

УДК 676.085.4

Ю.П. КЛЮЕВ, А.Ю. КЛЮЕВ, Р.Г. ШЛЯШИНСКИЙ, И.В. АНТОНОВИЧ

Химико-технологический центр АН Белоруссии

Клюев Юрий Петрович родился в 1924 г., окончил в 1947 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент Белорусского технологического университета. Имеет более 50 научных трудов в области синтеза и изучения свойств терпеноидных соединений.



Клюев Андрей Юрьевич родился в 1955 г., окончил в 1977 г. Белорусский технологический институт, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Химико-технологического центра АН Белоруссии. Имеет около 50 научных трудов в области синтеза, изучения свойств и разработки технологий терпеноидных смол.



Шляшинский Ромуальд Григорьевич родился в 1939 г., окончил в 1963 г. 1-й Московский медицинский институт, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, руководитель группы технологии лесохимических и композиционных материалов Химико-технологического центра АН Белоруссии. Имеет более 200 научных трудов в области производства полимеров и оксиполимеров терпенов, некристаллизующейся модифицированной канифоли для кабельной промышленности, антисептических составов, клеев-растворов и клеев-расплавов для радиотехнической промышленности.



Антонович Игорь Владимирович родился в 1967 г., окончил в 1989 г. Белорусский технологический институт, сотрудник Химико-технологического центра АН Белоруссии. Область научных интересов – синтез и изучение свойств вторичных лесохимических продуктов.



ПОЛУЧЕНИЕ КАНИФОЛЕТЕРПЕНОМАЛЕИНОВЫХ СМОЛ ИЗ РАСТВОРОВ СОСНОВОЙ ЖИВИЦЫ В ЭКСТРАКЦИОННОМ И СУЛЬФАТНОМ СКИПИДАРАХ

Разработан способ получения канифолетерпеномалеиновых смол (КТМС) посредством обработки растворов сосновой живицы в экстракционном и сульфатном скипидарах малеиновым ангидридом при температуре (190 ± 5) °С. Изучены физико-химические свойства КТМС.

The method of producing colophony-terpenomaleic resins (CTMR) is worked out based on treating the pine gum solutions in the extractive and sulfate turpentines by maleic anhydride at the temperature of (190 ± 5) °С. Physico-chemical properties of CTMR have been studied.

Возрастающая потребность многих отраслей народного хозяйства в продукции лесохимической промышленности способствует разработке новых технологий получения высокоэффективных и важных продуктов на основе экстрактивных веществ сосны обыкновенной *Pinus silvestris* L.

Согласно [6, 8, 9], малеиновые смолы на основе канифоли, скипидара и твердых политерпенов являются перспективными продуктами: канифольномалеиновый аддукт [6], терпеномалеиновая и малеинотерпеновая смолы [8, 9] и производные на их основе нашли применение в лакокрасочной, резинотехнической и целлюлозно-бумажной промышленности. Эти смолы обладают комплексом полезных свойств: стойкостью к окислению кислородом воздуха и воздействию воды, высокими пленкообразующими и физико-химическими свойствами, растворимостью во многих органических растворителях, а также хорошим совмещением со многими полимерными материалами. Основные компоненты, присутствующие в малеиновых смолах и придающие им высокие эксплуатационные свойства, — это малеопимаровая кислота или аддукты терпеновых углеводов.

Ранее нами [10] были проведены исследования в этой области и получена канифолетерпеномалеиновая смола (КТМС) из полупродукта канифольно-терпентинного производства — терпентина (содержит 60 % смоляных кислот и 40 % скипидара), путем его обработки малеиновым ангидридом (40,1...45,1 % мас.) при температуре (190 ± 5) °С в присутствии катализаторов ($\text{CH}_3\text{I} - \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$). Смола КТМС представляет собой сплав малеопимаровой кислоты, аддуктов терпеновых углеводов и смоляных кислот. Она обладает высокими физико-химическими свойствами (кислотное число 250...270 мг КОН/г, температура размягчения 75...80 °С).

Исследование термостабильности КТМС [7], синтез на ее основе эфиров, имидов, резинатов [12] и использование смолы в рецептурах флюсов [1], клеях-расплавах [11] показали, что КТМС может служить ценным сырьем для получения высокоэффективных продуктов.

