

ванных аддуктов канифоли: КМА, КФА и КАА с увеличением молекулярной массы вводимого в реакцию солеобразования аминспирта от 61.08 (этаноламин) до 149.18 (триэтаноламин) наблюдается соответствующее увеличение значения T_d^P у получаемой соли.

Как показали проведенные исследования, соли аддуктов канифоли по степени устойчивости к термоокислительной деструкции можно расположить соответственно в четыре ряда в порядке убывания: NaСКМА > NaСКФА > NaСКАА > NaССЖК; TАСКМА > TАСКФА > TАСКАА > TАССЖК; ДАСКМА > ДАСКФА > ДАСКАА > ДАССЖК; ЭАСКМА > ЭАСКФА > ЭАСКАА > ЭАССЖК.

Как видно, аминовые и натриевые соли аддуктов канифоли более термостабильны, чем их аналогичные соли исходной живичной канифоли.

Таким образом, согласно данным работы, можно рекомендовать использовать при разработке новых рецептур СОЖ в качестве термостабильных смазочно-охлаждающих добавок вышеисследованные соли аддуктов канифоли вместо традиционно используемых аналогичных солей исходной канифоли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энтелис С.Г., Берлинер Э.М. // Смазочно-охлаждающие средства для обработки металлов резанием. Справочник. М.: Машиностроение. 1986.- 352 с.

УДК 630 866/867:665.947.828.001.2

А.Ю. Клоев, Р.Г. Шляшинский, Н.Р. Прокопчук,
Л.М.Шостак, Е.Д. Скаковский, Л.Ю.Тычинская
(ИХНМ НАН Б, г. Минск; БГТУ, г. Минск;
ИФОХ НАН Б, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ К ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ И ЕЁ ПРОИЗВОДНЫХ

Канифоль и её производные находят широкое применение в композиционных составах различного назначения: пропиточных составах, термопластичных композициях, лаках, красках, в смазочно-охлаждающих и волоочильных жидкостях, в водорастворимых и полимерных флюсующих

составах. В каждом из приведенных вариантов композиций канифоль (или её производные) должны обладать определённым специальным эксплуатационным качеством: высокими диэлектрическими свойствами, адгезией к различным материалам, плёнкообразующими, смазочно-охлаждающими или флюсующими свойствами.

Зная диапазон химических возможностей смоляных кислот канифоли и используя богатый мировой опыт в этой области, можно с успехом придавать канифоли те или иные физико-химические свойства, получая на её основе производные.

Большинство из вышеприведенных композиций получают или эксплуатируются в достаточно широком интервале температур 50-300 °С и выше, при этом содержащаяся в них канифоль подвергается процессам термоокислительной деструкции, что отрицательно сказывается в дальнейшем на эксплуатационных свойствах самих композиций.

Таким образом, очевидно, что важнейшим параметром при разработке новых композиционных составов является термостабильность присутствующих в них канифольных продуктов. Отсутствие литературных данных по термостабильности канифоли и её производных требует проведения тщательных исследований.

Ранее в работе [1] нами была изучена устойчивость к термоокислительной деструкции исходной живичной канифоли и её сложных эфиров.

Данная работа является логическим развитием предыдущего исследования и посвящена исследованию устойчивости к термоокислительной деструкции диспропорционированной канифоли и её производных: сложных эфиров и солей.

Диспропорционированную канифоль (ДЖК) получали при 270 °С в присутствии катализатора NaI в течение 1-7 часов с последующей отгонкой под вакуумом неомыляемых веществ. Эфиры ДЖК получали обработкой диспропорционированной канифоли многоатомными спиртами (этиленгликолем, диэтиленгликолем, d-сорбитом, глицерином, пентаэритритом) при 265-290 °С с последующей отгонкой под вакуумом остатков спирта, реакционной воды и неомыляемых веществ. Соли ДЖК получали в водных растворах при нагревании путем обработки ДЖК основаниями (NaOH, этаноламином, диэтаноламином, триэтаноламином).

Методами динамической и изотермической термогравиметрии (ТГ) была изучена термоокислительная деструкция канифоли ДЖК и её эфиров (соответственно: ЭЭДЖК, ДЭДЖК, СЭДЖК, ГЭДЖК, ПЭДЖК) в интервале температур 200-240 °С.

Проведенные исследования позволили выявить общие закономерности устойчивости канифоли ДЖК и её эфиров к термоокислительной деструкции по данным динамической и изотермической ТГ.

Так, рост устойчивости к термоокислительной деструкции канифоли ДЖК по сравнению с канифолью СЖК объясняется резким снижением содержания в первой смоляных кислот с сопряжёнными двойными связями и увеличением содержания смоляных кислот насыщенного и ароматического характера. Рассчитанная по данным динамической ТГ методом Бройдо, энергия активации Ед термоокислительной деструкции канифоли СЖК-ДЖК возрастает соответственно с 72 до 100 кДж/моль.

