

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 21140

(13) С1

(46) 2017.06.30

(51) МПК

C 08G 69/28 (2006.01)

(54)

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАМИДНОЙ СМОЛЫ

(21) Номер заявки: а 20140420

(22) 2014.07.30

(43) 2016.04.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Флейшер Вячеслав Леонидович; Черная Наталья Викторовна; Шишаков Евгений Павлович; Макарова Дарья Сергеевна; Андрюхова Марина Валерьевна; Гордейко Светлана Александровна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) RU 2065454 С1, 1996.

RU 2010151430 А, 2012.

GB 1463478, 1977.

GB 793196, 1958.

GB 1431684, 1976.

US 5658968 А, 1997.

ПЕТРОВ Г.С. и др. Технология синтетических смол и пластических масс. – М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1946. - С. 275-279.

ЖИЛЬНИКОВ В.И. и др. Модифицированная канифоль. - М.: Лесная промышленность, 1968. - С. 9-18.

ГОРДОН Л.В. и др. Технология и оборудование лесохимических производств. - М.: Лесная промышленность, 1988. - С. 298-301.

(57)

1. Способ получения полиамидной смолы конденсацией полиамина, адипиновой кислоты и модифицирующей добавки при температуре 160-200 °С, **отличающийся** тем, что в качестве модифицирующей добавки используют смоляную кислоту при мольном соотношении полиамин : адипиновая кислота : смоляная кислота, равном 1:(0,9-1,1):(0,05-0,12), конденсацию проводят в две стадии, при этом на первой стадии осуществляют взаимодействие полиамина со смоляной кислотой при их мольном соотношении 1:(0,16-0,50) в течение 1,5-2,5 ч, на второй стадии к реакционной смеси добавляют оставшееся необходимое количество полиамина и адипиновую кислоту и проводят конденсацию в течение 1,5-2,5 ч, полученный продукт охлаждают до температуры 80-95 °С и разбавляют водой до содержания сухих веществ 30-80 %.

2. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что в качестве полиамина используют диэтилентриамин, триэтилентриамин, полиэтиленполиамин или их смесь.

3. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что в качестве смоляной кислоты используют абиетиновую, дегидроабиетиновую кислоты или их смесь в виде живичной, талловой или экстракционной канифоли.

Изобретение относится к способу получения полиамидной смолы, используемой при производстве бумаги, картона и древесноволокнистых плит в качестве упрочняющего агента.

Известен способ получения агента, используемого для повышения влагопрочности бумаги. Этот способ включает трехстадийный синтез привитой полимерной смолы взаимодействием на первой стадии полиамина или полиамида с гидрофобным соединением, на второй стадии - взаимодействие полученного полимера со сшивающим агентом и на третьей стадии - эмульсионную полимеризацию полученной смолы с этиленненасыщенным мономером [1]. Недостатками способа являются длительность и сложность многостадийного синтеза, использование агрессивных, токсичных и взрывоопасных исходных веществ.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ получения амидоэпихлоргидриновой смолы взаимодействием на первой стадии полиэтиленполиамина с дикарбоновой кислотой при 160-200 °С в присутствии 1,3-диметилолимидазолидин-2-она и на второй стадии - обработку полученного продукта эпихлоргидрином при 45-70 °С при мольном соотношении полиэтилен : 1,3-диметилолимидазолидин-2-он : дикарбоновая кислота : эпихлоргидрин, равном 1:(0,1-1,0):(1-3):(1-2) соответственно [2].

Полиэтиленполиамин получают взаимодействием 1,2-дихлорпропана, 1,2-дихлорэтана с диэтилентриамином, триэтилентетраамином, 1,2-диаминпропанолом или их смесью в присутствии 20-40 % воды от массы применяемого амина, при температуре 80-100 °С в течение 3-4 ч. Взаимодействие полученного продукта с дикарбоновыми кислотами проводят при температуре 160-200 °С. В качестве дикарбоновых кислот используют адипиновую, янтарную, фталевую, фумаровую, малеиновую, тетрагидрофталевою или норбонендикарбоновую кислоты.