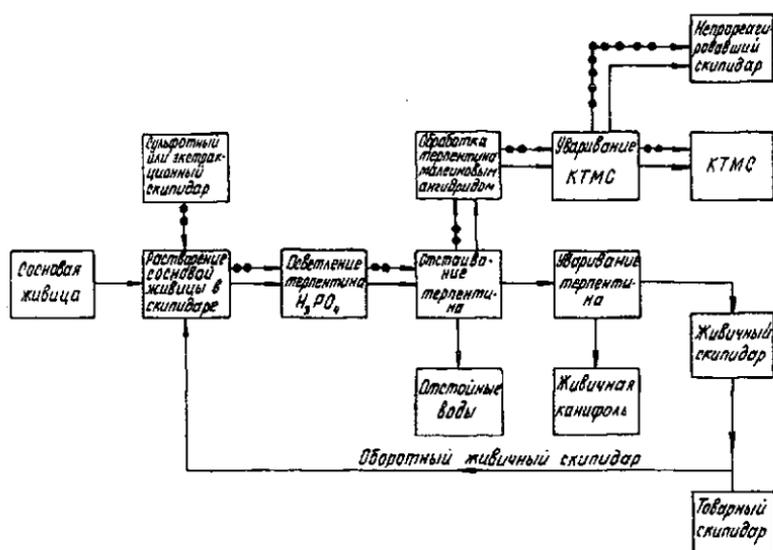


Рис. 1. Схема получения КТМС в общей схеме переработки сосновой живицы на канифоль и скипидар (—► — с использованием живичного скипидара, ◄—► — с использованием экстракционного или сульфатного скипидара)

Производить КТМС на канифольно-терпентинных заводах не представляется сложным ввиду доступности сырья и простоты технологического оформления (рис. 1, 2).

Вырабатываемые предприятиями лесохимической и целлюлозно-бумажной промышленности экстракционный и сульфатный скипидары из-за их низкого качества (наличие примесей, специфический запах) относятся к продуктам второго сорта и имеют ограниченное применение. Исследования, посвященные изучению возможных направлений их использования, становятся актуальными.

Ранее нами установлено, что экстракционный и сульфатный скипидары можно использовать для получения терпеномалеиновой смолы (ТМС), на основе которой был создан антимикробный препарат [2] (N-оксиэтиламид ТМА) для замены нафтената меди, применяемого в электротехнической промышленности при пропитке бумажной изоляции силовых кабелей.

Данная работа является продолжением наших исследований и посвящена изучению возможности использования экстракционного и сульфатного скипидаров при синтезе КТМС.

Экспериментальная часть

Для получения КТМС использовали живицу сосны обыкновенной *Pinus silvestris* L. следующего состава: смоляные кислоты — 73,42 %, живичный скипидар — 17,22 %, сор — 1,93 %, вода — 7,43 %.

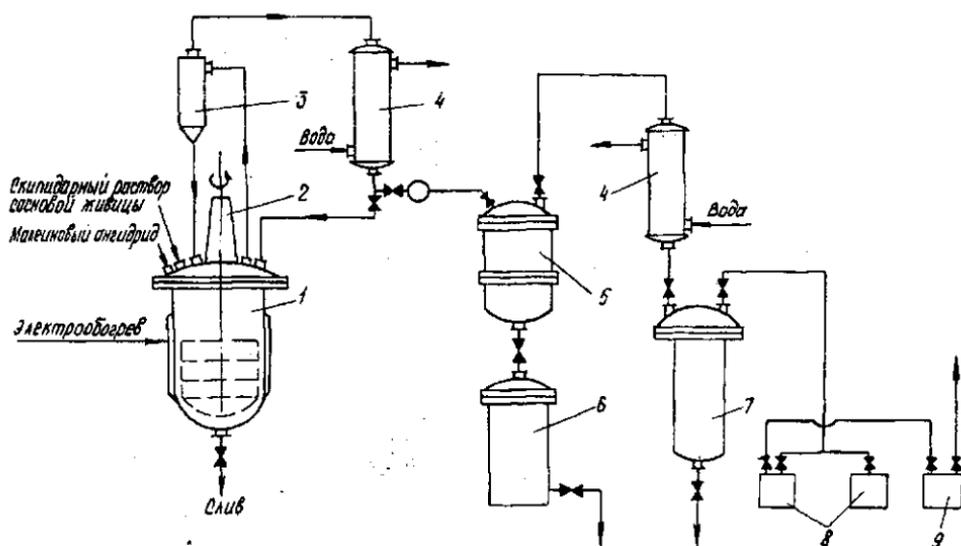


Рис. 2. Технологическая схема производства КТМС: 1 – реактор; 2 – мешалка; 3 – сепаратор; 4 – холодильник; 5 – вакуум-приемник; 6 – сборник непрореагировавшего скипидара; 7 – вакуум-ресивер; 8 – вакуум-насос; 9 – брызгоуловитель

