

УДК 542.91-035.848

**М. В. Андрухова, В. Л. Флейшер**

Белорусский государственный технологический университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ РАСТВОРОВ  
ПОЛИАМИДНОЙ СМОЛЫ НА ОСНОВЕ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ  
И ДИЭТИЛЕНТРИАМИНА, МОДИФИЦИРОВАННОЙ  
АМИНОАМИДАМИ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ КАНИФОЛИ**

Методом равновесной поликонденсации в расплаве синтезирована полиамидная смола на основе янтарной кислоты и диэтиленetriамина, модифицированная аминоконидами смоляных кислот талловой канифоли. Изучена кинетика двухстадийного процесса получения полиамидной смолы путем определения кислотного числа проб, отбираемых через каждый час. Синтезированная полиамидная смола представляет собой твердое вещество светло-коричневого цвета с кислотным числом 26,8 мг КОН/г и температурой размягчения 81,0°C. Полученный продукт перспективен как упрочняющий и гидрофобизирующий агент в технологии бумаги и картона, что обусловлено наличием в структуре смолы азотсодержащих групп и свободных смоляных кислот.

Спектрофотометрическим методом изучена устойчивость водных растворов полиамидной смолы с концентрацией 0,1%, 1,0%, 5,0% во времени при температуре  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Установлено, что водные растворы синтезированной полиамидной смолы обладают временной устойчивостью.

**Ключевые слова:** полиамидная смола, дикарбоновая кислота, диэтиленetriамин, талловая канифоль, поликонденсация, оптическая плотность, устойчивость.

**M. V. Andrukova, V. L. Fleisher**

Belarusian State Technological University

**THE STUDY OF SOLUTIONS STABILITY OF POLYAMIDE RESIN  
BASED ON SUCCINIC ACID AND DIETHYLENETRIAMINE MODIFIED  
ROSIN RESIN ACIDS AMINOAMIDES**

Polyamide resin based on succinic acid and diethylenetriaminemodified rosin resin acids aminoamides was synthesized by equilibrium polycondensation in the melt. The two-stage process kinetics of polyamide resin producing was studied by determining of the samples acid number every hour. The synthesized polyamide resin is a solid light brown color substance with acid number of 26.8 mg KOH/g and softening point of 81.0°C. The obtained product is promising as a reinforcement and hydrophobing agent in paper and cardboard technology, due to the presence of nitrogen groups and free resin acids in the resin structure.

Stability of aqueous polyamide resin solutions with concentrations 0.1%, 1.0%, 5.0% in time at a temperature  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  was studied by spectrophotometrical method. It was found that aqueous solutions of synthesized polyamide resin have the temporal stability.

**Key words:** polyamide resin, a dicarboxylic acid, diethylenetriamine, tall oil rosin, polycondensation, optical density, stability.

**Введение.** Для придания бумаге (картону) необходимой степени гидрофобности (водостойкости) применяют проклеивающие вещества, которые, в свою очередь, несколько снижают прочность бумаги (картона). С целью повышения механической прочности бумаги (картона) в сухом и влажном состояниях используют связующие материалы, которые имеют сродство к целлюлозному волокну и повышают прочность бумаги (картона). Не обладая гидрофобными свойствами, они не могут заменить гидрофобизирующие вещества при проклейке бумаги (картона) с целью получения необходимой водостойкости. Однако их совместное применение значительно улучшает проклейку бумаги (картона) [1].

Проведенные нами исследования [2] показали, что продукты поликонденсации адипиновой кислоты с диэтиленetriамином и смоляными кислотами канифоли проявляют гидрофобные свойства за счет присутствия в их структуре смоляных кислот. Упрочняющее действие обусловлено наличием в их структуре азотсодержащих групп, которые способствуют образованию дополнительных межволоконных связей. Поэтому получение продуктов на основе дикарбоновых кислот, полиэтиленполиаминов и смоляных кислот канифоли представляет научный и практический интерес.

**Основная часть.** Целью данной работы являлось получение полиамидной смолы на основе дикарбоновой кислоты и полиэтилен-

полиамина, модифицированной аминоксидами смоляных кислот канифоли, методом равновесной поликонденсации в расплаве, обладающей упрочняющим и гидрофобизирующим действиями, и исследование устойчивости водных растворов полученного продуктаразной концентрации во времени. В качестве дикарбоновой кислоты использовали янтарную кислоту (ЯК), в качестве полиэтиленполиамина – диэтилентриамин (ДЭТА). Источником смоляных кислот являлась талловая канифоль (ТК).

