

А. Я. КОРОЛЕВ и Н. И. ЛЕОНОВА

## О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВЫСЫХАЮЩИХ МАСЕЛ ПОД ВАКУУМОМ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 26 IV 1952)

Несмотря на значительное число работ в области тепловой полимеризации высыхающих масел и большое практическое значение этих продуктов, особенности течения процесса при пониженных давлениях изучены еще недостаточно. На основании имеющихся данных (<sup>1-4</sup>) в настоящее время не представляется возможным сделать определенные выводы о влиянии вакуума на некоторые практически важные свойства полимеризованных масел и скорость процесса уплотнения, так как полученные результаты нередко находятся в прямом противоречии друг с другом.

Так, по одним данным, процесс под вакуумом протекает значительно быстрее, чем при атмосферном давлении (<sup>2</sup>), по другим же, наоборот, медленнее (<sup>1</sup>). Несогласующиеся между собой результаты были получены и по влиянию вакуума на свойства полимеризованных масел и, в частности, на их цветность (<sup>1, 2</sup>). Эти расхождения, по всей вероятности, объясняются несовершенством методики исследования. Кроме того, в указанных работах не было изучено влияние глубины вакуума на течение процесса полимеризации масел. Обычно эти исследования проводились при каком-нибудь одном, случайно выбранном разрежении, в сравнении с тепловой обработкой в открытом сосуде. Полимеризация льняного масла, например, изучалась при 130 мм рт. ст. (<sup>1</sup>), 740 мм рт. ст. (<sup>2</sup>) и при других давлениях (<sup>3, 4</sup>).

Целью настоящей работы являлось исследование особенностей вакуумной полимеризации масел в широком диапазоне разрежений. Опыты проводились при давлениях 1, 50, 100, 200, 400, 600, 740 и 760 мм рт. ст.

В работе применялось очищенное масло, отпрессованное в лаборатории из семян льна. Свойства сырого продукта приведены в первой строке табл. 1. Чтобы устранить местные перегревы масла у стенок сосуда, полимеризация проводилась в специальной бане с электрообогревом. В качестве теплоносителя применялась расплавленная смесь равных весовых частей нитратов натрия и калия. Температура бани в процессе тепловой обработки масла, длившейся 3 часа, автоматически поддерживалась на уровне  $310 \pm 0,5^\circ$ .

Нагревание через теплоноситель при постоянной температуре, взамен применявшейся обычно обработки на пламени горелки, позволило добиться получения хорошо воспроизводимых результатов при полимеризации масла. Вакуум включался до начала нагревания и постоянство давления в реакционном сосуде автоматически регулировалось маностатом (<sup>5</sup>) с точностью  $\pm 0,5$  мм рт. ст. Полимеризация велась в колбах Вюрца емкостью 250 мл, в которые вносилось по 170 г сырого про-

дукта. Время полимеризации отсчитывалось от момента погружения колб в нагретый теплоноситель и до изъятия их в атмосферу. Разогрев масла до указанной температуры длился 30—32 мин. У полученных продуктов измерялись основные физико-химические свойства, характеризующие глубину уплотнения и качественные показатели полимеризованного масла. Плотность измерялась в пикнометре емкостью 20 мл, вязкость  $\eta$  — в шариковом вискозиметре Геплера, показатель преломления  $n_D$  — рефрактометром Аббе. Эти измерения велись при  $25 \pm 0,02^\circ$ . Молекулярный вес  $M$  определялся по понижению точки замерзания растворов масла в бензоле, иодное число — по Гюблю, а цветность по иодометрической шкале.

Исследование свойств уплотненных масел, полученных при вакуумной полимеризации (опыты 1—7), показывает, что глубина вакуума, как и следовало ожидать, оказывает значительное влияние на количество летучих и кислотное число полимеризованного масла. Однако это влияние проявляется только в довольно узкой области давлений до 100 мм рт. ст., когда количество летучих резко падает, а кислотное число масла соответственно увеличивается с повышением давления. При дальнейшем увеличении давления, вплоть до 740 мм рт. ст., оба этих показателя остаются практически неизменными.

Таблица 1

Свойства льняного масла, полимеризованного под вакуумом и при атмосферном давлении

№ опыта	Давление в мм рт. ст.	Потери в весе в %	Кислотное число	$\eta$ в пузах	$d_4^{25}$	$n_D^{25}$	Иодное число	$M$	Цветность масла
—	Сырое масло	—	2,36	0,4	0,9268	1,4794	180,0	870	45
1	1	10,7	1,64	56,6	0,9628	1,4889	97,0	1870	27
2	50	2,5	17,59	44,4	0,9615	1,4886	98,9	1580	35
3	100	1,1	19,39	39,2	0,9609	1,4882	99,9	1480	35
4	200	0,9	20,11	40,0	0,9608	1,4883	98,4	1450	25
5	400	0,9	20,20	40,1	0,9609	1,4883	98,7	1460	25
6	600	1,0	20,46	39,6	0,9610	1,4882	98,7	1440	25
7	740	1,1	20,60	39,1	0,9609	1,4882	98,2	1470	25
8	760	1,0	21,12	39,5	0,9610	1,4882	100,1	1490	35
9	760*	2,7	18,10	55,9	0,9650	1,4888	99,1	1550	100

\* В опыте 8 полимеризация проводилась при ограниченном доступе воздуха, а в опыте 9 — в открытой колбе.

