

УДК 665.345.4: 621.763

**В. В. Ширяев**, аспирант (БГТУ);**С. В. Шетько**, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ)**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЛЬНЯНОГО МАСЛА  
ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

В статье рассмотрена технология производства экологически чистого композиционного материала на основе древесных отходов и льняного масла. Отмечена проблема длительности производственного процесса. Представлены методики введения эпоксидных групп в льняное масло. Приведены результаты отверждения эпоксидированного льняного масла, анализ которых показал, что время производственного процесса сокращается в несколько раз.

The article describes the technology of production of cleaner composition of the material on the basis of waste wood and linseed oil. The major topics of the duration of the production process. Techniques introduction of epoxy groups in linseed oil. The results of the curing of epoxidized linseed oil, analyzed until room, that the production process is reduced by several times.

**Введение.** Композиционные материалы находят все более широкое применение в авиации, судо- и автомобилестроении, строительстве, коммунальном хозяйстве, железнодорожном транспорте, производстве мебели, спортивного снаряжения, химическом производстве и других областях. В настоящее время оборот в секторе композиционных материалов составляет 60 млрд евро. С учетом ежегодного темпа роста он может достичь к 2015 году 80 млрд. Успеху в применении композиционных материалов способствуют возрастающие требования к охране окружающей среды и сокращению потребления энергии, а также поиск более устойчивых к воздействию различных сред и условий материалов.

Наряду с синтетическими связующими в настоящее время находят широкое применение экологически чистые, биоразлагаемые клеевые материалы, такие как полисахариды, пищевые масла, крахмал. Подобные материалы находят широкое применение уже не только в традиционной для них строительной отрасли, но и в машиностроении, производстве товаров для спорта, пищевой и медицинской отраслях.

Сегодня получили широкое распространение растительные масла в связи со своей устойчивостью к воздействию некоторых сред, а также вследствие того, что являются биоразлагаемым материалом. Они сейчас входят в состав ряда полимеров и добавок.

**Основная часть.** В состав натурального линолеума входят льняное масло, древесная мука, смола сосновых деревьев, порошок из известняка и натуральные красители.

Процесс производства натурального линолеума начинается с изготовления линолеумной массы из древесной муки, смол хвойных деревьев, измельченной извести и льняного масла. Эта масса в течение недели вызревает в специальных термических бочках. Затем в массу добавляют натуральные красители и в ре-

зультате окислирования льняного масла получают определенную смесь, которую далее спрессовывают в каландровой машине. Полученный материал рубят на полосы, укладывают их внахлест на основу из джута и вновь пропускают через каландр. Шлейф из этого материала перемещают в сушильные камеры, где он вызревает в течение 10–14 дней, превращаясь к концу процесса в линолеум.

Как видно из представленной технологии, производственный процесс занимает около 3–4 недель, что составляет достаточно большой промежуток времени, который обусловлен сложным и длительным процессом полимеризации связующего и, соответственно, требует определенных затрат. Целью исследований является сокращение длительности производственного процесса за счет уменьшения времени отверждения льняного масла.

Льняное масло (лат. *oleum lini*) – жирное растительное масло, получаемое из семян льна. Относится к быстровысыхающим маслам, так как легко, по сравнению с остальными, полимеризуется в присутствии кислорода воздуха («высыхает») с образованием прочной прозрачной пленки. Эта способность обусловлена высоким содержанием ненасыщенных жирных кислот, %: 15–30 линолевой, 44–61 линоленовой и 13–29 олеиновой. Содержание насыщенных кислот 9–11%.

В соответствии с ГОСТ 5791–81 «Масло льняное техническое» определены следующие показатели: йодное число – 180 г I<sub>2</sub>/100 г, плотность при 20°C равна 0,926–0,936 г/см<sup>3</sup>, цветное число по шкале Гарднера составляет 4.

