

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-

пользованы методы динамической и изотермической термогравиметрии. Для установления состава исходной КТМС, смол МКТМС использовали спектроскопию ЯМР¹ Н.

Как показали проведенные исследования, физико-химические характеристики: Тр, удельное объемное электрическое сопротивление $\rho v^{1,1^\circ}$ и V^{2° полученных образцов МКТМС (КТМС, модифицированная от 4 до 12 мас. % октофора S10 и октофора N) были выше аналогичных характеристик исходной КТМС. Наиболее высокие значения Тр имеют смолы, полученные обработкой КТМС 8 мас. % октофора S10 и 8 мас. % октофора N. Так, для смолы МКТМС 85 Тр = 89,5°C, для смолы МКТМС8N = 90,5°C. Дальнейшее увеличение вводимого количества октофора S10 и октофора N в реакцию смесь до 12 мас. % приводит к снижению Тр смол МКТМС. Электроизоляционные свойства исследованных смол МКТМС также находятся в зависимости от количества вводимого модификатора. Так, наиболее высокие значения $\rho v^{1,1^\circ}$ имеют смолы, полученные обработкой КТМС 8 мас. % октофора S10 и 8 мас. % октофора N. Для смолы МКТМС8S $\rho v^{1,1^\circ} = 0.117 \cdot 10^{12}$ Ом.см, для смолы МКТМС8N $\rho v^{1,1^\circ} = 0.400 \cdot 10^{12}$ Ом.см. При дальнейшем увеличении количества вводимого модификатора до 12 мас. % наблюдается снижение электроизоляционных свойств исследованных смол. Полученные продукты растворимы в ацетоне, этилацетате, бутилацетате и толуоле.

Как показали проведенные исследования, наиболее высокими физико-химическими свойствами обладают смолы МКТМС8S и МКТМС8N. Из двух предложенных модификаторов более предпочтителен октофор N.

Исходная смола КТМС представляет собой многокомпонентную смесь, в состав которой входят: малеопимаровая кислота, терпеномалеиновые аддукты и смоляные кислоты, не вступившие в реакцию дисинового синтеза. Поэтому очевидно, что смолы МКТМС будут представлять собой сложные эфиры, полученные от взаимодействия аддуктов и смоляных кислот с октофорами S10 и N. Обработка КТМС октофорами приводит к качественно одинаковым результатам: уменьшению интенсивности сигналов, принадлежащих карбоксильным и олефиновым протонам, и увеличению интенсивности сигналов, принадлежащих ароматическим протонам (данные ЯМР¹ Н).

Таким образом, смолы МКТМС8S и МКТМС8N представляют собой соответствующие сплавы сложных эфиров, полученных при взаимодействии кислотной части КТМС и спиртовой части соответствующих октофоров.

Ввиду того, что одним из важнейших свойств, характеризующих твердые терпеноидные продукты, является термостойкость, были проведены исследования устойчивости к термоокислительной деструкции полученных смол. Абсолютные значения T_d^{50} для КТМС, обработанной 4, 8 и 12 мас. % октофора S10, в среднем на 93, 101, и 95 °С больше по сравнению с T_d^{50} для исходной КТМС. Абсолютные значения T_d^{50} для КТМС, обработанной 4, 8, и 12 мас. % октофора N, в среднем на 99, 107 и 101 °С больше по сравнению с T_d^{50} для исходной КТМС. Повышенная термостойкость смол МКТМС по сравнению с исходной КТМС объясняется различием в их химическом составе. Рассчитанная по данным динамической термогравиметрии методом Бройдо, энергия активации E_d термоокислительной деструкции смол МКТМС возрастает по сравнению с E_d исходной КТМС соответственно при модификации октоформ S10 до 88-90 кДж.моль⁻¹, при модификации октофором N - до 90-93 кДж.моль⁻¹. Наиболее стойкие к нагреванию образцы смол МКТМС8S и МКТМС8N. Из них наиболее термостойкая смола МКТМС8N.

Таким образом, использование октофора S10 и октофора N в качестве модификаторов при обработке КТМС значительно повышает физико-химические характеристики последней.

Ввиду того, что предлагаемые способы модификации КТМС отличаются простотой технологического процесса, отсутствием отходов производства и сточных вод, получаемые на их основе смолы МКТМС целесообразно использовать как базовые вторичные лесохимические продукты для разработки на их основе композиционных составов различного назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 672 РБ, МКИ С1, С09 F1/04. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы.
2. Клюев А.Ю., Шляшинский Р.Г., Титов А.И., Антонович И.В.// ЖПХ. 1997. Т. 70. № 12. С.2056-2060.
3. А.с. 1745478 СССР, МКИ В 23К 35/363. Флос для низкотемпературной пайки.
4. Пат. 1104 РБ, МКИ С 09 J 167/02. Клей - расшлав.
5. А.с. 617469 СССР, МКИ С 09 F 1/02. Осветление канифоли и её производных.
6. А.с. 1039943 СССР, МКИ С 09 F 1/04. Способ получения модифицированной канифоли.