Из всех вакуумполимеризатов по количеству летучих и кислотному числу особняком стоит лишь масло, полимеризованное при 1 мм рт. ст. Низкомолекулярные продукты отгоняются в этом случае настолько полно (10,7%), что кислотное число полимеризата (1,64) получается даже более низким, чем у сырого продукта (2,36). Вследствие этого масло в опыте 1 получилось более вязким и имеет более высокие плотность, показатель преломления и молекулярный вес, чем при других изученных разрежениях. Масла, полимеризованные при давлениях 50—740 мм рт. ст., имеют менее интенсивную окраску, чем исходный сырой продукт. Однако самым светлым получилось масло, обработанное при 1 мм рт. ст.

Таким образом, при вакуумной полимеризации наиболее высококачественные полимеризованные масла получают лишь при давлениях

в несколько миллиметров рт. ст., когда происходит достаточно полная отгонка образующихся кислых продуктов распада глицеридов. При давлениях в несколько десятков или сотен миллиметров рт. ст. дестилляция кислот невелика и почти не зависит от степени разрежения.

Положительные свойства масла, полимеризованного при 1 мм рт. ст., имеют большое практическое значение, так как низкое содержание свободных кислот оказывает, как известно, благоприятное влияние на скорость высыхания и защитные свойства лакокрасочных покрытий, а невысокая цветность важна при производстве высококачественных светлых лаков.

При полимеризации в промышленных условиях, когда количество одновременно нагреваемого масла может достигать нескольких тонн, для эффективной отгонки кислот и других низкомолекулярных веществ одного снижения давления может оказаться недостаточным. В этом случае целесообразно увеличение поверхности испарения, что может быть достигнуто разбрызгиванием нагретого масла в резервуар с давлением в несколько миллиметров рт. ст. (6). Летучие кислые продукты в этих условиях почти полностью удаляются и кислотное число полимеризованного масла не превышает двух.

В опыте 8 полимеризация проводилась при атмосферном давлении. Условия обработки в этом случае, за исключением давления, были такими же, как и в опытах 1—7. Горло колбы закрывалось и отгонка летучих, как и при вакуумной полимеризации, шла через отводную трубку. Влияние кислорода воздуха, который мог поступать в этом случае в сосуд через открытую отводную трубку, было незначительным из-за встречного потока паров летучих в процессе нагревания масла. Полученное в этих условиях уплотненное масло почти не отличается от вакуум-полимеризатов, обработанных при давлениях 100—740 мм рт. ст. Отсюда можно сделать практически важный вывод о том, что полимеризация высыхающих масел под вакуумом при давлениях в несколько десятков или сотен миллиметров рт. ст. не имеет каких-либо преимуществ перед более простой обработкой масла в прикрытом котле при ограниченном доступе кислорода воздуха.

Полимеризация в открытой колбе (опыт 9), вследствие активирующего влияния кислорода воздуха, протекает быстрее, чем при атмосферном давлении и ограниченном доступе воздуха. Кроме того, уплотненное масло получается здесь более темным. На конечные свойства продукта, полученного в открытой колбе, существенное влияние оказывает степень взаимодействия масла с кислородом воздуха. В опыте 9 количество масла и внутренний диаметр горла колбы (18 мм) были такими же, как и в опытах 1—8. Проведение процесса в более широкогорлой колбе (33 мм), вследствие облегчения притока свежего воздуха к маслу, приводит при том же тепловом режиме обработки к значительному увеличению степени уплотнения и цветности готового продукта. Вязкость уплотненного масла оказалась в этом случае равной 199 пуаз, а цветность 170.

Полученные результаты приводят к заключению о необоснованности утверждения авторов (2) относительно значительно более высокой скорости процесса полимеризации льняного масла под вакуумом при остаточном давлении в несколько сотен миллиметров рт. ст. по сравнению с уплотнением в открытом сосуде, которое часто упоминается в литературе (3, 7, 8).

Закономерности течения процесса тепловой полимеризации под вакуумом и при атмосферном давлении, установленные для льняного масла, были подтверждены также при исследовании периллового масла.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Зиновьев и А. И. Орлов, Пром. орг. хим., № 1, 15 (1938).  
<sup>2</sup> Н. А. Козулин и А. С. Коноплев, там же, № 12, 708 (1937). <sup>3</sup> J. J. Mattiello, Protective and Decorative Coatings, 3, 1944. <sup>4</sup> E. Rossmann, Fette u. Seifen, No. 2, 59 (1937). <sup>5</sup> J. J. Spardaro, H. Vix and E. A. Gastrock, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., 18, No. 3, 214 (1946). <sup>6</sup> W. F. Harrison and A. H. Batshelder, U. S. Patent 1915260, 1933. <sup>7</sup> А. Я. Дринберг, Химия и технология пленкообразующих веществ, 2, 1935. <sup>8</sup> В. С. Киселев, Олифа и лаки, 1940.