

УДК 667.6

## ПОНЯТИЕ ТЕРМИНА «СВОБОДНЫЙ» АМИН

Ю.Н. Смирнов

Тверской государственной технической университет

Проведен обзор данных, формулирующих понятие «свободного» амина в составе водоразбавляемых лакокрасочных материалов.

**Ключевые слова:** «свободный» амин, водоразбавляемые лакокрасочные материалы.

Для нейтрализации «кислых» групп связующих водоразбавляемых лакокрасочных материалов (ВР ЛКМ) в основном используются «летучие» азотистые основания – аммиак и амины. Природа и количество их влияет на стабильность таких материалов, водоразбавляемость, реологические свойства; декоративные, физико-механические и защитные свойства покрытий; определяет рецептурные, технологические и санитарно-гигиенические аспекты выбора нейтрализатора.

Удаление аминов из ВР ЛКМ существенно отличается от испарения воды или растворителей. Амины образуют водорастворимые соли, например карбоксилсодержащих олигомеров, имеющие намного больший параметр растворимости, чем любая низкомолекулярная кислота или амин. Это означает, что связь между водой или растворителем и полимером слабее, чем связь между амином и полимером. Поэтому создается значительный дополнительный энергетический барьер для удаления аминов из подобных систем.

Авторы [1] изучали процессы удаления ряда аминов из систем, содержащих лауриновую кислоту (раствор лауриновой кислоты в 95 % этаноле при теоретической степени нейтрализации  $\alpha_T = 0.9$ , сухой остаток 0.2 г/мл), как функцию температуры и времени (табл. 1, 2).

Таблица 1  
Удаление аминов из раствора кислоты, как функция температуры

Амин – нейтрализатор, pKa / t кип, °C	Режим термообработки, °C ; % удаления			
	25	90	150	175
Аммиак, 9.4/газ	16	83	100	100
Триэтиламин, 10.88/89.5	6	26	66	91
Диметилэтаноламин, 9.31/134.4	0	18	70	86
Этилморфолин, 7.78/138.6	6	42	76	94
Диметиламинопропанол, 10.2/160	1	10	55	72
Аминометилпропанол, 9.85/165	0	3.5	58	74–81

Анализ этих данных позволяет авторам сделать заключение, что скорость удаления амина из соответствующей соли с лауриновой кислотой есть функции температуры и времени, при постоянной температуре.

Т а б л и ц а 2

Удаление аминов из раствора кислоты, как функция времени при 90 °С

Нейтрализатор	Время выдержки, мин; % выхода амина		
	5	10	20
Триэтиламин	61.5	73.2	26
Диметилэтаноламин	38.5	55.7	18
Этилморфолин	42.3	65.8	42
Диметиламинопропанол	21.3	37.7	10
Аминометилпропанол	5.2	7.8	3.5

Однако по степени удаления аминов из спиртовых растворов солей лауриновой кислоты первые не располагаются ни в рядах их летучести (температуры кипения), ни основности.

Авторы [1] сделали попытку связать величину удаления амина с комбинацией факторов: летучесть, основность и вторичные реакции. Так, характер уменьшения в системе содержания диметиламинопропанола, скорость потери которого наименьшая, они объясняют относительно высокой температурой кипения и рКа с учетом того фактора, что аминспирт может конденсироваться с –СООН группами за счет собственного гидроксила с образованием эфирамина. Для аминопропанола, скорость потери которого чуть выше, отмечается также высокая температура кипения, высокое значение рКа и образование эфирамина, но с той разницей, что содержание амина уменьшается за счет реакции части первичных аминогрупп с образованием амида, имида или оксазолина. Вероятнее всего, следуя принципу такой оценки, надо считать некоторое увеличение скорости удаления аминметилпропанола в сравнении с диметиламинметилпропанолом за счет меньшей основности первого, обуславливающей, вероятно, меньшую термостабильность аминосоли. Увеличение скорости удаления диметилэтанолamina авторы объясняют меньшей его температурой кипения (примерно на 30 °С) и основности (на 0,54 ед. рКа) в сравнении с аминметилпропанолом, а также невозможностью образования эфирамина. (Очевидно, что в этом случае исключено и образование амида.) Для следующего – триэтиламина, объяснение такое, что он имеет относительно низкую температуру кипения (разница с диметилэтанолaminом в 45 °С), не вступает в побочные реакции ввиду отсутствия реакционноспособных групп, а поэтому имеет большую скорость удаления, чем диметилэтаноламин, но меньшую в сравнении с этилморфолином, из-за высокой основности (величина рКа максимальная). Этилморфолин удаляется более быстро, чем триэтиламин, несмотря на более высокую температуру кипения, из-за его низкого значения рКа. Скорость удаления аммиака максимальная,

