с. 13]:

$$\tau = KH_0 - \tau_0$$

где  $\tau_0$  — потеря времени защитного действия, ч;  $K$  — коэффициент защитного действия слоя, ч/см;  $H_0$  — длина слоя поглотителя, см.

Исследование рекуперации растворителя 646 показывает, что наиболее хорошо сорбируемыми компонентами этой смеси являются бутилацетат и этилцеллозольв. Этиловый спирт лучше десорбируется, так как он полностью вытесняется хорошо сорбируемыми компонентами.

Наиболее рентабельными являются рекуперационные установки, в которых концентрации растворителей в очищаемом вентиляционном воздухе не менее приводимых ниже значений, г/м<sup>3</sup> [150, с. 38]:

Бензии	2,0	Трихлорэтилен	1,8
Бензол	2,0	Ацетон	3,0
Толуол	2,0	Метилацетат	2,1
Ксилол	2,1	Этилацетат	2,1
Метилхлорид	2,0	Бутилацетат	1,5
Четыреххлористый углерод	4,5	Этиловый спирт	1,8

В ряде случаев применяются, однако, и экономически нерентабельные установки, улавливающие растворители при концентрации их менее 1,5 %, например, 0,24—0,5 г/м<sup>3</sup>. Такая необходимость возникает в случае нахождения некоторых лакокрасочных производств в центре жилых районов, когда вопросы охраны окружающей среды имеют первостепенное значение.

Полученный в результате рекуперации паров растворителей, выделяющихся при производстве искусственных кож и переплетных материалов рекуперат РНМ (ТУ 1721-98—76) находит применение в лакокрасочной промышленности, например, при производстве нитратцеллюлозных материалов. Ниже приведен состав рекуперата, определенный хроматографическим методом, % (масс.):

Этиловый спирт	41,4	Толуол	1,5
Этилацетат	32,3	Вода	16,0
Бутилацетат	8,8		

В настоящее время применяются следующие методы вторичной переработки отходов хлорорганических растворителей: сжигание с получением хлороводорода или соляной кислоты, пиролиз с получением трихлорэтилена, перхлорэтилена и четыреххлористого углерода [151].

Для очистки воздуха от паров растворителя при работе сушильных и окрасочных камер применяется также термический метод, при котором отводимые из камеры пары растворителя сжигаются.

Очистку по этому способу проводят следующим образом. Воздух, содержащий пары растворителя нагревается в теплообменнике и электрокалорифере до температуры каталитического окисления 300—400 °С, при этом теплоносителем в теплообменнике служат очищенные нагретые газовые выбросы. Использование очищенных газов в терморрадиационно-конвективных сушильных камерах на 70—80 % уменьшает подсос свежего воздуха и на 30 % снижает затраты на очистку газовых выбросов [72, с. 160].

Разработан проект опытной установки, предназначенной для каталитического дожигания вентиляционных выбросов, имеющих высокую концентрацию толуола, а также других органических веществ (фенола, формальдегида, эпихлоргидрина) [142, с. 102].

Установка представляет собой цилиндрический вертикальный аппарат, оснащенный топкой, камерой смешения и слоем катализатора марки ШПК-2. Вентиляционные выбросы поступают в установку по воздухопроводу, проходят по внутренней рубашке в топку и камеру смешения, в которой разогреваются до рабочей температуры. Топливом служит природный газ.

Далее в слое катализатора происходит окисление органических примесей. Установка имеет следующие технические характеристики;

Производительность по вентиляционным выбросам, м <sup>3</sup> /ч	12 500
Расход топливного газа, м <sup>3</sup> /ч	65
Рабочая температура, °С	400
Эффективность очистки, %	98—100
Масса аппарата, т	20
Орентировочный экономический эффект, тыс. руб.	70

Утилизацию жидких отходов осуществляют с помощью системы оборотного водоснабжения, установленной в окрасочных камерах, или с помощью флотационных установок и кассетных фильтров [152]. Применяется и метод регенерирования растворителей из отходов лакокрасочных производств путем отгонки с водяным паром или азеотропным дистиллированием [153].

#### ЭКОНОМИЧЕСКИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

В большинстве случаев растворитель безвозвратно теряется после нанесения лакокрасочных материалов. Технологические функции растворителей заканчиваются сразу после того, как лакокрасочный материал попадает на окрашиваемую поверхность. Из этого следует, что стоимость растворителей условно можно отнести к затратам по нанесению. Исключение составляют различные варианты технологических приемов, связанных с рекуперацией растворителей. Однако это вызывает дополнительные затраты, а в некоторых случаях экономически нецелесообразно и применяется только для решения санитарно-химических проблем.

Экономические аспекты использования растворителей постоянно связаны с экологическими вопросами. К сожалению до настоящего времени не существует надежной методики подсчета экономического эффекта за счет улучшения экологических условий. Поэтому ограничения в применении растворителей чаще всего достигаются не за счет экономических связей, а директивно путем нормирования и ограничений со стороны санитарных органов. В Советском Союзе это

**ТАБЛИЦА 36. Индексы цен на растворители в ФРГ и Японии в 1978—1979 гг.**

Растворители	ФРГ				Япония
	Индекс цен в 1979 г.	Индекс цен в 1980 г.	Относительный объем потребления, %	Коэффициент повышения цен, %	Индекс цен в 1979 г.
Алифатические углеводороды (уайт-спирит)	174	204	12	17	128
Ароматические углеводороды (толуол, ксилол, сольвент)	175	195	39	11	152
Кетоны (ацетон, метил-изобутилкетон)	142	146	4	2	146
Сложные эфиры (ацетаты)	157	164	12	4	150
Спирты (этиловый, бутиловый и др.)	146	157	17	7	162
Гликоли и их эфиры	132	136	10	2	140

определяется предельно допустимыми концентрациями в воздухе рабочей зоны (ПДК<sub>р.з.</sub>). В некоторых странах нормируется содержание некоторых особо токсичных растворителей (например, ароматических) в лакокрасочных материалах.

Это все определяет постоянную тенденцию снижения потребления растворителей. Так, за период с 1977—1982 г. потребление органических растворителей в США уменьшилось с 2058 до 1700 тыс. т или на 15%. В 1987 г. расход растворителей предполагается сократить до 1570 тыс. т [154, с. 7].

Снижению потребления растворителей способствует также постоянное повышение цен на нефть на мировом рынке. Причем максимальный рост цен характерен для растворителей, получаемых непосредственно из нефти (ароматических и алифатических углеводородов). Примером этого могут служить цены на растворители в ФРГ и Японии (табл. 36) [155, 156].

Несмотря на постоянную тенденцию к снижению потребления растворителей материалы с их использованием сохраняют прочные позиции благодаря высоким эксплуатационным свойствам покрытий, полученных из них. По прогнозам полагают, что даже в

2000 г. сохранится определенное потребление растворителей в лакокрасочных материалах [157].

Прочные позиции лакокрасочных материалов с использованием растворителей подтверждаются данными по производству растворителей в ФРГ, Японии и Англии, в % к общему объему лакокрасочных материалов:

	1977 г.	1978 г.	1980 г.	1981 г.
ФРГ	9,2	9,1	—	9,2
Япония	18,5	18,0	17,3	18,6
Англия	—	7,8	—	—

Как видно из этих данных, наибольшее количество лакокрасочных материалов, содержащих растворители, выпускается в Японии, в ФРГ и Англии количество лакокрасочных материалов с использованием растворителей значительно меньше.