Недостатками способа являются многостадийность и длительность процесса (8-10 ч), использование токсичных хлорорганических соединений, образование на стадии синтеза полиэтиленполиамина коррозионноактивной соляной кислоты, а также невысокое упрочняющее действие полученной смолы на бумагу и картон.

Задача изобретения - упрощение процесса получения полиамидной смолы, исключение использования токсичных и коррозионноактивных реагентов, повышение количества полиамидной смолы.

Решение поставленной задачи достигается тем, что способ получения полиамидной смолы осуществляется путем конденсации полиамина, адипиновой кислоты и модифицированной добавки при температуре 160-200 °С и отличается тем, что в качестве модифицирующей добавки используют смоляную кислоту при мольном соотношении полиамин : адипиновая кислота : смоляная кислота, равном 1:(0,9-1,1):(0,05-0,12), конденсацию проводят в две стадии, при этом на первой стадии осуществляют взаимодействие полиамина со смоляной кислотой при их мольном соотношении 1:(0,16-0,50) в течение 1,5-2,5 ч, на второй стадии к реакционной смеси добавляют оставшееся количество полиамина и адипиновую кислоту и проводят конденсацию в течение 1,5-2,5 ч, полученный продукт охлаждают до температуры 80-95 °С и разбавляют водой до содержания сухих веществ 30-80 %.

Отличительным признаком является то, что в качестве полиамина используют диэтилентриамин, триэтилентетраамин, полиэтиленполиамин или их смесь.

Еще одним отличительным признаком является то, что в качестве смоляной кислоты используют абиетиновую, дегидроабиетиновую кислоты или их смесь в виде живичной, талловой или экстракционной канифоли.

Использование полиамидной смолы, содержащей в своем составе смоляные кислоты, позволяет улучшить гидрофобные характеристики получаемой бумаги и картона.

Упрочняющее и гидрофобное действие синтезированной полиамидной смолы оценивали по ее воздействию на свойства бумаги и картона.

Для изготовления полиамидной смолы используют абиетиновую, дегидроабиетиновую кислоты или их смесь - живичную, талловую, экстракционную канифоль.

## ВУ 21140 С1 2017.06.30

Живичная канифоль имеет кислотное число 169 мг КОН/г и температуру размягчения 69 °С. Групповой состав смоляных кислот живичной канифоли, %: абиетиновая - 32,3; дегидроабиетиновая - 4,0; левопимаровая - 21,8; неоабиетиновая - 17,2; пимаровая - 10,1; изопимаровая - 5,7; другие кислоты - 8,9.

Талловая канифоль имеет кислотное число 165 мг КОН/г и температуру размягчения 60 °С. Групповой состав смоляных кислот талловой канифоли, %: абиетиновая - 48,2; дегидроабиетиновая - 13,5; левопимаровая - 12,8; неоабиетиновая - 1,2; пимаровая - 6,4; изопимаровая - 14,5; другие кислоты - 3,4.

Экстракционная канифоль имеет кислотное число 169 мг КОН/г и температуру размягчения 65 °С. Групповой состав смоляных кислот живичной канифоли, %: абиетиновая - 35,8; дегидроабиетиновая - 8,5; левопимаровая - 20,5; неоабиетиновая - 14,2; пимаровая - 7,2; изопимаровая - 5,7; другие кислоты - 8,1.

В качестве полиамина используют диэтилентриамин ДЭТА, триэтилтетрамин (ТЭТА), полиэтиленполиамин или их смесь.

В качестве волокнистого сырья использовали макулатуру белую марки МБ-1. Расход раствора полиамидной смолы с концентрацией 2 % составлял 0,2 % от массы абсолютно сухого волокна (а. с. в.).

