

тента на изобретение Республики Беларусь от 5 февраля 2003г. № а 19991003.

УДК 541.64:536.4

Э.Т. Крутько, И.Н. Прокопчук, И.С. Библис
(БГТУ, г. Минск)

ОТХОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИИМИДОВ – ЭФФЕКТИВНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ КАРБАМИДОФОМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Лакокрасочные материалы на основе синтетических смол поликонденсационного типа составляют более 40% выпуска всей лакокрасочной продукции.

Большинство поликонденсационных пленкообразующих – это термореактивные олигомеры с молекулярной массой 600–4000. К ним относятся алкидные, феноло-, карбамидо-, amino-, меламиноформальдегидные, эпоксидные, кремнийорганические, полиуретановые и другие смолы. Их получают в промышленных масштабах на лакокрасочных предприятиях, используя при изготовлении лаков, эмалей, грунтовок, шпатлевок, различных вспомогательных материалов, которые широко применяются в различных отраслях промышленности, в строительстве, на транспорте, в быту. Они необходимы для антикоррозийной защиты различных изделий и оборудования, автомобилей, сельскохозяйственных машин и механизмов, для увеличения атмосферостойкости, для придания изделиям декоративного вида, для специальных назначений.

Несмотря на большой ассортимент выпускаемых в настоящее время пленкообразующих поликонденсационного типа требования к их эксплуатационным характеристикам постоянно повышаются.

В этой связи привлечение для производства лакокрасочных материалов новых полимеров, а также химическая модификация промышленно производимых пленкообразующих поликонденсационного типа с целью создания лакокрасочных материалов улучшенного качества, обладающих комплексом специфических свойств – термо- и химической стойкостью, необрастаемостью, электроизоляционными и токопроводящими, водо- и абразивостойкими, светоотражающими и др., является задачей актуальной, а

проведение исследований в этом направлении необходимо и целесообразно.

Нами изучена возможность модификации карбаминоформальдегидной смолы отходами производства полиимидов — олигомерными амидокислотами. В качестве объектов исследования использована карбаминоформальдегидная смола, получаемая конденсацией карбамида с формальдегидом [1]. На первой стадии реакции образуются гидроксиметилольные производные. Теоретически карбамид может присоединить четыре молекулы формальдегида с образованием тетрагидроксиметилкарбамида. Растворимые в воде карбаминоформальдегидные олигомеры образовывались при нагревании водных слабощелочных (рН 4,5-6,0) растворов моно- и дигидроксиметилкарбамидов.

Дальнейшее взаимодействие гидроксиметилольных производных с карбамидом и друг с другом сопровождается образованием линейных олигомерных продуктов с небольшим количеством разветвлений. Степень поликонденсации синтезированных нами карбаминоформальдегидных олигомеров составляла 7-8. Начальную стадию процесса синтеза карбаминоформальдегидных олигомеров проводили в нейтральной или слабощелочной среде. Для регулирования рН использовали буферные растворы ацетата натрия.

Олигомерные амидокислоты синтезировали путем низкотемпературной поликонденсации 4,4-диаминодифенилоксида с диангидридом пиромеллитовой кислоты при температуре 20°С в осушенном диметилформамиде [2]. Регулирование степени поликонденсации осуществляли введением в систему фталевого ангидрида. Для приготовления композиций использовали растворы олигоамидокислоты 13%-ой концентрации в диметилформамиде с величиной удельной вязкости 0,5%-ного раствора олигоамидокислоты в диметилформамиде 0,13—0,25 в количестве 0,1—5,0 мас.% (считая на сухой от массы карбаминоформальдегидного олигомера остаток).

При смешивании растворов олигомеров наблюдалось незначительное помутнение системы. Вероятно, оно связано с частичным высаждением олигоамидокислоты, которое исчезало при нагревании.

Отверждение олигомерных композиций изучали при различных температурах. Установлено, что скорость процесса

отверждения значительно увеличивается с повышением температуры, а также в присутствии кислотных катализаторов.