Процесс синтеза полиамидной смолы осуществляли в две стадии (рис. 1) по методике, описанной в литературе [3].

Стадия 1. В трехгорлую колбу объемом 250 см<sup>3</sup>, снабженную перемешивающим устройством, термометром, ловушкой Дина – Старка и прямым холодильником, помещали навеску ТК, нагревали и в расплавленную канифоль приливали 1/3 часть от необходимого для синтеза количества ДЭТА при мольном соотношении ТК : ДЭТА, равном 0,1 : 1,2. Затем при постоянном перемешивании нагревали реакционную смесь до температуры 190°С и выдерживали 4 ч.

Стадия 2. К полученным аминоксидами смоляных кислот добавляли оставшееся количество ДЭТА (2/3 от рассчитанного количества), интенсивно перемешивали. Затем в предварительно охлажденную до 140–150°С реакцион-

ную массу постепенно добавляли эквимольное количество ЯК, обеспечивающее образование конечного продукта. Процесс сопровождается интенсивным выделением паров воды. После добавления всего количества кислоты реакционную массу нагревали до 190–195°С. Продолжительность стадии поликонденсации – 3,0 ч.

Для определения кислотного числа (КЧ) через каждый час осуществляли отбор проб. Зависимость КЧ от продолжительности процесса представлена на рис. 2.

Синтезированная полиамидная смола представляет собой растворимое в воде твердое вещество светло-коричневого цвета с КЧ 26,8 мг КОН/г и температурой размягчения 81,0°С. КЧ определяли согласно ГОСТ 17823.1–72, температуру размягчения – ГОСТ 23863–79 (метод А, неполярный растворитель).

С целью применения синтезированного продукта в технологии бумаги и картона он должен обладать хорошей растворимостью в воде, а его водные растворы должны быть устойчивы во времени.

Процесс растворения синтезированной полиамидной смолы в воде сопровождается предварительным набуханием. Полученные 0,1%-ный и 1,0%-ный растворы представляют собой бесцветную и светло-желтую прозрачные системы соответственно. Раствор с концентрацией 5,0% – желтый, с опалесценцией.