Мольное соотношение реагентов выбрано из условия получения полиамидной смолы с улучшенными физико-химическими свойствами и высоким упрочняющим и гидрофобизирующим действием. При соотношении полиамина и адипиновой кислоты менее 0,9 или более 1,1 получают олигомерные продукты, имеющие низкую упрочняющую способность (табл. 1).

Мольное соотношение полиамин : смоляная кислота выбрано из условия получения смолы с улучшенными физико-химическими свойствами и гидрофобизирующим действием. При снижении количества смоляной кислоты менее 0,05 моль на 1 моль полиамина полученная полиамидная смола обладает невысоким гидрофобизирующим действием. Увеличение количества смоляной кислоты более 0,12 моль на 1 моль полиамина приводит к получению полиамидной смолы, плохо растворимой в воде. Конденсацию полиамидной смолы проводят в две стадии: на первой стадии получают аминоксид смоляной кислоты, на второй - полиамидную смолу получают конденсацией аминоксида смоляной кислоты с полиамином и адипиновой кислотой.

На первой стадии осуществляют взаимодействие полиамина со смоляной кислотой при мольном соотношении 1,0:(0,16-0,50) и температуре 170-190 °С в течение 1,5-2,5 ч. В этих условиях проходит наиболее полное взаимодействие полиамина и смоляной кислоты с образованием однозамещенных аминоксидов. При увеличении соотношения более 1,0:0,4 реакция взаимодействия реагентов протекает в гетерогенных условиях, что приводит к получению "сшитого" продукта, нерастворимого в воде. При снижении соотношения менее 1,0:0,2 не удастся получить аминоксид смоляной кислоты с равномерным распределением гидрофобных смоляных остатков в молекуле полиамидной смолы, что ухудшает физико-химические, упрочняющие и гидрофобные свойства полиамидной смолы. Продолжительность реакции первой стадии выбрана из условия получения аминоксида смоляной кислоты с необходимыми физико-химическими свойствами. При снижении продолжительности менее 1,5 ч часть смоляной кислоты остается в свободном состоянии, что приводит к увеличению кислотного числа и негативно сказывается на ее физико-химических свойствах. Увеличение продолжительности реакции более 2,5 ч приводит в дальнейшем к получению на второй стадии полиамидной смолы темного цвета, что ограничивает область ее применения для упрочнения и гидрофобизации высококачественных видов бумаги и картона.

На второй стадии к полученному аминоксиду смоляной кислоты, полученному на первой стадии, добавляют оставшееся количество полиамина и адипиновую кислоту и проводят конденсацию при температуре 160-200 °С в течение 1,5-2,5 ч с образованием

высокомолекулярной, водорастворимой полиамидной смолы, обладающей улучшенными упрочняющим и гидрофобными действием. Продолжительность второй стадии конденсации выбрано из условия получения полиамидной смолы с улучшенными физико-химическими свойствами, упрочняющим и гидрофобным действием. При снижении продолжительности второй стадии менее 1,5 ч не реакция поликонденсации не идет до конца, что приводит к получению полиамидной смолы с низкой молекулярной массой. Увеличение продолжительности стадии более 2,5 ч приводит к получению темноокрашенной смолы. На завершающем этапе второй стадии к полиамидной смоле, охлажденной до температуры 80-95 °С, добавляют расчетное количество воды до получения конечного продукта с концентрацией сухих веществ 30-80 %. При увеличении температуры более 95 °С происходит нежелательное вскипание добавленной воды и выброс образовавшегося пара из реакционной массы. При снижении температуры полученной смолы менее 80 °С ее вязкость значительно возрастает, что значительно усложняет процесс перемешивания. Полиамидная смола используется в виде водного 30-80 %-ного раствора. При концентрации сухих веществ более 80 % образуется продукт высокой вязкости, что затрудняет его использование. При снижении концентрации сухих веществ менее 30 % получается продукт, способный к замерзанию при отрицательных температурах.