Методом ГЖХ-анализа [14] был определен качественный и количественный состав смоляной части живицы (%): кислоты (абиетиновая – 10,6; левопимаровая и палюстровая – 48,3; неоабиетиновая – 14,5; дегидроабиетиновая – 6,7; дигидроабиетиновая – 0,9; пимаровая – 8,7; сандаракопимаровая – 1,8; изопимаровая – 6,7) и компоненты неустановленного строения ($X_1 - 0,3$, $X_2 - 0,1$, $X_3 - 1,4$).

Для приготовления растворов сосновой живицы использовали скипидар экстракционный (ОСТ 13-266-85) ($d_4^{20} = 0,8560$ г/см³, $n_D^{20} = 1,4673$, $T_{\text{нач.кип}} = 157$ °С, К.ч. = 0,1 мг КОН/г) и скипидар сульфатный очищенный (ОСТ 13-115-81) ($d_4^{20} = 0,8590$ г/см³, $n_D^{20} = 1,4710$, $T_{\text{нач.кип}} = 154$ °С, К.ч. = 0,3 мг КОН/г).

Расчетные количества сосновой живицы и скипидара загружали в двухгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали на водяную баню и нагревали до 80 °С. При работающей мешалке в течение 1 ч добивались полного растворения сосновой живицы. Полученный раствор осветляли 3 %-м раствором H_3PO_4 , фильтрованием отделяли крупный сор. Далее скипидарный раствор живицы отстаивали, разделяли на делительной воронке, промывали водой, снова отстаивали и разделяли.

Групповой состав раствора сосновой живицы в скипидаре определяли по методике [14].

Синтез КТМС проводили в трехгорлой колбе, помещенной в песчаную баню. В колбу загружали расчетные количества раствора сосновой

живицы и малеинового ангидрида (количество малеинового ангидрида определяли по данным группового и химического состава раствора живицы). После загрузки реактора включали мешалку и электрообогрев. Температура процесса (190 ± 5) °С. Контроль осуществляли путем отбора проб реакционной смеси и определения в них содержания свободного малеинового ангидрида. Реакцию считали законченной, если доля малеинового ангидрида составляла не более 2 % мас. [4]. По окончании реакции, обратный холодильник заменяли на прямой и под вакуумом ($p = 20$ мм рт. ст.) или перегретым острым паром отгоняли непрореагировавший скипидар и малеиновый ангидрид. Получаемый продукт КТМС – твердое стекловидное вещество от светло-желтого до коричневого цвета. Электроизоляционные свойства смолы определяли по методике [5].

Методом изотермической термогравиметрии [13] была изучена термостабильность КТМС. Для этого образцы КТМС (масса 0,5...1,3 г) нагревали при заданной температуре (180, 200 и 220 °С) в течение 4, 8 и 12 ч в атмосфере воздуха. На аналитических весах по разности исходной и остаточной масс определяли потерю массы продукта. На основании электроизоляционных свойств и термостабильности КТМС в качестве контрольных образцов были выбраны сосновая живичная канифоль (СЖК), терпеномалеиновая смола (ТМС) и канифольно-малеиновый аддукт (КМА).

Результаты и их обсуждение

Как видно из представленных в табл. 1 данных, при получении КТМС состав скипидарного раствора живицы варьировался в интервале от 30/70 до 70/30 % мас., а количество вводимого малеинового ангидрида, необходимого для связывания всех смоляных кислот абиетинового типа и терпеновых углеводов, – от 57,7 до 38,3 % мас.

Физико-химические свойства смол, полученных из растворов сосновой живицы в экстракционном скипидаре (серия 1), находятся на уровне свойств КТМС из растворов сосновой живицы в сульфатном скипидаре (серия 2).

Использование экстракционного или сульфатного скипидара в растворах живицы не оказывает какого-либо существенного влияния на изменения в свойствах КТМС.