Общее количество некоторых растворителей, выпускаемых в ряде капиталистических стран и являющихся также полупродуктами органического синтеза, по данным 1980 г., составляет, тыс. т [158]:

	ФРГ	Велико-британия	Италия	США	Франция	Япония
Бензол	918	858	449	5090	547	2060
Толуол	261	230	287	5092	64	907
Ксилол	356	—	284	3936	216	1195
Метилловый спирт	823	—	172	3206	344	836

(1979 г.)

Производство различных растворителей в Японии в 1982 г. составило, тыс. т [159]:

Бензол чистый	1814,7	Циклогексан	426,2
Толуол чистый	833,6	Метилловый спирт	625,3
Ксилолы	1229,3	Бутиловый спирт	234,2
Ацетон	228,9	Этиленгликоль	384,9

Интересны данные по производству эфиров уксусной кислоты в капиталистических странах, которое сосредоточено в основном в США, Японии и ФРГ [160]. Характерно, что в США и ФРГ эти продукты производятся из уксусной кислоты, причем в Западной Европе в 1979 г. для этой цели было израсходовано 16% всей потребляемой уксусной кислоты, в США — 15%. В Японии на производство сложных эфиров уксусной кислоты расходуется значительно меньше — 5,5%, что объясняется использованием ацетальдегида для синтеза этилацетата.

ТАБЛИЦА 37. Производство эфиров уксусной кислоты, тыс. т

Продукт	1970 г.	1975 г.	1976 г.	1977 г.	1978 г.	1979 г.	Средне- годовой прирост производ- ства в 1971— 1979 гг., %
С Ш А							
Этилацетат, 85%-ый	73,2	89,7 (1974 г.)	97,8	98,8	82,5	—	1,50 (1971— 1978 гг.)
Бутилацетат	33,7	34,9 (1974 г.)	51,0	51,8	55,4	—	6,50 (1971— 1978 гг.)
И т а л и я							
Ацетаты	52,7	54,6	72,6	63,2	58,1	64,6	2,55 (1972— 1979 гг.)
Ф Р Г							
Метилацетат	16,9	7,7	7,3	8,1	13,2	15,1	1,30
Этилацетат	69,0	60,0	72,0	66,4	81,4	79,8	1,85
Бутыл- и изо- бутилаце- таты	31,9	42,7	48,7	53,3	70,6	66,2	8,45
Я п о н и я							
Этилацетат	73,8	78,2	91,0	99,0	92,5	106,4	4,15
Бутилацетат	14,4	20,4	24,9	27,7	30,1	36,4	10,80

В табл. 37 приведены данные, характеризующие уровень производства сложных эфиров уксусной кислоты в ряде капиталистических стран.

Среди эфиров уксусной кислоты в капиталистических странах по масштабам производства и потребления ведущее место занимает этилацетат. Однако среднегодовые темпы прироста его в 1971—1979 гг. невысоки, что объясняется появлением растворителя метилэтилкетона, который имеет свойства, подобные этилацетату, но стоит несколько дешевле. Так, в 70-е годы цены на 1 т этилацетата в США колебались от 265 до 565 долларов, а метилэтилкетона — от 231 до 507 долларов. Однако этилацетат считается менее токсичным продуктом, чем метилэтилкетон, что обес-

печивает устойчивый спрос на него со стороны тех отраслей промышленности, где имеет место жесткий контроль на применение токсичных органических растворителей.

Крупнейшим производителем эфиров уксусной кислоты в США считается фирма «Юнион Карбайд». На ее долю приходится 30 % мощности заводов по выпуску этилацетата, 33 % — бутилацетата, 60 % — изопропилацетата.

Применение фреонов 11, 12, 114 в настоящее время ограничено в США, Швеции, Канаде, Таиланде. В странах ЕЭС их использование сокращено на 35—50 % [161]. Предполагается, что эти фреоны разрушают озоновую оболочку атмосферы, уменьшающую поток ультрафиолетового излучения, достигающего поверхности планеты. Более безопасным является фреон 113, который по прогнозам на 1990 г. будет производиться в США в количестве 66,7 тыс. т в год [162].



## П Р И Л О Ж Е Н И Е 1. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С РАСТВОРИТЕЛЯМИ

В качестве пленкообразователей для лакокрасочных материалов используются многие органические вещества, способные после нанесения на поверхность образовывать пленочное покрытие.

Пленкообразователи могут иметь различное агрегатное и фазовое состояние, иметь различный химический состав, и в зависимости от этого растворители для них выполняют различные роли, различен и характер взаимодействия растворителя и пленкообразователя. Известно, что пленкообразователь может быть нанесен из жидкого и твердого состояния, возможно также нанесение пленкообразователя из газообразного состояния, например, в результате полимеризации мономера на подложке из газовой фазы. Последний способ пока не нашел широкого практического применения.

Вопрос о фазовом состоянии пленкообразователя имеет двойной смысл. Для лакокрасочных материалов могут использоваться пленкообразователи, находящиеся как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии. Во втором случае можно говорить об определенной степени фазовой неоднородности. С другой стороны, пленкообразователь может применяться в виде дисперсии в органической жидкости, воде или в газе, т. е. в виде двухфазной системы. В этом случае следует говорить о многокомпонентной пленкообразующей системе на основе пленкообразователя. Если пленкообразующая система — раствор пленкообразователя, то она однофазна.

Наиболее сильное влияние на характер взаимодействия растворителей с пленкообразователем оказывает его молекулярная масса. Молекулярная масса полимеров зависит от степени полимеризации, т. е. от числа мономерных звеньев повторяющихся в полимерной цепи. В качестве пленкообразователей для лакокрасочных материалов используют вещества со степенью полимеризации от 1 до  $10^4$  и гораздо реже до  $10^6$ . Полимеры со степенью полимеризации от 1 до 10 и с молекулярной массой до 1000 — олигомеры — являются традиционными пленкообразователями для лакокрасочных материалов, в частности для систем, содержащих растворители.

Предпочтительность использования олигомеров для лакокрасочных материалов обусловлена влиянием молекулярной массы на одно из основных свойств растворов полимеров — вязкость. Чем выше молекулярная масса полимера, тем выше вязкость его растворов при одинаковой концентрации, для получения рабочей (малярной) вязкости растворов необходимо добавлять большее количество растворителя, что экономически и экологически не выгодно. Если для олигомеров влияние молекулярной массы практически не заметно, то для полимеров с молекулярной массой порядка  $10^4$ — $10^5$  оно весьма существенно. Так, если перхлорвинил марки ПСХ-ЛН имеет вязкость 20 %-ного раствора 0,05—0,15 Па·с, то вязкость раствора той же концентрации для более высокомолекулярной марки ПСХ-ЛС составляет 0,5—1,0 Па·с. Поэтому для растворных пленкообразующих систем полимеры с молекулярной массой более 50 000 применяются редко.

Необходимо отметить также, что с увеличением молекулярной массы полимера уменьшается совместимость его с различными веществами, в том числе и с органическими растворителями. Следовательно, чем меньше молекулярная масса полимера, тем шире круг растворителей, в которых он растворяется.