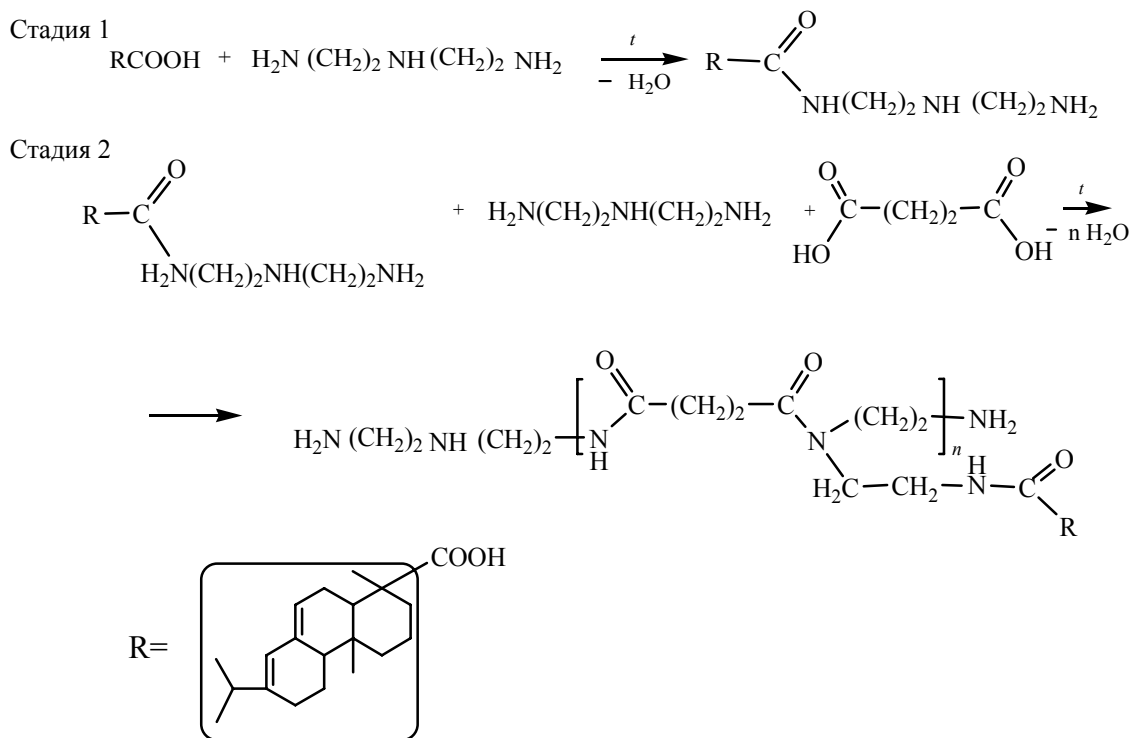


Рис. 1. Схема получения полиамидной смолы на основе ЯК и ДЭТА, модифицированной аминоксидами смоляных кислот канифоли



Рис. 2. Зависимость КЧ реакционной массы от продолжительности процесса

Спектрофотометрическим методом изучили устойчивость водных растворов полиамидной смолы с концентрацией  $C$ , равной 0,1%, 1,0%, 5,0%, во времени при температуре  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  [4]. Оптическую плотность  $D$  измеряли на спектрофотометре РВ 2201А при длине волны  $\lambda = 365$  нм (максимум поглощения).

На основании полученных данных, представленных в таблице, можно сделать вывод о временной стабильности растворов синтезированной полиамидной смолы, т. к. с течением времени наблюдается коагуляция свободных смоляных кислот и их седиментация, что, в свою очередь, предопределяет способ использования раствора полиамидной смолы в техно-

логии бумаги и картона, который заключается в применении раствора полиамидной смолы непосредственно после его приготовления.

#### Оптическая плотность водных растворов полиамидной смолы

C, %	Оптическая плотность $D$ с течением времени $t$ , ч				
	0	24	168	720	2184
0,1	0,103	0,089	0,076	0,077	0,108 (опалесценция)
1,0	1,118	0,974	0,791	0,793 (опалесценция)	Осадок
5,0	4,380	4,375	4,392 (мутность)	Осадок	Осадок

**Заключение.** В данной работе методом равновесной поликонденсации в расплаве синтезирована полиамидная смола на основе ДЭТА и ЯК, модифицированная аминокислотами смоляных кислот талловой канифоли, которая представляет собой твердое вещество светлорыжевато-коричневого цвета с КЧ 26,8 мг КОН/г и температурой размягчения  $81,0^\circ\text{C}$ .

Установлено, что водные растворы синтезированного продукта с концентрацией (0,1–5,0)% представляют собой седиментационно неустойчивые системы, что обусловлено наличием в составе продукта свободных смоляных кислот.

#### Литература

1. Иванов С. Н. Технология бумаги. М.: Лесная промышленность, 1970. 696 с.
2. Особенности применения в технологии бумаги продуктов поликонденсации адипиновой кислоты с диэтилентриамином и смоляными кислотами / С. А. Гордейко [и др.] // Труды БГТУ. 2014. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 130–133.
3. Синтез новых полимеров на основе амидов смоляных кислот для упрочнения макулатурных видов бумаги / В. Л. Флейшер [и др.] // Труды БГТУ. 2014. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 134–136.
4. Шишонюк М. В. Высокомолекулярные соединения: учеб. пособие. Минск: Выш. шк., 2012. 535 с.

#### References

1. Ivanov S. N. *Tekhnologiya bumagi* [Technology of paper]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1970. 696 p.
2. Gordeyko S. A., Chernaya N. V., Zholnerovich N. V., Fleysher V. L., Makarova D. S. The application features of the products obtained by polycondensation of adipic acid with diethylenetriamine and resin acids in paper technology. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 130–133 (In Russian).
3. Fleysher V. L., Chernaya N. V., Makarova D. S., Gordeyko S. A., Germas A. V. New polymers synthesis based on resin acids amides for waste paper hardening. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 134–136 (In Russian).
4. Shishonok M. V. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya: uchebnoye posobiye* [Macromolecular compounds: tutorial]. Minsk, Vysheyschaya shkola Publ., 2012. 535 p.

### Информация об авторах

**Андриюхова Марина Валерьевна** – аспирант кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: m\_and\_arina@mail.ru

**Флейшер Вячеслав Леонидович** – кандидат технических наук, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v\_fleisher@list.ru

### Information about the authors

**Andrukhoва Marina Valerievna** – graduate student, the Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m\_and\_arina@mail.ru

**Fleisher Vyacheslav Leonidovich** – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v\_fleisher@list.ru

*Поступила 22.11.2016*