При увеличении в реакционной смеси смоляной и уменьшении углеводородной части у образцов КТМС наблюдается повышение (для каждой серии опытов) температуры размягчения (66,8...75,8 °С, 67,0...76,5 °С) и вязкости (74,2...149,4 сСт, 75,9...156,0 сСт), что можно объяснить увеличением содержания в них малеопимаровой кислоты и уменьшением содержания аддуктов терпеновых углеводов (табл. 2).

Так, малеопимаровая кислота имеет более высокие температуру плавления и молекулярную массу ($T_{пл} = 226$ °С, ММ = 400,25) по сравнению с аддуктами терпеновых углеводов ($T_{пл} = 65$ °С, ММ = 234,10).

Для каждой серии опытов наблюдается незначительное понижение кислотных чисел при снижении массовой доли малеинового ангидрида в

Физико-химические свойства КТМС

Продукт	Состав реакционной смеси, мас. %					Количество введенного малеинового ангидрида, мас. %	Физико-химические свойства продукта			
	групповой		химический				Температура размягчения, °С	Кислотное число, мг КОН/г	Вязкость, сСт	Выход, %
	Смоляные кислоты	Скипидар	Кислоты абиетинового типа	Кислоты, не реагирующие с малеиновым ангидридом	Терпеновые углеводороды					
ТМС	-	-	-	-	-	-	65,0	320,0	45,2	85,0
КМА	-	-	-	-	-	-	81,0	232,0	177,8	-
Сосновая живичная канифоль марки «А»	-	-	-	-	-	-	67,0	168,5	14,8	-
Растворы сосновой живицы в экстракционном скипидаре										
КТМС _{30/70}	30	70	23,0	7,0	70,0	57,7	66,8	275,1	74,2	89,0
КТМС _{40/60}	40	60	30,7	9,3	60,0	52,8	67,4	271,2	100,0	91,5
КТМС _{50/50}	50	50	38,3	11,7	50,0	48,0	68,5	269,6	118,3	92,3
КТМС _{60/40}	60	40	46,0	14,0	40,0	43,1	70,0	267,8	138,7	94,0
КТМС _{70/30}	70	30	53,6	16,4	30,0	38,3	75,8	265,9	149,4	95,8
Растворы сосновой живицы в сульфатном скипидаре										
КТМС _{30/70}	30	70	23,0	7,0	70,0	57,7	67,0	276,0	75,9	87,0
КТМС _{40/60}	40	60	30,7	9,3	60,0	52,8	68,5	272,8	102,0	88,4
КТМС _{50/50}	50	50	38,3	11,7	50,0	48,0	69,8	268,3	120,0	90,3
КТМС _{60/40}	60	40	46,0	14,0	40,0	43,1	71,0	266,9	140,5	91,0
КТМС _{70/30}	70	30	53,6	16,4	30,0	38,3	76,5	265,0	156,0	94,7

реакционной смеси. Это понижение можно объяснить увеличением содержания в КТМС массовой доли смоляных кислот (см. табл. 1, серии 1 и 2), которые препятствуют сильному понижению кислотного числа конечного продукта.

Выход КТМС для каждой серии опытов соответственно в среднем составляет 89,0...95,8 % и 87,0...94,7 %.

Как видно из данных табл. 1, КТМС обладают более высокими физико-химическими свойствами по сравнению с традиционным продуктом лесохимической промышленности – сосновой живичной канифолью, и занимают промежуточное положение между КМА и ТМС. Изменяя количественный состав компонентов исходной реакционной смеси, можно получить КТМС различного состава. Так, варьируя состав скипидарного раствора сосновой живицы от 30/70 до 70/30 мас. % и долю вводимого малеинового ангидрида от 57,7 до 38,3 мас. %, можно выделить КТМС, содержащие 20...52 мас. % малеопимаровой кислоты, 71,0...35,0 мас. % аддуктов терпеновых углеводородов, 7,0...10,6 мас. % смоляных кислот, 1,3...1,6 мас. % высококипящих неомыляемых веществ (табл. 2).

Полученные экспериментальные данные легли в основу разработки способа получения КТМС [3] с использованием экстракционного и сульфатного скипидаров.