несмотря на среднее значение рК<sub>a</sub>, ввиду его высокой летучести, в этом случае возможно образование имидов.

Таким образом, авторы выделяют доминирующее значение в том или ином случае одного фактора над другим (летучесть и основность, с учетом возможных побочных реакций). Очевидно, что подобный подход к объяснению получаемых результатов может дать сведения в том случае, если анализ делать по классам аминов и их гомологическим рядам. В данном случае использованный подход не дает полезной информации: не выявляются никакие закономерности термической стабильности аминосолей и функции величины остаточного амина в системе (в свободном и связанном виде) от температуры во времени.

В сообщении [2] указывается, что при испарении чистого амина и амина из изостеариновой кислоты, (табл. 3) в сравнении с испарением амина из парафинового масла начальная относительная скорость испарения в обоих случаях отличается мало.

Таблица 3

Относительные скорости испарения аминов

Испаряющееся вещество	Индивидуально	Из изостеариновой кислоты	Из парафинового масла
<i>n</i> -Бутилацетат	100 <sup>а)</sup> :0.42	100 <sup>б)</sup> :97.62	100 <sup>в)</sup> :121.43
Триэтиламин	476 :1.999:100 <sup>а)</sup>	366:357.29:76.89	353:428.64:74.16
Диэтиламин	1810:7.602:100	707:690.17:59.09	882:1071.0:48.73
Диметилэтанолламин	21.4:0.08988:100	12.2:11.91:57.01	42.86:35.3:164.95

Примечание: а) скорость испарения индивидуального вещества в мг/мин · см<sup>2</sup>; б) скорость испарения *n*-бутилацетата из изостеариновой кислоты в мг/мин · см<sup>2</sup>; в) скорость испарения *n*-бутилацетата из парафинового масла в мг/ мин · см<sup>2</sup>; д) приведенная скорость удаления вещества в % от абсолютной скорости испарения индивидуального вещества.

Ссылаясь на данные табл. 3 автор работы [3] отмечает, что начальная скорость испарения аминов из изостеариновой кислоты и парафинового масла отличаются мало. Анализ этих данных, проведенный нами, показывает, однако, что *n*-бутилацетат был выбран в качестве эталона сравнения не совсем удачно, так как абсолютная скорость его испарения из парафинового масла значительно отличается от испарения индивидуального вещества. Если брать приведенную скорость в процентах от абсолютной скорости испарения индивидуального вещества, то приведенная скорость испарения, например, триэтиламина из изостеариновой кислоты будет составлять 76.89 %, а из парафинового масла – 74.16 %. Так как данные приведены для начальных скоростей испарения амина, можно считать, что в случае с изостеариновой кислотой испаряется наиболее легко «свободный» амин, находящийся в равновесии с кислотой и аминосолью и ведущий себя подобно растворителю. В

таком случае несколько меньшее значение скорости испарения триэтиламина из парафинового масла по сравнению с испарением его из изостеариновой кислоты можно объяснить или большим сродством амина к парафиновым углеводородам или несовершенством методики, по которой получены эти результаты, вступающие в противоречие с выводами авторов.