Роль молекулярной массы пленкообразователей при взаимодействии их с растворителями проявляется не только в вязкости растворов, но отражается и на других технологических свойствах лакокрасочных материалов, например на технологичности нанесения их методами распыления. При распылении лакокрасочных материалов на основе полимеров с высокой молекулярной массой может возникнуть нитеобразование, затрудняющее процесс нанесения и ухудшающее качество покрытий.

Молекулярная масса оказывает значительное влияние на удерживание остаточных растворителей в покрытиях.

Полимеры, в отличие от низкомолекулярных веществ, не имеют определенного значения молекулярной массы, поскольку их макромолекулы имеют различную длину. Для характеристики молекулярной массы полимеров используют среднее ее значение. Усреднение проводят по количеству (числу) молекул с определенной массой (среднечисловая молекулярная масса) или по массовой доле молекул с определенной массой (среднемассовая молекулярная масса). Та или иная величина получается в зависимости от способа определения. Осмометрическим, эбулиоскопическим, криоскопическим и химическим методами находят среднечисловую молекулярную массу, а методом светорассеяния — среднемассовую молекулярную массу. Наиболее точной характеристикой молекулярной массы служат дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения, представляющие собой пики, ширина которых свидетельствует о полидисперсности полимера.

Растворимость полимеров зависит и от их строения (структуры). Это понятие включает в себя как химическое строение макромолекул и их геометрические параметры, так и их взаимное расположение в массе — надмолекулярную структуру.

Основными характеристиками химического строения макромолекул является строение основной цепи и строение боковых заместителей. Если основная цепь составлена из углеродных атомов, то такие полимеры называются карбоцепными (полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, акрилаты и т. д.). При включении в основную цепь атомов других элементов (кислорода, азота, фосфора и т. д.) полимеры называются гетероцепными (полиэфиры, карбамидные смолы, полиуретаны и т. д.). Если основная цепь не содержит атомов углерода, то такие полимеры относятся к классу элементоорганических (например, кремнийорганические).

Большое влияние на все свойства полимеров, в том числе на их растворимость и свойства растворов, оказывают боковые заместители, их размеры, строение и, главное, полярность. Боковые заместители могут быть неполярными углеводородными радикалами, а могут быть полярными группами — гидроксильными, карбоксильными, аминными и т. д.

Как боковые заместители, так и основная цепь вносят свой вклад во внутри- и межмолекулярное взаимодействие и, следовательно, в подвижность макромолекул, физико-механические свойства полимеров и их взаимодействие с растворителями. Приме-

ром этого может служить полибутилметакрилат, который имеет температуру стеклования около 10 °С, весьма эластичен при нормальной температуре и растворяется в алифатических углеводородах с небольшой добавкой ароматических. Сополимеризацией бутилметакрилата с 5 % метакриловой кислоты получают жесткий полимер, растворимый только в полярных растворителях. Таким образом, введение даже незначительного количества карбоксильных групп в качестве боковых заместителей увеличивает внутри- и межмолекулярное взаимодействие и существенно изменяет свойства полимера.

На растворимость полимеров большое влияние оказывает геометрическая структура макромолекул. Линейные полимеры растворяются лучше, чем разветвленные, причем частые короткие ответвления мало влияют на растворимость полимеров, но придают им жесткость и повышают вязкость растворов, длинные же ответвления значительно ухудшают растворимость полимеров и разрыхляют их структуру.

Полимеры с поперечными связями между макромолекулами, называются пространственными или «трехмерными» (сшитыми). Такие полимеры практически нерастворимы. На свойства таких полимеров существенное влияние оказывает частота сетки, образованной поперечными связями. Она выражается средним значением молекулярной массы отрезка цепи между узлами сетки. Если в массе полимера остаются молекулы, не охваченные общей сеткой, они вымываются при экстракции. Содержание остатка при этом характеризует содержание гель-фракции. Если основная масса полимера растворима, а поперечными связями охвачены лишь отдельные участки объема полимера, то содержание последних характеризует золь-фракцию.

Пространственные полимеры не используются в качестве пленкообразователей, однако их часто стремятся получить в процессе пленкообразования; это значительно улучшает свойства покрытий. Известны случаи применения пространственных полимеров в виде водных и органодисперсий.

Свойства сшитых полимеров, в частности реологические, зависят не только от плотности сшивок, но и от регулярности их распределения. На регулярность сетки поперечных связей в гелях полимеров существенное влияние оказывают растворители. Повышение содержания растворителя в исходных растворах приводит к увеличению дефектности сеток. Это в свою очередь отражается на механических свойствах конечных гелей, в частности приводит к росту модуля упругости. Путем регулирования топологии сеток можно достигать высокоэластичности, несмотря на высокую плотность сшивок [163].

Большое значение имеет регулярность построения макромолекул, в частности, расположение боковых заместителей. Регулярность в построении макромолекул создает условия для плотного расположения макромолекул и способствует кристаллизации. В отличие от низкомолекулярных веществ полностью кристаллические полимеры практически отсутствуют, однако степень кристалличности может достигать 90—95 %. Плотные упаковки макромолекулы с регулярной структурой образуют кристаллическую фазу, называемую кристаллитами. Кристаллиты окружены макромолекулами, не способными кристаллизоваться и образующими аморфную фазу.

Наличие кристалличности существенно влияет на все свойства полимеров, в том числе и на растворимость. Кристаллические полимеры практически нерастворимы в органических растворителях ниже температуры плавления кристаллической фазы. Поэтому в лакокрасочной промышленности их можно использовать только в виде органо- и аэродисперсий. Из растворов такие пленкообразователи могут наноситься только при нагревании.

Для аморфных полимеров с нерегулярной структурой также характерно образование надмолекулярных структур, хотя и не столь упорядоченных как для кристаллических полимеров. Наиболее мелкими элементарными надмолекулярными образованиями принято считать пачки, которые образуются сложением макромолекул. Из всего многообразия надмолекулярных структур аморфных полимеров наиболее общими можно считать глобулярные и фибриллярные. Глобулярные надмолекулярные образования — микросферические или близкие к сферическим частицы — свойственны для гибкоцепных полимеров в стеклообразном состоянии. Они могут состоять из нескольких или даже из одной макромолекулы. Фибриллярные надмолекулярные образования — частицы вытянутой формы — чаще всего состоят из пачек или отдельных молекул аморфных или частично кристаллизующихся полимеров. Пачки могут укладываться в ленты, которые образуют фибриллы или даже разветвленные структуры — дендриты.

Вид структуры зависит от природы полимера и его предшественников — способа получения и выделения из реакционной массы.

Надмолекулярная структура полимеров влияет на их свойства, в том числе на диффузию растворителя в полимер и скорость растворения. Образование плотных структур затрудняет проникновение растворителя и тем самым замедляет растворение.

При получении концентрированных растворов полимеров, каковыми и являются растворы для лакокрасочных материалов, в мягких условиях надмолекулярные образования переходят в раствор и оказывают существенное влияние на его свойства. Структура концентрированных растворов в основном определяется наличием надмолекулярных образований, которые как переходят из твердого полимера, так и образуются вновь. За счет межмолекулярного взаимодействия возможно также образование пространственной сетки, охватывающей всю массу раствора.