ИК-спектры КТМС имеют характерные полосы поглощения в области 2950, 1860, 1780, 1690, 1465, 1390, 1280, 1230, 1085, 1010, 950, 925 и 858 см^{-1} . Для КТМС_{70/30} и КТМС_{60/40} наиболее интенсивно выражены полосы поглощения в области 1860, 1780 и 1690 см^{-1} . ИК-спектры КТМС, полученных с использованием экстракционного и сульфатного скипидара, идентичны. Как видно из данных табл. 2, электроизоляционные свойства КТМС, полученных с использованием экстракционного скипидара находятся в прямой зависимости от их состава. Наиболее низким удельным объемным

Таблица 2
Электроизоляционные свойства и групповой состав исследуемых продуктов

Продукт	Удельное объемное электрическое сопротивление $\rho_v^{110} \cdot 10^{-12}$, Ом·см	Состав, мас. %					
		Малеопимаровая кислота	Аддукт терпеновых углеводородов с малеиновым ангидридом	Смоляные кислоты	Жирные кислоты	Высокипящие неомыляемые вещества	Малеиновый ангидрид
ТМС	0,0045	-	97,0	-	-	2,5	0,5
КТМС _{30/70}	0,0120	20,0	71,0	7,0	0,1	1,4	0,5
КТМС _{40/60}	0,0200	28,0	61,9	8,0	0,1	1,5	0,5
КТМС _{50/50}	0,0700	36,0	52,7	9,1	0,2	1,4	0,6
КТМС _{60/40}	0,1500	44,0	44,0	9,7	0,3	1,3	0,7
КТМС _{70/30}	0,3000	52,0	35,0	10,6	0,4	1,6	0,4
КМА	12,0000	72,0	-	24,2	0,9	2,1	0,8
СЖК	1,0000	-	-	93,0	1,0	6,0	-

электрическим сопротивлением ρ_V^{110} обладает смола ТМС ($\rho_V^{110} = 0,0045 \cdot 10^{12}$ ом·см). По мере увеличения в КТМС_{30/70} – КТМС_{70/30} доли малеопимаровой кислоты от 20,0 до 52,0 мас. % и уменьшения аддуктов терпеновых углеводородов от 71,0 до 35,0 мас. % показатель ρ_V^{110} исследованных продуктов возрастает от $0,0120 \cdot 10^{12}$ до $0,3000 \cdot 10^{12}$ ом·см. Наиболее высоким ρ_V^{110} из исследуемых смол обладают КТМС_{60/40} и КТМС_{70/30}.

Как видно, аддукты терпеновых углеводородов понижают ρ_V^{110} смол, а малеопимаровая кислота их повышает. Так, наиболее высоким электрическим сопротивлением ($\rho_V^{110} = 12,0000 \cdot 10^{12}$ ом·см) обладает КМА. Увеличение содержания смоляных кислот в исследуемых продуктах также приводит к увеличению ρ_V^{110} (СЖК обладает $\rho_V^{110} = 1,0000 \cdot 10^{12}$ ом·см). Ввиду низкого содержания в исследуемых смолах жирных кислот, высококипящих неомыляемых веществ и малеинового ангидрида их влияние на ρ_V^{110} исследуемых смол не рассматривалось. Значения ρ_V^{110} для КТМС, полученных с использованием экстракционного и сульфатного скипидаров, практически одинаковы. Наиболее близкими по значениям ρ_V^{110} к СЖК являются КТМС_{60/40} и КТМС_{70/30}. В связи с этим они могут быть использованы в электроизоляционных композициях (в качестве диэлектрика) и для получения на их основе продуктов, обладающих более высокими диэлектрическими свойствами.

В табл. 3 приведены данные изотермической термогравиметрии КТМС, полученных из растворов сосновой живицы в экстракционном скипидаре. Как видно из таблицы, наибольшая потеря массы продукта при температурах 180, 200 и 220 °С наблюдается у образцов ТМС, а наименьшая – у КМА.