Прочностные свойства бумаги оценивали разрывной длиной и влагопрочностью, гидрофобные свойства - степенью проклейки по штриховому методу (табл. 2).

Способ получения полиамидной смолы поясняется следующими примерами.

### **Пример 1.**

На первой стадии в трехгорлую колбу объемом 500 см<sup>3</sup>, снабженную перемешивающим устройством, термометром и ловушкой Дина-Старка, помещают 30,2 г (0,1 моль) абиетиновой кислоты, затем включают обогрев и после расплавления абиетиновой кислоты заливают 30,9 г (0,3 моля) ДЭТА. Включают перемешивающее устройство и нагревают реакционную смесь до температуры 180 °С. Смесь выдерживают при постоянном перемешивании в течение 2,0 ч. На второй стадии в реакционную смесь добавляют 72,1 г (0,7 моль) ДЭТА и 146,0 г (1,0 моль) адипиновой кислоты. Продолжительность второй стадии конденсации составляет 2,0 ч при температуре 190 °С. В результате синтеза получают 243,2 г смолы и 36,2 г жидких продуктов, скопившихся в ловушке Дина-Старка. К охлажденной до 90 °С полиамидной смоле добавляют 81,2 г воды, подогретой до температуры 90 °С. После перемешивания в течение 10 мин получают 324,4 г конечного продукта с концентрацией сухих веществ 75 % и условной вязкостью 70 с по вискозиметру ВЗ-246 (диаметр сопла 4 мм). Общая продолжительность синтеза смолы составляет 5,0 ч (табл. 1). Конечный продукт для использования в композиции бумаги разбавляют водой до концентрации 2 %. Расход полиамидной смолы составляет 0,2 % от а. с. в. Полученные образцы бумаги обладают следующими свойствами: разрывная длина - 5050 м, влагопрочность - 8,4 %, степень проклейки по штриховому методу - 2,2 мм (табл. 2).

### **Пример 2.**

На первой стадии в трехгорлую колбу объемом 500 см<sup>3</sup>, снабженную перемешивающим устройством, термометром и ловушкой Дина-Старка, помещают 30,0 г (0Д моль) дегидроабиетиновой кислоты, затем включают обогрев и после расплавления дегидроабиетиновой кислоты заливают 30,9 г (0,3 моля) ДЭТА. Включают перемешивающее устройство и нагревают реакционную смесь до температуры 180 °С. Смесь выдерживают при постоянном перемешивании в течение 2,0 ч. На второй стадии в реакционную смесь добавляют 72,1 г (0,7 моль) ДЭТА и 146,0 г (1,0 моль) адипиновой кислоты. Продолжительность второй стадии конденсации составляет 2,0 ч при температуре 190 °С. В результате синтеза получают 241,2 г смолы и 38,2 г жидких продуктов, скопившихся в ловушке Дина-Старка. К охлажденной до 90 °С полиамидной смоле добавляют 80,3 г воды, подогретой до температуры 80 °С. После перемешивания в течение 10 мин получают 321,5 г готового продукта светло-коричневого цвета с концентрацией сухих веществ 75 % и условной вязкостью 60 с. Общая продолжительность синтеза смолы составляет 5,0 ч (табл. 1).

Конечный продукт для использования в композиции бумаги разбавляют водой до концентрации 2 %. Расход полиамидной смолы составляет 0,2 % от а. с. в. Полученные образцы бумаги обладают следующими свойствами: разрывная длина - 4850 м, влагопрочность - 7,2 %, степень проклейки по штриховому методу - 2,4 мм (табл. 2).