Установлено, что термостойкость эфиров зависит от молекулярной массы и количества гидроксильных групп этерифицирующего агента. Так, чем меньше молекулярная масса спирта и чем больше у него гидроксильных групп, тем выше устойчивость к термоокислительной деструкции у получаемого эфира канифоли. Абсолютные значения T_d^{CP} исследованных эфиров: СЭДЖК, ДЭДЖК, ЭЭДЖК, ГЭДЖК, ПЭДЖК в среднем на 9, 21, 23, 28 и 40°C выше по сравнению со значением T_d^{CP} для ДЖК. Рост энергии активации Ед в ряду эфиров СЭДЖК - ПЭДЖК возрастает соответственно с 87 до 102 кДж/моль.

Все исследованные эфиры ДЖК по степени устойчивости к термоокислительной деструкции можно расположить в ряд в порядке убывания: ПЭДЖК > ГЭДЖК > ЭЭДЖК > ДЭДЖК > СЭДЖК. Полученные экспериментальные данные позволяют рекомендовать использовать при разработке новых термопластичных композиций эфиры ДЖК вместо аналогичных, но менее термостабильных эфиров исходной СЖК [1].

Высокая термостабильность ДЖК открывает возможности также и для её использования в качестве исходного сырья для получения термостабильных смазочно-охлаждающих добавок.

На основе ДЖК были получены: этаноламиновые (ЭАСДЖК), диэтанолламиновые (ДАСДЖК), триэтанолламиновые (ТАСДЖК), натриевые (НАСДЖК) соли. Методом динамической ТГ была изучена устойчивость к термоокислительной деструкции и проведена их сравнительная оценка.

Как показали проведенные исследования, обработка ДЖК основаниями повышает их устойчивость к термоокислительной деструкции. Так, абсолютные значения T_d^{CP} для исследованной ЭАСДЖК, ДАСДЖК, ТАСДЖК, НАСДЖК в среднем на 41, 67, 76, 104°C выше по сравнению со значением T_d^{CP} для исходной ДЖК. Для каждой из исследованных аминовых солей ДЖК с увеличением молекулярной массы вводимого в реакцию солеобразования аминок спирта (этаноламин-триэтаноламин) наблюдается соответствующее увеличение значения T_d^{CP} у получаемой соли.

Все исследованные соли ДЖК по степени устойчивости к термоокислительной деструкции можно расположить в ряд в порядке убывания: НАСДЖК > ТАСДЖК > ДАСДЖК > ЭАСДЖК. Аминовые и натриевые соли ДЖК более термостабильны, чем их аналогичные соли СЖК.

Таким образом, очевидно, что соли диспропорционированной канифоли могут быть использованы в качестве термостабильных смазочно-охлаждающих добавок в рецептурах СОЖ вместо аналогичных солей исходной канифоли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клюев А.Ю., Шляшинский Р.Г., Прокопчук Н.Р., Эрдман А.А., Пашлевко И.Г. // ЖПХ. 1999. Т. 72. № 2.- С.288-292.

УДК 676.085.4

А.Ю. Клюев, Р.Г. Шляшинский,
Н.Р. Прокопчук, Е.Д. Скаковский
(ИХНМ НАН Б, г. Минск; БГТУ, г. Минск;
ИФОХ НАН Б, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛЕТЕРПЕНОМАЛЕИНОВОЙ СМОЛЫ

Разработанные ранее технологии получения канифолетерпеномалеиновых смол КТМС из полупродукта канифольно-терпентинного производства - терпентина [1,2] открывают возможности для создания широкого спектра высокоэффективных продуктов. Благодаря своим высоким физико-химическим свойствам смолы КТМС могут служить ценным химическим сырьем. Проведенные исследования [3,4] показали, что смолы КТМС могут успешно конкурировать с традиционной сосновой живичной канифолью не только в рецептурах различного назначения, но и в качестве основы для синтеза новых вторичных продуктов.

Данная работа является продолжением предыдущих исследований и посвящена изысканию способов модификации смолы КТМС с целью повышения её физико-химических характеристик. Смола КТМС обладала следующими свойствами: КЧ = 270 мгКОН/г, Тр = 80°C, V²⁰ = 140 сСт. Для модификации КТМС использовали алкилфенолдисульфурмальдегидную смолу - октофор S10 [5] и алкилфеноламинную смолу - октофор N [6]. Модификацию КТМС октофорами проводили при 220±5°C.

В процессе исследования были определены физико-химические характеристики получаемых продуктов. Для определения параметров термоокислительной деструкции модифицированной КТМС (МКТМС) были ис-