Надмолекулярные образования в растворах могут быть флуктуационного и нефлуктуационного характера. Первые постоянно образуются и распадаются в результате теплового движения. Последние постоянно присутствуют в растворах. Флуктуационные образования имеют место в разбавленных растворах. По мере увеличения концентрации и ухудшения качества растворителя скорость распада флуктуационных образований падает, продолжительность их существования увеличивается и они становятся необратимыми агрегатами.

Важным отличием полимеров от низкомолекулярных веществ является то, что в деформационных процессах могут участвовать не целые макромолекулы, а их участки — сегменты\*. Сегменталь-

\* В отличие от структурных сегментов (одно мономерное звено) сегменты, определяющие деформационные свойства макромолекул, называются кинетическими и в зависимости от вида полимера включают в себя различное число мономерных звеньев.

ная подвижность реализуется в физическом состоянии, которое присуще только полимерам — в высокоэластическом. При низкой температуре сегментальная подвижность затруднена — полимер находится в стеклообразном состоянии. В стеклообразном состоянии обратимая деформация невелика — полимер твердый и хрупкий. При достижении определенной температуры, называемой температурой стеклования, полимер переходит в высокоэластическое состояние, характеризующееся большой обратимой деформацией.

В качестве пленкообразователей для лакокрасочных материалов обычно используют полимеры, находящиеся в стеклообразном состоянии, т. е. с температурой стеклования 50 °С и выше. Полимеры с низкой температурой стеклования (ниже 0 °С), при нормальной температуре пребывающие в высокоэластическом состоянии, называются эластомерами. Это чаще всего каучуки, которые в лакокрасочных материалах используются реже. Итак, физическое состояние полимера, его температура стеклования оказывает существенное влияние на растворение полимера и формирование покрытия из раствора.

В заключение необходимо рассмотреть выпускные формы пленкообразователей, лакокрасочных полупродуктов и материалов, для которых используют растворители.

Изготавливаемые промышленностью пленкообразователи в зависимости от их вида, способа получения и транспортировки имеют различные выпускные формы.

Олигомеры, в зависимости от того, жидкие они или твердые, могут поставляться в чистом виде (100 %-ный продукт) или в виде растворов (лаков). Жидкие олигомеры могут выпускаться в виде 100 %-ных продуктов только в том случае, если они имеют не слишком высокую вязкость (например, жидкие эпоксидные смолы). Жидкие олигомеры с высокой вязкостью (например, алкиды) растворяются уже на стадии производства в горячем состоянии, и выпускной формой их служат лаки.

Твердые олигомеры также чаще всего выпускаются в виде лаков. Однако известны их 100 %-ные выпускные формы в виде кусков или гранул. Гранулы — наиболее прогрессивная выпускная форма, поскольку она удобней для внутрицеховой транспортировки, загрузки и растворения. Вместо гранул олигомеры иногда выпускаются в виде чешуек («чипсов»).

Для изготовителей лакокрасочных материалов наиболее удобной формой поставки пленкообразователя является 100 %-ный продукт. Ограничением для этой выпускной формы является температура его размягчения. При температуре размягчения ниже 80 °С возможно слипание олигомера, особенно в летнее время.

Выпускные формы полимеров также зависят от способа их изготовления и назначения.

При эмульсионной полимеризации получают водные дисперсии полимеров, которые поставляются для изготовления воднодисперсионных лакокрасочных материалов. Для лакокрасочных материалов других типов из водных дисперсий выделяют 100 %-ный полимер и поставляют его в виде мелкого порошка: первичных частиц размером порядка 0,1 мкм и их агрегатов. При необходимости поставки лаков подобных полимеров их растворяют в соответствующих растворителях.

При суспензионной полимеризации получают порошкообразные полимеры с частицами размером 0,1—1 мм. Благодаря сравнительно большим размерам частицы порошка не образуют агрегатов и не комкуются при контакте с растворителем, поэтому суспензионные полимеры растворяются лучше, чем полимеры, полученные эмульсионной полимеризацией. Это не исключает возможности поставки суспензионных пленкообразователей в виде лаков.

Менее распространенный в промышленности способ полимеризации — полимеризация в растворе — дает возможность получать лаки. Однако не всегда растворитель, оптимальный с точки зрения применения в лакокрасочных материалах, является оптимальным для процесса полимеризации. В этом случае полимер выделяют из раствора тем или иным способом (осаждение, распылительная сушка и т. д.) и поставляют в виде порошка или вновь растворяют, но уже в растворителе, пригодном для лакокрасочных материалов.

Еще одним видом выпускной формы пленкообразователей вместе с пигментами являются суховальцованные пасты. Суховальцованные пасты получают путем обработки пигмента с пленкообразователем и пластификатором на вальцах. В результате обработки пигмент диспергируется и смачивается пленкообразователем. Суховальцованные пасты имеют вид чешуек («чипсов»). При их использовании отпадает необходимость в применении диспергирующего оборудования. Приготовление лакокрасочных материалов заключается в растворении чипсов с добавкой пленкообразователя в соответствующем растворителе. Эта технология чаще всего применяется при изготовлении лакокрасочных материалов на основе нитрата целлюлозы, реже — в производстве перхлорвиниловых эмалей.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРИТЕЛЕЙ

С <sub>p</sub> С <sub>r</sub> ДН° ДФ° ДН <sub>ст</sub> ДН <sub>пл</sub> ДН <sub>исп</sub>	— молярная теплоемкость вещества в стандартном состоянии, Дж/(моль·К) — энтропия вещества в стандартном состоянии, Дж/(моль·К) — стандартная теплота образования, т. е. изменение энтальпии при реакции образования данного соединения из простых веществ, когда каждое из реагирующих веществ находится в стандартном состоянии, кДж/моль; — стандартная энергия образования Гиббса, т. е. изменение изобарного потенциала при реакции образования данного соединения из простых веществ, когда каждое из реагирующих веществ находится в стандартном состоянии, кДж/моль; — теплота сгорания вещества, кДж/моль; — изменение энтальпии при плавлении (теплота плавления), кДж/моль; — изменение энтальпии при испарении (теплота испарения), кДж/моль.	С <sub>p</sub> Дж моль·К	С <sub>r</sub> Дж моль·К	ДН° кДж моль	ДФ° кДж моль	ДН <sub>ст</sub> кДж моль	ДН <sub>пл</sub> кДж моль	ДН <sub>исп</sub> кДж моль	Растворитель
С <sub>p</sub>	— молярная теплоемкость вещества в стандартном состоянии, Дж/(моль·К)								
С <sub>r</sub>	— энтропия вещества в стандартном состоянии, Дж/(моль·К)								
ДН°	— стандартная теплота образования, т. е. изменение энтальпии при реакции образования данного соединения из простых веществ, когда каждое из реагирующих веществ находится в стандартном состоянии, кДж/моль;								
ДФ°	— стандартная энергия образования Гиббса, т. е. изменение изобарного потенциала при реакции образования данного соединения из простых веществ, когда каждое из реагирующих веществ находится в стандартном состоянии, кДж/моль;								
ДН <sub>ст</sub>	— теплота сгорания вещества, кДж/моль;								
ДН <sub>пл</sub>	— изменение энтальпии при плавлении (теплота плавления), кДж/моль;								
ДН <sub>исп</sub>	— изменение энтальпии при испарении (теплота испарения), кДж/моль.								
		143,3	388,96	—167,43	—2,93	4200,77	13,05	28,91	Гексан
		166,22	428,39	—188,1	8,13	4860,44	14,05	31,76	Гептан
		212,0	506,4	—229,36	24,97	6179,83	15,49	37,92	Нонан
		234,93	545,41	—250,0	33,39	6839,50	28,76	39,81	Декан
		257,81	584,42	—270,67	41,82	7499,18	22,21	41,56	Ундекан
		83,05	293,3	—77,35	38,67	3324,30	0,609	27,49	Циклопентан
		106,43	298,66	—123,31	31,80	3958,67	2,68	30,75	Циклогексан
		135,21	343,83	—154,99	27,32	4607,28	6,76	31,76	Метилциклогексан
		81,79	269,58	83,05	129,84	3306,25	9,85	30,79	Бензол
		103,91	320,2	50,07	122,47	3953,60	6,63	33,56	Толуол
		133,45	353,26	19,02	122,25	4602,88	13,62	36,87	о-Ксилол
		127,75	358,2	17,26	119,0	4601,12	11,59	36,62	m-Ксилол
		127,0	352,9	17,98	121,3	4601,84	17,14	36,33	p-Ксилол
		151,93	389,13	3,94	137,17	5268,13	7,123	37,96	Изопропибензол (кумол)
		166,93	378,27	169,19	85,94	4409,98	—	39,81	
		167,77	375,09	182,56	73,53	6282,91	—	38,97	цис-Декалин (цис-Декагидро-нафталин)
		75,00	295,35	—216,71	—152,1	1788,29	5,72	32,32	транс-Декалин (транс-Декагидро-нафталин)
		152,94	196,93	—279,39	—233,22	—	—	—	Ацетон
		—	253,5	—398,39	—116,82	2730,62	12,61	31,8	Метилэтилкетон
		—	259,78	—278,61	—315,93	—	7,54	26,73	1,4-Дноксан
		43,95	240,05	—463,83	—162,11	716,07	3,172	35,32	Днэтилкетон эфир
		73,70	278,43	—201,46	—167,64	1372,64	5,028	38,63	Этилэцетат
		—	318,0	—256,75	—163,89	2013,3	5,2	16,3	Метиловый спирт
		—	306,71	—275,82	—175,62	1989,4	5,38	40,22	Этиловый спирт
		—	355,3	—284,46	—158,07	2675,73	9,28	43,87	Пропиловый спирт
		—	324,3	—324,63	—189,3	2636,77	6,79	43,87	Изопропиловый спирт
		—	382,13	—353,18	—186,41	—	4,50	39,72	Бутиловый спирт
		—	324,01	—398,47	—313,5	—	11,65	46,09	трет-Бутиловый спирт
		—	—	—398,47	—	1181,16	1,79	56,98	Амниловый спирт
		—	—	—351,33	—	3732,03	1,79	45,56	Этилглицерин
		—	—	—161,27	—	3747,12	8,98	50,53	Циклогексанол
		40,81	234,81	82,12	—58,66	688,0	6,44	29,41	Бензильовый спирт
		65,07	295,90	—100,56	—67,04	373,75	9,22	30,04	Метилхлорид
		83,55	310,19	—106,85	—64,11	156,29	2,51	29,41	Бензильовый спирт
		78,02	309,89	—	—	—	6,91	24,97	Хлороформ
		102,95	356,57	—	—	—	—	36,87	Четыреххлористый углерод
		100,94	363,23	—	—	—	—	38,55	Фтортрихлорметан
		97,21	313,66	—	—	—	—	38,55	1,1,1,2-Тетрахлорэтан
		57,40	275,41	—74,83	—6,96	709,09	7,54	36,58	1,1,2,2-Тетрахлорэтан
		—	—	—140,78	—	—	—	38,33	Хлорбензол
		—	—	—167,81	—	—	—	38,13	Нитрометан
		—	—	—183,44	—	—	—	—	Нитроэтан
		—	—	—	—	—	—	—	1-Нитропропан
		59,58	262,08	—	—	—	—	27,22	2-Нитропропан
		—	—	—	—	—	—	—	Фуран

1. *Hildebrand J. H.* — J. Am. Chem. Soc., 1916, v. 38, p. 1452; *Scatchard G.* — Chem. Rev., 1931, v. 8, p. 321. 2. *Growley J. D., Teague G. S., Lowe I. W.* — J. Paint Techn., 1967, v. 39, № 504, p. 19. 3. *Hansen Ch. M. e. a.* — Ibid., 1967, v. 39, № 505, p. 104; № 511, p. 511. 4. *Small P. A.* — J. Appl. Chem., 1953, v. 3, p. 71. 5. *Ван Кревелен Д. В.* Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. 416 с. 6. *Ной К. Л.* — J. Paint Techn., 1970, v. 42, p. 76. 7. *Glemeling J., Rasmussen D. J., Fredenslund G.* — Ind. Eng. Chem. Process, 1982, v. 21, № 2, p. 118. 8. *Teas J. P.* — Ibid., 1968, v. 40, № 516, p. 19. 9. *Лоев А. М., Лаврищев Л. П.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1977, № 4, с. 4. 10. *Папков С. П.* Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971. 362 с.

11. *Рейнольдс В. В.* Физическая химия нефтяных растворителей. Л.: Химия, 1967. 184 с. 12. Производство углеводородных растворителей. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1979. Вып. 3. 132 с. 13. *Моцарев Г. В., Успенская Г. Н.* Хлорпроизводные алкилароматических углеводородов. М.: Химия, 1983. 152 с. 14. *Семенов С. С.* Производство ароматических углеводородов из сланцевого газового бензина. Таллин, 1968, 11 с. 15. *Рамазанзаде М. М.* — Изв. вузов. Нефть и газ, 1974, № 4, с. 65. 16. *Лыков М. В.* Защита от коррозии резервуаров, цистерн, тары и трубопроводов для нефтепродуктов бензостойкими покрытиями. М.: Химия, 1978. 240 с. 17. *Алиев Д. А., Рамазанзаде М. М.* — Азерб. нефтяное хозяйство, 1970, № 4, с. 41. 18. *Кочнова З. А., Сорокин М. Ф., Графкин Б. Н. и др.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1970, № 4, с. 55. 19. *Сигаева Н. Н., Гумерова Э. Ф., Минскер К. С.* — В кн.: Новое в реологии полимеров. М. 1981. Вып. 2, с. 249. 20. Лакокрасочные материалы и их применение, 1983, № 4, с. 53.

21. *Стекольников М. Н., Павлова А. А., Савченкова В. П. и др.* — Там же, 1983, № 1, с. 55—56. 22. *Ярецки Е., Мухина Т. И., Смидович Е. В.* — Химия и технология топлив и масел, 1974, № 7, с. 19. 23. *Надуткина С. И., Кива В. Н., Дейнеко П. С. и др.* — Там же, 1976, № 7, с. 3. 24. *Вершук В. И., Гурич Н. А.* Методы анализа сырья и полупродуктов канифольно-скипидарного производства. М. — Л.: Гослесбумиздат, 1960. 191 с. 25. Методы анализа лакокрасочных материалов. М.: Химия, 1974. 472 с. 26. *Черных С. П., Советова С. С.* — Хим. пром., 1977, № 5, с. 33. 27. *Ицко Э. Ф.* Защита от коррозии резервуаров питьевой воды. Л.: ЛДНТП, 1973. 36 с. 28. *Масачутов В. Ф., Леонтьев А. С., Лакиза С. М.* — Химическая промышленность, 1976, № 9, с. 7. 29. *Черных С. П., Хчяян Х. Е., Аврех Г. Л.* — Там же, 1983, № 1, с. 38. 30. *Едигарова Э. И., Смирнова Н. А., Серебряков Б. Р. и др.* — Там же, 1976, № 9, с. 9.