Показано, что при пониженных температурах, даже при большом содержании катализатора, покрытия из олигомерных карбамидоформальдегидных композиций модифицированных олигоамидокислотами имеют относительно невысокую водостойкость, что обусловлено, вероятно, образованием редкой трехмерной сетки. Лучшие результаты были получены при нагреве от 130 до 145°С.

В качестве катализатора отверждения нами использован фосфорный ангидрид. Было установлено, что он более эффективен для отверждения исследованных композиций, чем фосфорная кислота, которая применяется в промышленности при отверждении карбамидоформальдегидных и амидокислотных олигомеров. Вероятно, это связано с тем, что в процессе циклодегидратации олигоамидокислоты выделяется вода, которая более эффективно связывается фосфорным ангидридом, чем фосфорной кислотой, смещая равновесие в сторону более глубоких степеней превращений олигоамидокислоты в олигоимид.

Отвержденные олигомерные композиции исследованы методом термогравиметрического анализа на дериватографе марки Паулик-Паулик-Эрдей (Венгрия) до температуры 500°С. Нагрев со скоростью 5°С/мин. Было показано, что олигомерные композиции обладают более высокой термостабильностью по сравнению с немодифицированными образцами. Рассчитанные значения энергии активации процесса деструкции исследованных пленкообразующих образцов свидетельствуют о более эффективном структурировании карбамидоформальдегидных систем в присутствии модифицирующих количеств олигомерных 4,4'-дифенилоксидпиромеллитамидокислот.

Проведенные испытания по адгезионной прочности композиций к деревянным и металлическим подложкам показали их большую эффективность в качестве покрытий для склеивания деталей мебели по сравнению с немодифицированными олигомерными карбамидоформальдегидными смолами.

Таким образом, экспериментальные исследования показали принципиальную возможность утилизации отходов производства линейных полиимидов путем их использования в качестве

модифицирующих добавок к олигомерным карбамидоформальдегидными смолам с целью получения покрытий с повышенной термостойкостью и улучшенными эксплуатационными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Янковский Н.А., Степанов В.А., Родыгин М.Ю. и др. Способ получения карбамидоформальдегидной смолы. Патент Российской Федерации № 2160744 МКИ⁷ C08G 12/12 01.09.1999.

2. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Мартинкевич А.А., Дроздова Д.А. Полиимиды. Синтез, свойства, применение. Мн.: БГТУ, 2002. – 304 с.

УДК 678.5.002.8

И.Н. Жмыхов, С.Н. Храмцов, Н.В. Юхимец
(ОАО «Могилевхимволокно», г.Могилев)

ОБ ОПЫТЕ РЕЦИКЛИНГА ВТОРИЧНОГО ПЭТ ИЗ БУТЫЛОК

Значимость вопроса рециклинга полиэфирных бутылок из под напитков в последнее время приобрела особую злободневность на фоне безудержного подорожания сырья для синтеза полиэтилентерефталата, возросших проблем его приобретения.

В ходе промышленной апробации вторичного ПЭТ из бутылок различных поставок в производстве волокна линейных плотностей 0,84-1,7 текс показано, что технико-экономическая эффективность переработки определяется содержанием посторонних включений в исходном продукте и, соответственно, соотношением вторичного ПЭТ к основному ПЭТ, устанавливаемого в зависимости от уровня загрязнений вторичного ПЭТ. Для, производственной практики рекомендовано их соотношение в пределах $(10-30)/(90-70) \%$ [1].

Практически показано, что существующее прядильно-отделочное оборудование не обеспечивает достижение требуемых технико-экономических характеристик переработки вторичного ПЭТ (выход отходов, сменяемость фильерных комплектов и др.). Это обусловлено проблемами обеспечения поставщиками чистоты вторичных ПЭТ (агломерат, «дробленка») на уровне исходного продукта. [2].