В случае диэтиламина скорости испарения его из изостеариновой кислоты и парафинового масла составляют соответственно 39.09 % и 48.73 %, т.е. налицо замедление испарения амина из парафинового масла почти в 2 раза и из кислоты в 2.5 раза. Это уже достаточно заметно для утверждения того, что присутствие –СООН групп значительно сказывается на скорости испарения аминов, но и неубедительно.

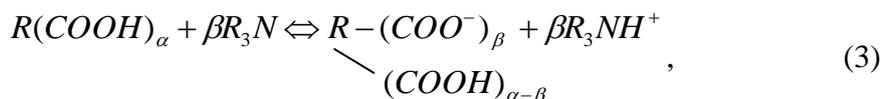
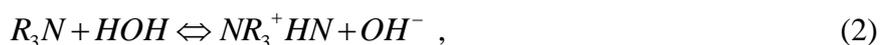
Более интересно интерпретированы эти факты в работе [4], где такая ситуация сравнивается с явлением вымывания амина из хроматографической колонки с «кислым» носителем.

Считается [1], что под «свободным» амином в ВР ЛКМ надо понимать такие амины, которые не связаны каким-либо образом с полимерной фазой, но могут быть легко обнаружены в водной фазе, т.е. та часть амина, которая наиболее легко испаряется. Авторы этой работы изучали содержание аминов в газовой фазе над герметически закрытыми жидкими образцами 40 % акриловой эмульсии, изостеариновой кислоты, темным шеллаком, водоразбавляемым алкидом и безмасляным полиэфиром, нейтрализованными диэтил- и триэтиламином.

На основании полученных результатов авторы делают вывод, что до тех пор, пока все –СООН группы не нейтрализованы, в пределах инструментальной чувствительности методики, амин не обнаруживается, вплоть до теоретической степени нейтрализации; исключение составляет дисперсия изостеариновой кислоты с триэтиламином. Это утверждение они связывают с распределением амина между полимерной частью и водной фазой, аналогично распределению растворителей, считая, что подобное распределение сказывается аналогично как на испарении амина, так и на испарении растворителей из реальных материалов и объясняет, почему отношение растворитель – вода в паровой фазе выше в случае испарения из систем, в которых присутствует полимер, по сравнению с теми, в которых его нет, т.е. из смеси вода – органический растворитель.

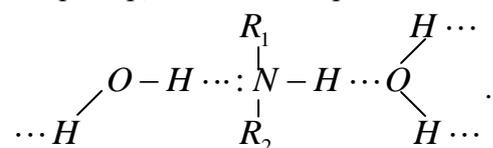
Если к данным авторов [1] подойти отвлеченно от определения данного ими «свободного» амина и считать величину рН функцией количества «свободного» амина, то ясно, если  $pH = 7.0$  достигается при теоретических степенях нейтрализации меньших 1.0, то значительное количество амина находится в системе в несвязанном с –СООН группами виде и ассоциировано в водно-органической фазе.

Амин в таких системах может существовать в виде:



где  $\beta \leq \alpha$ , и т.п.

Амин может быть ассоциирован водой, соразтворителями или связующим по двум типам водородных связей: за счет электронной пары азота и водорода растворителя и за счет атомов водорода, связанных с азотом и электронно-донорных центров растворителя или связующего, например, атома кислорода когда амин выступает как донор водорода:



Таким образом, этот химически не связанный с -COOH группами амин должен вести себя как растворитель, что и показано в работе [5]. С другой стороны, баланс распределения амина по реакциям (1) и (2) зависит от общего количества его в системе. Ввиду того, что обе реакции обратимы, уменьшение содержания амина за счет испарения должно привести к смещению их влево. В таком случае возможны два пути при условии не замкнутости системы: амин, распределенный в водно-органической фазе, испаряется, равновесие по уравнению (2) поддерживается за счет испарения воды, так и по обратной реакции (1). Этот процесс может продолжаться до тех пор, пока весь амин не улетучится, или константа обратной реакции не станет величиной, бесконечно малой при прочих равных условиях. Вероятно, лишь во втором случае и возможно говорить о понятии «свободный» амин.