31. *Нестеров А. Ф., Чекмаева Г. Е., Юрманская И. П. и др.* — ЖПХ, 1975, т. 48, № 8, с. 1874. 32. *Романов В. В., Астахин А. В.* — Научные труды Мбсковского лесотехнического института, 1978, № 108, с. 117. 33. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана/Под ред. М. С. Фурмана и А. М. Гольдмана. М.: Химия, 1967. 240 с.

34. Окись этилена/Под ред. П. В. Зимакова. М.: Химия, 1967. 320 с. 35. *Дымент О. Н., Казанский К. С., Мирошников А. М.* Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1976. 376 с. 36. *Лебедев Н. Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1975. 736 с. 37. *Кузьменко И. Е., Лейнасаре Д. А.* Пропелленты для аэрозольных упаковок. Л.: Химия, 1970. 206 с. 38. *Верхоланцев В. В.* Водные краски на основе синтетических полимеров. Л.: Химия, 1968. 200 с. 39. *Власов Г. М., Козюберда Г. И., Титова Г. С. и др.* — Химическая промышленность, 1975, № 3, с. 30. 40. *Мирошников А. М., Осадчий В. Л., Помойкин И. Г. и др.* — Там же, 1982, № 12, с. 20.

41. *Левитин Б. М., Меламед Ц. Е., Морозова С. Ф. и др.* — Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1977, № 1, с. 30. 42. *Кронич И. Г., Добровольский С. В., Николаев Ю. Т. и др.* — Химическая промышленность, 1982, № 11, с. 13. 43. *Чалмерс Л.* Химические средства в быту и промышленности. Л.: Химия, 1969. 528 с. 44. *Концова Л. В., Черноусова Ю. М., Петыхин Ю. М. и др.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1981, № 5, с. 59—60. 45. *Морозов И. Р., Григорьева Т. П., Вагова З. Е. и др.* — Там же, 1968, № 5, с. 8. 46. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов. Справочное пособие/Под ред. М. М. Гольдберга. М.: Химия, 1978. 512 с. 47. *Деревянко Р. Ш., Морзунова Е. Т., Винцовская А. Т. и др.* — Химическая промышленность, 1976, № 5, с. 322. 48. *Попов Н. Г., Лендер Ю. В., Вислогузова В. Г.* — Там же, 1976, № 11, с. 13. 49. *Леонов В. Е., Лободин С. С.* — Журнал ВХО им. Менделеева, 1984, т. 29, № 4, с. 414. 50. *Shweizer E.* — Deut. Farb. Zeit, 1976, № 10, S. 486.

51. *Гапанович Л. И.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1976, № 6, с. 61. 52. *Хчяян Х. Е., Иоффе А. Э., Мак Н. Е.* — Химическая промышленность, 1976, № 5, с. 9. 53. *Братолобов А. С.* Лакокрасочные материалы и их применение, 1978, № 2, с. 25. 54. *Мачевская Р. А., Мочалова О. С.* Подготовка поверхности под окраску. М.: Химия, 1971. 120 с. 55. *Будушков С. Ф., Томановская В. Ф.* — Журнал ВХО им. Менделеева, 1969, т. 14, № 3, с. 307. 56. *Шигорина И. И., Егоров Б. Н., Тимофеева Л. Н.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1978, № 2, с. 47. 57. *Walsahm J. G., Edwards G. D.* — J. Paint Techn., 1971, v. 43, № 554, p. 64. 58. *Tager A. A.* — Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с. 59. *Vennet R. R.* — Am. Paint J., 1963, v. 47, № 55, p. 50. 60. *Зубов П. И., Воронков В. А., Сухарева Л. А.* — Высокомол. соед., 1968, т. 10Б, с. 92.

61. *Saarder C. H., Colon H. O. jr.* — J. Paint Techn., 1974, v. 46, № 591, p. 76. 62. *Завьялов А. Н., Глязковский Ю. В., Завьялова З. А.* — Высокомол. соед., 1970, т. 12А, с. 2362. 63. *Дринберг С. А., Фрост Е. И., Рожков Ю. П. и др.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1972, № 1, с. 13. 64. *Папков С. П., Диброва А. К.* — Высокомол. соед., 1983, т. 25А, № 3, с. 630. 65. *Saary Z., Goff P. L.* — J. Paint Techn., 1973, v. 45, № 583, p. 45. 66. *Hansen Ch. M.* — Progress in Organic Coatings, 1983, v. 11, № 3, p. 219. 67. *Rocklin A. L., Bonner D. C.* — J. of Coat. Techn., 1980, v. 52, № 670, p. 27. 68. *Чесунов В. М., Васенин Р. М.* — Высокомол. соед., 1961, т. 9А, с. 2067. 69. *Rock-*

lin A. L. — J. Coat. Techn., 1976, v. 48, № 692, p. 45. 70. *Верхоланцев В. В.* Физико-химия пленкообразующих веществ. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1973. 127 с.

71. *Онегин В. И.* Формирование лакокрасочных покрытий древесины. Л.: Издательство ЛГУ, 1983. 149 с. 72. *Яковлев А. Д., Евстигнеев В. Г., Гисин П. Г.* Оборудование для получения лакокрасочных покрытий. Л.: Химия, 1982. 192 с. 73. *Marwedel C.* — Farbe u. Lack, 1968, Bd. 74, № 1, S. 12. 74. *Дринберг С. А., Ицко Э. Ф., Шрейнер С. А.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1972, № 3, с. 84. 75. *Romsbotham J.* — J. OCCA, 1979, v. 62, № 9, p. 359. 76. *Rosenthal W. S., Mc. Vane.* — J. Paint Techn., 1974, v. 45, № 584, p. 73. 77. *Ницберг Л. В., Фиргер С. М., Амфитеатрова Т. А. и др.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1968, № 1, с. 22. 78. *Крылова К. П., Иванова Л. В., Спасов В. А. и др.* — Там же, 1970, № 4, с. 39. 79. *Кононова З. К., Шабанова А. Г., Яблоко Б. М. и др.* — Там же, 1980. № 6, с. 14. 80. *Костюченко Г. Ф., Смирнов Г. А., Агафонов Г. И. и др.* — Там же, 1979, № 3, с. 7—9.

81. *Беляева К. П., Брискина О. М., Закс Ю. Б. и др.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1966, № 3, с. 26. 82. *North A. G.* — J. OCCA, 1961, v. 44, № 2, p. 119. 83. *Stromberg S. E., Wind G. J.* — J. of Paint Techn., 1968, v. 40, № 525, p. 459. 84. *Ермилова Т. А., Майорова С. А.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1980, № 2, с. 37. 85. *Culver L. J.* — Modern Paint and Coatings, 1982, Okt., p. 133. 86. *Hill L. W., Brandenburger L. B.* — Progr. in Org. Coat., 1983, v. 11, № 3, p. 219. 87. *Kornum L. O.* — J. OCCA, 1980, v. 63, № 3, p. 103. 88. *Straffa J. J., Dillon P. W., Semp R. H.* — J. Coat. Techn., 1978, v. 50, № 647, p. 39. 89. *Коган Н. Д.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1982, № 2, с. 31. 90. *Толмачев И. А., Верхоланцев В. В.* Новые воднодисперсионные краски. Л.: Химия, 1979. 200 с.