Для образцов КТМС наблюдается снижение потери массы продукта по мере увеличения содержания в них малеопимаровой кислоты и смоляных кислот, а также уменьшения содержания аддуктов терпеновых

Таблица 3

Зависимость потери массы продуктов от условий нагревания

Продукт	Потеря массы, мас. %, при различных температуре, °С, и продолжительности, ч, нагрева								
	180			200			220		
	4	8	12	4	8	12	4	8	12
ТМС	10,5	15,7	16,6	18,8	26,7	27,8	26,6	35,1	39,9
КТМС _{30/70}	9,0	13,0	14,0	15,3	24,3	26,9	23,4	30,0	33,0
КТМС _{40/60}	8,1	9,0	11,0	14,2	19,8	20,0	19,0	27,8	29,6
КТМС _{50/50}	7,0	8,9	9,7	11,8	16,0	18,0	12,9	22,5	23,4
КТМС _{60/40}	5,7	6,4	7,0	9,4	10,8	12,7	11,3	19,4	18,1
КТМС _{70/30}	2,3	4,8	6,8	6,2	8,5	10,9	10,0	15,8	17,0
КМА	1,4	1,6	1,9	3,7	4,1	4,4	6,1	6,7	8,0
СЖК	1,9	2,9	7,3	6,9	7,8	9,3	17,9	20,6	22,1

углеводородов (см. табл. 2 и 3). Так, у образца КТМС_{70/30} потеря массы при температурах 180, 200 и 220 °С и времени нагревания 12 ч составляет соответственно 14,0; 26,9 и 33,0 мас. %, при этих же условиях для образцов КТМС_{70/30} – 6,8; 10,9 и 17,0 мас. %.

При этом в КТМС_{70/30} содержание малеопимаровой кислоты составляет 20 мас. %, аддуктов терпеновых углеводородов – 71,0 мас. %, смоляных кислот – 7,0 мас. % (см. табл. 2), в КТМС_{70/30} – соответственно 52,0 и 10,6 мас. %.

Более высокая термостабильность КМА также объясняется ее групповым составом (содержание малеопимаровой кислоты – 72,0 мас. %, смоляных кислот – 24,2 мас. %).

Потеря массы у живичной канифоли при аналогичных условиях значительно ниже по сравнению с образцами ТМС, КТМС_{70/30}, КТМС_{40/60}, КТМС_{50/50}, КТМС_{60/40} и выше, чем у образцов КТМС_{70/30} и КМА. Для всех образцов наибольшая потеря массы приходится на 8 ч нагревания (от 80 до 96 %), остальная – на 12 ч. Очевидно в данных условиях менее термостабильны аддукты терпеновых углеводородов. Устойчивы к нагреванию смоляные кислоты, наиболее устойчива малеопимаровая кислота.

В виду низкого содержания жирных кислот, высококипящих неомыляемых веществ и малеинового ангидрида в КТМС, их влияние на термостабильность исследуемых продуктов не учитывали.

Термостабильность КТМС, полученных из растворов сосновой живицы в сульфатном скипидаре, находится на уровне термостабильности КТМС, полученных с использованием экстракционного скипидара.

Экспериментальные данные хорошо согласуются с данными исследований по термостабильности КТМС [7] (из растворов сосновой живицы в живичном скипидаре).

Как показывают проведенные исследования, КТМС_{30/70} можно использовать в реакциях, протекающих при температуре 180 °С, КТМС_{40/60} и КТМС_{50/50} – при 200 °С, КТМС_{60/40} и КТМС_{70/30} – при 220 °С.

Таким образом, предлагаемый способ получения КТМС открывает пути для более широкого использования экстракционного и сульфатного скипидаров и выделения новых продуктов на основе КТМС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А.с. 1745478 СССР, МКИ⁵ В 23К 35/363. Флюс для низкотемпературной пайки / Р.Г. Шляшинский, А.Ю. Ключев, А.Я. Валендо, Д.И. Белый. - № 4808010/08; Заявл. 13.02.90; Оpubл. 07.07.92 // БИ. - 1992. - № 25. - С. 50 - 51. [2]. А.с. 1807051 СССР, МКИ⁵ С 07D 209/48, С 23F 11/14. Способ получения антимицробной и антикоррозионной добавки для пропитки кабелей / Р.Г. Шляшинский, А.Е. Израилев, И.Б. Пешков и др. - № 4685332/04; Заявл. 25.04.89; Оpubл. 07. 04. 93 // БИ. - 1993. - № 13. - С. 84. [3]. А.с. 1810368 СССР, МКИ⁵ С 09F 1/04. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы / Ю.П. Ключев, А.Ю. Ключев, И.В. Антонович и др. - № 4854507/05; Заявл. 26.07.90, Оpubл. 23.04.93 // БИ. - 1993. - № 15. - С. 54. [4]. Бабаева С.Т., Миркин Л.А., Крылова Л.П. Методы анализа лакокрас-