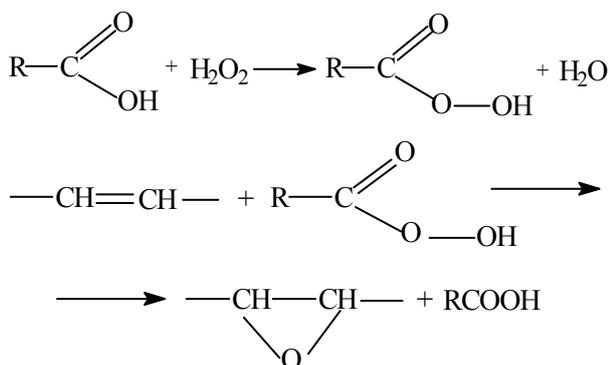
Вследствие длительного процесса высыхания льняное масло подвергают специальной предварительной обработке – окислительной или термополимеризации. В некоторых случаях используют и другой прием, сводящийся к модификации масел соединениями других типов [1].

**Оксидирование льняного масла.** Оксидирование проводят кислородом воздуха при температуре 90–150°C в течение нескольких часов. Процесс обычно ведут в присутствии сиккатива. Процесс оксидирования сопровождается целым рядом побочных реакций, приводящих к образованию кислородсодержащих функциональных групп и низкомолекулярных продуктов деструкции. Изменения в составе и структуре триглицеридов, протекающие при оксидировании, существенным образом влияют на процесс высыхания.

**Полимеризация льняного масла.** Полимеризацией принято называть термообработку масла при 250–300°C, которую проводят при ограничении доступа кислорода воздуха или его практически полном отсутствии.

Продукты реакции термической полимеризации представляют собой ди- и тримеры триглицеридов, однако структура их сильно отличается от олигомеров, полученных при окислительной полимеризации масел. Основное отличие состоит в том, что в олигомерах, являющихся продуктами термической полимеризации, молекулы триглицеридов связаны между собой главным образом связями –C–C–, а не кислородсодержащими мостиками.

**Эпоксидирование льняного масла.** Одним из путей переработки является эпоксидирование по двойным связям жирнокислотных остатков. В качестве эпоксидирующего агента обычно используют надмуравьиную или надуксусную кислоты. Схему эпоксидирования можно представить следующим образом:



Здесь R=H или CH<sub>3</sub>.

Таким образом, имеется возможность ввести в масло значительное количество эпоксидных групп, что позволяет при взаимодействии с отвердителем значительно ускорить процесс отверждения.

Проанализировав данные способы переработки масла, мы остановились на введении эпоксидных групп как на более эффективном и менее энергозатратном.

Было рассмотрено несколько способов создания эпоксидных групп в льняном масле:

1-й способ: в колбу поместили масло, толуол и пероксид водорода, включили мешалку и нагрели до 70°C. При этой температуре из капельной воронки постепенно вводили муравьиную кислоту. Затем при температуре 70–80°C реакционную массу выдерживали при работающей мешалке в течение 2,5 ч. Далее масло охлаждали, промывали и сушили под вакуумом.

2-й способ: в колбу поместили масло и муравьиную кислоту. Реакция происходит во время смешивания при 50°C. Для начала эпоксидирования 50%-ную перекись водорода вводили постепенно в течение 5 ч в необходимом соотношении (по количеству связей C=C). Далее реакция проходила при включенной мешалке в течение 5 ч при температуре 50°C. После этого смесь охлаждали, промывали и сушили под вакуумом.

После непосредственного эпоксидирования определили количество полученных эпоксидных групп. Согласно теоретическим расчетам, представленным ниже, данных групп можно получить не более 26,7%.

Расчет проводился через такой показатель масел, как йодное число – масса йода (г), присоединяющегося к 100 г органического вещества. Оно характеризует содержание двойных связей в ненасыщенном соединении. Для льняного масла йодное число равно 180 г/100 г.

$$\begin{aligned} v(\text{I}_2) &= 180/254 = 0,709 \text{ моль}; \\ v(\text{C}=\text{C}) &= v(\text{I}_2) = 0,709 \text{ моль}; \\ v(\text{ЭГ}) &= v(\text{C}=\text{C}) = 0,709 \text{ моль}; \\ m(\text{ЭГ}) &= v(\text{ЭГ}) M(\text{ЭГ}) = \\ &= 0,709(12 + 1 + 12 + 1 + 16) = 29,8 \text{ г}; \\ \omega(\text{ЭГ}) &= 29,8/(100 + 0,709 \cdot 16) = 26,7\%. \end{aligned}$$

Однако практическое содержание составило меньше и определялось по следующей методике: в конические колбы емкостью 250 см<sup>3</sup> с притертыми пробками помещают по две навески полимера и растворяют каждую из них в ацетоне. К растворам приливают точно 0,1 н. водный раствор HCl и кипятят с обратным холодильником на водяной бане в течение 1 ч. Одновременно ставится контрольный опыт без полимера. Спустя 1 ч титруют все три пробы 0,1 н. спиртовым раствором KOH в присутствии фенолфталеина.