91. *Фартунин В. И., Верхоланцев В. В., Толмачев И. А.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1984, № 1, с. 23. 92. *Великосельская Л. Л., Дринберг С. А., Верхоланцев В. В.* — Там же, 1984, № 4, стр. 23—25. 93. *Космодемьянский Л. В.* — В кн.: Получение латексов и модификация их свойств. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977, с. 40. 94. *Лучанский Л. Н., Зурабян К. М., Давыдов А. В. и др.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1971, № 6, с. 16. 95. *Никитина С. А., Кулигина Н. В.* — Там же, 1968, № 3, с. 5—7. 96. *Лазурин Е. А., Самородов В. Т., Курлюченко Б. И., Космодемьянский Л. В.* — Каучук и резина, 1983, № 12, с. 11. 97. *Самородов В. Т., Космодемьянский Л. В., Копылов Е. П., Алексинский С. Ю.* — В кн.: Синтетические и искусственные латексы. Получение и модификация. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982, с. 12. 98. *Ефимов А. В., Бондарев В. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф.* — Высокомолекулярное соединение, 1983, 25, № 3, с. 642. 99. *Ермилов П. И.* Диспергирование пигментов. М.: Химия, 1971. 300 с. 100. *Яковлев А. Д.* Химия и технология лакокрасочных покрытий. Л.: Химия, 1981. 352 с.

101. *Гоц В. Л., Ратников В. Н., Гисин П. Г.* Методы окраски промышленных изделий. М.: Химия, 1975. 264 с. 102. *Гисин П. Г., Елисаветский А. М., Ратников В. Н.* — Лакокрасочные материалы

и их применение, 1966, № 4, с. 30. 103. *Гисин П. Г., Подробняк Г. С.* — Там же, 1966, № 5, с. 49. 104. *Поляков В. А., Гилязетдинов Л. П., Гуревич Е. И.* — Там же, 1983, № 6, с. 17—19. 105. *Лакокрасочные покрытия в машиностроении: Справочник/* Под ред. М. М. Гольдберга. М.: Машиностроение, 1974. 576 с. 106. *Губенский В. А.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1966, № 2, с. 19. 107. *Каверинский В. С., Смехов Ф. М., Скворцова Н. А., Лебедева И. З.* — Там же, 1978, № 6, с. 44. 108. *Крылова И. А., Коган Н. Д., Ратников В. Н.* Окраска электроосаждением. М.: Химия, 1982. 248 с. 109. *Лисовская Э. П., Попилов Л. Я.* Физико-химические методы очистки поверхности деталей и изделий в судостроении. Л.: Судостроение, 1973. 200 с. 110. *Генкина М. П., Лисовская Э. П.* Применение растворов водных моющих средств для обезжиривания и раскочервации. Л.: ЛДНТП, 1975. 32 с.

111. *Касимова Г. С., Кантерова Т. И.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1977, № 7, с. 77. 112. *Jonson P. G.* — Ind. Finish. a. Surface Coat., 1975, v. 27, № 325, p. 9. 113. *Joseph M.* — В кн.: Коррозия и защита металлов. М.: ВИНТИ, 1983, № 29, с. 21. 114. *Федюкова Р. И., Свистунова Н. М., Кулешова И. Д., Миронова Л. П.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1980, № 2, с. 52. 115. *Шапиро Б. Л.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1984, № 5, с. 67. 116. *Воробьева Г. Я.* Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. М.: Химия, 1975. 816 с. 117. *Ковалиско Ю. М., Спрыса К. В., Герасимович О. Е.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1976, № 6, с. 77. 118. *Ицко Э. Ф., Протасенко Н. В., Куцевалова Е. П. и др.* — Там же, 1976, № 6, с. 31. 119. *Ицко Э. Ф., Протасенко Л. В., Куцевалова Е. П.* Новые составы для удаления лакокрасочных покрытий. Л.: ЛДНТП, 1976. 24 с. 120. *Jorezyk E. R.* — Ind. Finishing, 1969, v. 45, № 10, p. 28.

121. *Ненахов С. А., Чалых А. Е., Крейтус А. Э. и др.* — В кн.: Модификация полимерных материалов. Рига: 1975, вып. 5, с. 179. 122. *Ицко Э. Ф.* Применение смывок для удаления лакокрасочных покрытий. Л.: ЛДНТП, 1985. 18 с. 123. *Оганцов К. Р.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1977, № 2, с. 74. 124. *Шуб Б. М., Коц А. В., Ротань В. Я.* — Там же, 1984, № 6, с. 21. 125. *Коррозия и защита химической аппаратуры: Справочное руководство.* Л.: Химия, т. 1, 1969. 556 с., т. 5, 1971. 368 с., т. 7, 1972. 440 с. 126. *Рейтлингер С. А.* Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 212 с. 127. *Newmann P. J., Nann G. J., Oliver J. K.* — J. Paint Techn., 1975, v. 47, № 609, p. 70. 128. *Hansen Ch. M.* — Färgoch Lack, 1964, Bd. 10, № 7, S. 169. 129. *Ицко Э. Ф., Дринберг С. А., Шрейнер С. А., Арван А. С.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1973, № 2, с. 49. 130. *Дринберг С. А., Коваленко В. М., Шешуков А. В.* — Там же, 1967, № 4, с. 13.

131. *Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Миренский Р. Б.* — Там же, 1984, № 1, с. 4. 132. *Зубов П. М., Сухарева Л. А.* Структура и свойства полимерных покрытий. М.: Химия, 1982. 256 с. 133. *Katz A., Mink W. F.* — J. OCCA, 1969, v. 52, p. 418. 134. *Панков С. П., Ефимова С. Г.* — Высокомолекулярное соединение, 1966, т. 8, № 1,



с. 1875. 135. Курбаналиев М., Тагер А. А., Древалъ В. Е. — Механика полимеров, 1968, № 2, с. 358. 136. Funke W., Zoll U. — X Congress FATIPES, 1970, p. 193. 137. Дринберг С. А., Заречкая Н. В., Моисеева О. М., Кастовская Е. Н. — Лакокрасочные материалы и их применение, 1978, № 4, с. 22. 138. Гуревич М. М., Ицко Э. Ф., Середенко М. М. Оптические свойства лакокрасочных покрытий. Л.: Химия, 1984. 120 с. 139. Беспалытнов Г. П., Крогов Ю. А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Л.: Химия, 1985. 528 с. 140. Вредные вещества в промышленности. Л.: Химия, 1976. Т. 1, 528 с. Т. II, 624 с.