### Пример 3.

На первой стадии в трехгорлую колбу объемом 500 см<sup>3</sup>, снабженную перемешивающим устройством, термометром и ловушкой Дина-Старка, помещают 30,2 г (0,1 моль) живичной канифоли, затем включают обогрев и после ее расплавления заливают 30,9 г (0,3 моля) ДЭТА. Включают перемешивающее устройство и нагревают реакционную смесь до температуры 180 °С. Смесь выдерживают при постоянном перемешивании в течение 2,0 ч. На второй стадии в реакционную смесь добавляют 72,1 г (0,7 моль) ДЭТА и г (1,0 моль) адипиновой кислоты. Продолжительность второй стадии конденсации составляет 2,0 ч при температуре 160 °С. В результате синтеза получают 238,4 г смолы и 41,2 г жидких продуктов, скопившихся в ловушке Дина-Старка. К охлажденной до 90 °С полиамидной смоле добавляют 79,3 г воды, подогретой до температуры 90 °С. После перемешивания в течение 10 мин получают 317,7 г готового продукта светло-коричневого цвета с концентрацией сухих веществ 75 % и условной вязкостью 100 с. Общее время синтеза смолы составляет 5,0 ч (табл. 1). Конечный продукт для использования в композиции бумаги разбавляют водой до концентрации 2 %. Расход полиамидной смолы составляет 0,2 % от а. с. в. Полученные образцы бумаги обладают следующими свойствами: разрывная длина - 4900 м, влагопрочность - 6,1 %, степень проклейки по штриховому методу - 2,2 мм (табл. 2).

### Пример 4.

На первой стадии в трехгорлую колбу объемом 500 см<sup>3</sup>, снабженную перемешивающим устройством, термометром и ловушкой Дина-Старка, помещают 36,2 г (0,12 моль) абиетиновой кислоты, затем включают обогрев и после ее расплавления заливают 30,9 г (0,3 моля) ДЭТА. Включают перемешивающее устройство и нагревают реакционную смесь до температуры 190 °С. Смесь выдерживают при постоянном перемешивании в течение 2,0 ч. На второй стадии в реакционную смесь добавляют 72,1 г (0,7 моль) ДЭТА и 138,7 г (0,95 моль) адипиновой кислоты. Продолжительность второй стадии конденсации составляет 2,0 ч при температуре 170 °С. В результате синтеза получают 240,0 г смолы и 39,2 г жидких продуктов, скопившихся в ловушке Дина-Старка. К охлажденной до 85 °С полиамидной смоле добавляют 240,0 г воды, подогретой до температуры 85 °С. После перемешивания в течение 10 мин получают 480,0 г готового продукта светло-коричневого цвета с концентрацией сухих веществ 50 % и условной вязкостью 43 с. Общее время синтеза смолы составляет 5,0 ч (табл. 1). Конечный продукт для использования в композиции бумаги разбавляют водой до концентрации 2 %. Расход полиамидной смолы составляет 0,2 % от а. с. в. Полученные образцы бумаги обладают следующими свойствами: разрывная длина - 4800 м, влагопрочность - 5,5 %, степень проклейки по штриховому методу - 2,2 мм (табл. 2).

### Пример 5.

На первой стадии в трехгорлую колбу объемом 500 см<sup>3</sup>, снабженную перемешивающим устройством, термометром и ловушкой Дина-Старка, помещают 15,1 г (0,05 моль) живичной канифоли, затем включают обогрев и после ее расплавления заливают 30,9 г (0,3 моля) ДЭТА. Включают перемешивающее устройство и нагревают реакционную смесь до температуры 190 °С. Смесь выдерживают при постоянном перемешивании в течение 2,0 ч. На второй стадии в реакционную смесь добавляют 72,1 г (0,7 моль) ДЭТА и 131,4 г (0,90 моль) адипиновой кислоты. Продолжительность второй стадии конденсации составляет 2,0 ч при температуре 200 °С. В результате синтеза получают 220,4 г смолы и 29,5 г жидких продуктов, скопившихся в ловушке Дина-Старка. К охлажденной до 90 °С полиамидной смоле добавляют 62,2 г воды, подогретой до температуры 90 °С. После перемешивания в течение 10 мин получают 282,6 г готового продукта светло-коричневого цвета с концентрацией сухих веществ 78 % и условной вязкостью 65 с. Общее время син-

## ВУ 21140 С1 2017.06.30

теза смолы составляет 5,0 ч (табл. 1). Конечный продукт для использования в композиции бумаги разбавляют водой до концентрации 2 %. Расход полиамидной смолы составляет 0,2 % от а. с. в. Полученные образцы бумаги обладают следующими свойствами: разрывная длина - 4700 м, влагопрочность - 5,0 %, степень проклейки по штриховому методу - 2,2 мм (табл. 2).