Содержание эпоксигрупп X, %, определяют по формуле

$$X = \frac{(a - b) \cdot K \cdot 0,056 \cdot 100}{g},$$

где a – количество 0,1 н. раствора KOH, израсходованного на титрование HCl в контрольном

опыте,  $cm^3$ ;  $b$  – количество 0,1 н. раствора КОН, израсходованного на титрование несвязанной HCl в исследуемом образце,  $cm^3$ ;  $K$  – поправка к титру 0,1 н. спиртового раствора КОН; 0,0056 – количество эпoxигрупп, соответствующее 1  $cm^3$  0,1 н. раствора КОН, г;  $g$  – навеска полимера, г [2].

После проведения ряда экспериментов получили результаты, представленные в табл. 1.

Таблица 1

## Содержание эпoxигрупп

№ п/п	$X_1, \%$	$X_2, \%$
1	7,23	10,56
2	6,95	12,35
3	7,02	12,98
4	6,41	14,04
5	6,76	13,68
6	7,51	12,59
7	6,34	13,47
8	6,58	13,85
9	7,13	13,56
10	7,39	13,09
Среднее значение		
	6,93	13,02

Анализ полученных результатов показал, что второй способ более эффективен, так как количество эпoxидных групп в полученном продукте больше.

Полученное масло имеет следующие показатели: йодное число – 5 г  $I_2/100$  г, плотность при 20°C 0,998–1,020 г/ $cm^3$ , цветовое число по шкале Гарднера равно 1.

Эпoxидированное масло стало существенно светлее и тяжелее.

Следующим этапом эксперимента является отверждение полученного эпoxидированного масла.

Для отверждения эпoxидированных растительных масел применяют ангидриды дикарбоновых кислот, например фталевый, метилтетрагидрофталеовый, гексагидрофталеовый, малеиновый [3].

При проведении эксперимента в качестве отвердителя приняли малеиновый ангидрид, так как его молекулы достаточно гибкие и обеспечивают относительную пластичность материала.

Для отверждения смешиваем эпoxидированное масло и отвердитель в определенном соотношении и подвергаем сушке:

1) под действием кислорода воздуха при нормальных условиях за время  $T_1$ ;

2) при нагревании до 180°C за время  $T_2$ .

Полученные результаты сведены в табл. 2.

Таблица 2

## Время отверждения

№ п/п	$T_1, ч$	$T_2, ч$
1	99	3,6
2	95	4,9
3	101	4,2
4	105	3,8
5	117	5,1
6	107	4,1
7	97	3,9
8	103	4,6
9	109	3,8
10	115	4,5
Среднее значение		
	104,8	4,25

Анализ результатов отверждения эпoxидированного льняного масла показал, что при производстве натурального линолеума с применением в качестве связующего льняного масла с эпoxидными группами длительность производственного цикла сокращается в 100 раз при горячем отверждении и в 5 раз при отверждении в нормальных условиях.

Полученный материал является достаточно прочным и не имеет ярко выраженного запаха.

**Вывод.** На основании вышеизложенного сделаем вывод, что путем введения эпoxидных групп в льняное масло можно существенно сократить время его высыхания. Соответственно сокращается процесс производства композиционного материала и, как следствие, снижаются энерго- и трудозатраты на выпуск данного материала.

После анализа представленного материала поставлены задачи определения:

- 1) оптимального состава натурального линолеума;
- 2) оптимальных режимов производства и норм расхода.

## Литература

1. Химия и технология пленкообразующих веществ: учеб. пособие / Н. Г. Кузина [и др.]; под общ. ред. Н. Г. Кузиной. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2010. – 76 с.
2. Практикум по химии и физике полимеров / Е. В. Кузнецов [и др.]; под общ. ред. Е. В. Кузнецова. – М.: Химия, 1977. – 256 с.
3. Официальный сайт компании DLW [Электронный ресурс]. – 2013. – Режим доступа: <http://www.armstrong.eu>. – Дата доступа: 15.01.2013.

Поступила 19.02.2013