141. Петренко Л. Т., Карюкаев Ю. С. Техника безопасности при окрасочных и изоляционных работах в судостроении. Л.: Судостроение, 1973. 180 с. 142. Иванникова Т. Ф., Филковская Т. А. Безопасность труда при нанесении лакокрасочных покрытий в машиностроении. М.: Машиностроение, 1981. 112 с. 143. Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности. Справочник/Под ред. И. В. Рябова. М.: Химия, 1970. 336 с. 144. Монахов В. Г. Методы исследования пожарной опасности веществ. М.: Химия, 1972. 414 с. 145. Кесаров В. М. — Журнал ВХО им. Менделеева, 1969, т. 14. № 4, с. 388. 146. Добромислова Т. М., Жиркова Л. К., Фишер Р. Я. и др. — Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 2, с. 87. 147. Кутковский М. Я., Лиущиц В. Я. — Там же, 1966, № 1, с. 67. 148. Дубинин М. М., Заверина Е. Д. — ЖТХ, 1961, т. 34, № 1, с. 113. 149. Романков П. Г., Демшин В. Н. Непрерывная адсорбция паров и газов. Л.: Химия, 1968. 228 с. 150. Лукин В. Д., Анцынович И. С. Рекуперация летучих растворителей в химической промышленности. Л.: Химия, 1981. 80 с.

151. Субботин А. И., Судьбина Л. Ф., Янкитова Л. Н. и др. — Лакокрасочные материалы и их применение, 1971, № 2, с. 72. 152. Мачин В. А. — Там же, 1977, № 6, с. 74. 153. Лешек Ф., Кудрна М. — Там же, 1983, № 4, с. 60. 154. Рахлина З. В., Львова Т. Б. Экономика производства лаков и красок. М.: НИИТЭХИМ, 1983. 21 с. 155. Рахлина З. В., Львова Т. Б. Социальные производства лакокрасочных материалов в ведущих капиталистических странах. М.: НИИТЭХИМ, 1980. 31 с. 156. Farbe und Lack, 1980, № 6, S. 547. 157. Amer. Paint. а. Coat J., 1976, v. 61 № 20, p. 30. 158. Кореньков Г. Л., Мерсова Н. А., Полякова З. П. и др. — Химическая промышленность за рубежом. М.: НИИТЭХИМ, 1983. Вып. 3 (243), с. 1—45. 159. Мельников Г. В. — Там же. М.: НИИТЭХИМ, 1984. Вып. 2 (254), с. 1—28. 160. Полякова З. П. — Там же, М.: НИИТЭХИМ, 1982. Вып. 4 (232), с. 1—8

161. Мельников Г. В. — Там же, М.: НИИТЭХИМ, 1985. Вып. 5 (269), с. 1—40. 162. Мерсова Н. А. — Там же, М.: НИИТЭХИМ, 1985. Вып. 1 (265), с. 35—48. 163. Роговина Л. З., Васильев В. Г., Френкель Ц. М. — Высокомолекулярная химия, 1984, т. 26, № 1, с. 182.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие ко второму изданию . . . . .	5	Роль растворителей в процессе пленкообразования из растворов и органодисперсий . . . . .	103
<b>Глава 1. Теоретические вопросы растворимости полимеров</b> . . . . .	<b>7</b>	Растворители для водоразбавляемых лакокрасочных материалов . . . . .	108
Основные положения теории Гильдебранда — Скетчарда . . . . .	7	Растворители в воднодисперсионных лакокрасочных материалах . . . . .	113
Оценка параметров растворимости полимеров . . . . .	10	Роль растворителей в технологии получения лакокрасочных материалов . . . . .	115
Способы использования концепции трехмерного параметра растворимости . . . . .	11	Растворение пленкообразователей . . . . .	115
Параметры растворимости смесевых растворителей . . . . .	15	Диспергирование пигментов и наполнителей . . . . .	119
Фазовое равновесие в системе полимер — растворитель . . . . .	16	Выбор растворителей в зависимости от способа нанесения лакокрасочных материалов . . . . .	123
Числа разбавления, каури-бутанольная точка, анилиновая точка . . . . .	20	Кистевой метод . . . . .	124
<b>Глава 2. Основные практические сведения о растворителях, применяемых в лакокрасочной промышленности</b> . . . . .	<b>24</b>	Метод окунания . . . . .	124
Углеводородные растворители . . . . .	24	Струйный облив с последующей выдержкой в парах растворителя . . . . .	124
Алифатические углеводороды . . . . .	24	Пневматическое распыление . . . . .	126
Алициклические углеводороды . . . . .	27	Безвоздушное распыление . . . . .	129
Ароматические углеводороды . . . . .	28	Электростатическое распыление . . . . .	130
Нефтяные растворители . . . . .	31	Электроосаждение . . . . .	131
Терпены . . . . .	34	<b>Глава 4. Применение растворителей для обезжиривания поверхности и удаления лакокрасочных покрытий</b> . . . . .	<b>133</b>
Кетоны . . . . .	36	Составы для обезжиривания поверхности . . . . .	133
Простые эфиры . . . . .	40	Смывки для удаления лакокрасочных покрытий . . . . .	139
Алифатические эфиры одноатомных спиртов . . . . .	40	Влияние растворителей на коррозионное поведение металлов . . . . .	148
Алифатические эфиры двухатомных спиртов . . . . .	43	<b>Глава 5. Влияние растворителей на эксплуатационные свойства покрытий</b> . . . . .	<b>149</b>
Циклические эфиры . . . . .	44	Удерживание растворителей лакокрасочными покрытиями . . . . .	149
Сложные эфиры . . . . .	45	Влияние растворителей на физико-механические свойства и структуру лакокрасочных покрытий . . . . .	157
Спирты . . . . .	51	<b>Глава 6. Вопросы охраны труда, техники безопасности, охраны окружающей среды, экономики при использовании растворителей для лакокрасочных материалов</b> . . . . .	<b>164</b>
Одноатомные алифатические спирты . . . . .	52	Санитарно-химические свойства лакокрасочных материалов, содержащих растворители, и покрытий на их основе . . . . .	164
Одноатомные циклические спирты . . . . .	55	Расчет вентиляции. Индивидуальные средства защиты . . . . .	177
Двухатомные алифатические спирты . . . . .	56	Меры противопожарной безопасности при работе с органическими растворителями . . . . .	180
Галогенсодержащие растворители . . . . .	57	Рекуперация растворителей и очистка паровоздушных смесей . . . . .	185
Хлорсодержащие растворители . . . . .	57	Экономические и экологические аспекты производства и применения растворителей . . . . .	189
Фторхлорсодержащие растворители (хладоны) . . . . .	61	Приложение 1. Основные характеристики пленкообразователей, определяющие их взаимодействие с растворителями . . . . .	194
Прочие растворители . . . . .	63	Приложение 2. Термодинамические свойства растворителей . . . . .	200
Нитропарафины . . . . .	63	Литература . . . . .	202
Азот- и серусодержащие растворители . . . . .	64		
Фурановые растворители . . . . .	64		
Смесевые технические растворители . . . . .	65		
<b>Глава 3. Влияние растворителей на свойства лакокрасочных материалов</b> . . . . .	<b>81</b>		
Реологические свойства лакокрасочных материалов . . . . .	81		
Стабильность растворов пленкообразователей . . . . .	90		
Летучесть растворителей . . . . .	95		
Определение скорости испарения и относительной летучести . . . . .	96		
Приборы для определения летучести . . . . .	98		
Определение летучести смесевых растворителей . . . . .	100		