По данным работы [1], начальная скорость испарения аминов при комнатной температуре из изостеариновой кислоты значительно ниже, чем в случае испарения индивидуальных аминов, несколько ниже скорость испарения и из парафинового масла. Однако, если в случае изостеариновой кислоты даже через несколько месяцев амин обнаруживается в системе, то из парафинового масла амин удаляется полностью в течение нескольких часов. Аналогичные данные для эмульсии карбоксилсодержащего полиакрилата, нейтрализованного триэтиламином, приводятся в работе [6]: содержание амина в пленке при комнатной температуре через одни сутки и через 36 суток одинаковое. При повышении температуры испарение амина более полное, что объясняется автором меньшей стабильностью аминосали и уменьшением диффузионного сопротивления слоя при повышении температуры.

Приведенные данные дают основание полагать, что существует определенная область значений температуры, в которой данная аминокислота может существовать. Дальнейшие исследования в этом направлении могут быть интересными с точки зрения определения функции остаточного амина (в солевой форме) в сформированном покрытии.

В работе [7] выводится следующий тезис: «Свободные» амины не могут быть определены пока все кислые группы связующего не нейтрализованы и ни одна из изученных систем не содержит «свободного» амина, пока pH её меньше 8.5.

Известно, что процесс нейтрализации слабой кислоты слабым основанием во многом определяется состоянием среды, в которой проводится реакция и агрегативным состоянием связующего (мицеллярный раствор, эмульсия, дисперсия). Поэтому утверждение авторов о невозможности определения «свободных» аминов при степенях нейтрализации, меньших 1.0 является достаточно спорным, если учесть, что это процесс равновесный и сами авторы показывают, что испарение амина из пленок –СООН содержащих полимеров не прекращается при соотношении –СООН: амин, равным 1.0, а лишь определенно замедляется.

Кроме того теоретическому условию электронейтральности – pH = 7,0 (а для полимерных систем и ниже) – соответствует теоретическая степень нейтрализации меньше 1.0, и, исходя из определения «свободного» амина, данного авторами [1], при pH = 8.5, во всяком случае «свободный» амин в системе существует.

Таким образом, количественная оценка величины содержания «свободных» аминов в подобных системах не может быть корректной, по имеющейся формулировке, а может служить лишь в качестве оценки санитарно-гигиенических условий труда и «экологичности» материала.

Как следует из аналитического обзора, экспериментальных данных по термической стабильности аминокислот –СООН, содержащих связующие и характере удаления аминов из подобных систем практически нет, а имеющиеся противоречивы и спорны.

#### Список литературы

1. Wicks Z.W., Chen Gang-Fung. // Y. Coat. Technol. 1978, V. 50, № 638. P. 39–46.
2. Charles M. Hansen, Kurt Bore Hielson, // Y. Coat. Technol. 1979, V. 51, № 659, P. 73–77.
3. Loren W. Hill, Zero W. Wicks. // Progress in Organic Coatings. 1980, V. 8. P. 161–182.
4. Charles M. Hansen. // Progress in Organic Coatings. 1982, V. 10, P. 331–352.

5. Kamarchik P. Same aspects of amine loss from water-soluble polymer solutions. 179<sup>th</sup> a CS Nat. Meet. Hoir ton. Tex., 1980, Abstr. Pap. Washington, D.C., s.a., 483.
6. Milton E. Woods, // *Polymers Piant and Colour Y.* 1979, № 10, P. 989–993.
7. Blainey I.Y. // *Australian OCCA Proceedings and News.* 1981, V. 18, №, 6, P. 8–23.

## **CONCEPT OF THE TERM "FREE"AMIN water-**

**Y.N. Smirnov**

The Tver state technical university

The review of the data formulating concept "free" amin in structure water- soluble paint and varnish materials is spent.

**Keywords:** *"Free" amin, water-soluble paint and varnish materials.*

*Об авторах:*

СМИРНОВ Юрий Николаевич – старший преподаватель кафедры технологии полимерных материалов Тверского государственного технического университета, e-mail: yurysmirnov280850@yandex.ru