### Пример 6.

На первой стадии в трехгорлую колбу объемом 500 см<sup>3</sup>, снабженную перемешивающим устройством, термометром и ловушкой Дина-Старка, помещают 45,3 г (0,15 моль) живичной канифоли, затем включают обогрев и после ее расплавления заливают 43,8 г (0,3 моля) ТЭТА. Включают перемешивающее устройство и нагревают реакционную смесь до температуры 170 °С. Смесь выдерживают при постоянном перемешивании в течение 2,0 ч. На второй стадии в реакционную смесь добавляют 102,2 г (0,7 моль) ТЭТА и 160,6 г (1,1 моль) адипиновой кислоты. Продолжительность второй стадии конденсации составляет 2,0 ч при температуре 200 °С. В результате синтеза получают 300,7 г смолы и 51,8 г жидких продуктов, скопившихся в ловушке Дина-Старка. К охлажденной до 85 °С полиамидной смоле добавляют 95,0 г воды, подогретой до температуры 85 °С. После перемешивания в течение 10 мин получают 395,7 г готового продукта светло-коричневого цвета с концентрацией сухих веществ 76 % и условной вязкостью 110 с. Общее время синтеза смолы составляет 5,0 ч (табл. 1). Конечный продукт для использования в композиции бумаги разбавляют водой до концентрации 2 %. Расход полиамидной смолы составляет 0,2 % от а. с. в. Полученные образцы бумаги обладают следующими свойствами: разрывная длина - 4750 м, влагопрочность - 5,8 %, степень проклейки по штриховому методу - 2,2 мм (табл. 2).

### Пример 7.

На первой стадии в трехгорлую колбу объемом 500 см<sup>3</sup>, снабженную перемешивающим устройством, термометром и ловушкой Дина-Старка, засыпают 30,2 г (0,1 моль) талловой канифоли, затем включают обогрев и после ее расплавления заливают 43,8 г (0,3 моля) ТЭТА. Включают перемешивающее устройство и нагревают реакционную смесь до температуры 170 °С. Смесь выдерживают при постоянном перемешивании в течение 1,5 ч. На второй стадии в реакционную смесь добавляют 102,2 г (0,7 моль) ТЭТА и 146,0 г (1,0 моль) адипиновой кислоты. Продолжительность второй стадии конденсации составляет 2,0 ч при температуре 190 °С. В результате синтеза получают 270,3 г смолы и 52,0 г жидких продуктов, скопившихся в ловушке Дина-Старка. К охлажденной до 85 °С полиамидной смоле добавляют 90,6 г воды, подогретой до температуры 85 °С. После перемешивания в течение 10 мин получают 360,9 г готового продукта светло-коричневого цвета с концентрацией сухих веществ 75 % и условной вязкостью 70 с. Общее время синтеза смолы составляет 4,5 ч (табл. 1). Конечный продукт для использования в композиции бумаги разбавляют водой до концентрации 2 %. Расход полиамидной смолы составляет 0,2 % от а. с. в. Полученные образцы бумаги обладают следующими свойствами: разрывная длина - 4900 м, влагопрочность - 6,5 %, степень проклейки по штриховому методу - 2,4 мм (табл. 2).

### Пример 8.

На первой стадии в трехгорлую колбу объемом 500 см<sup>3</sup>, снабженную перемешивающим устройством, термометром и ловушкой Дина-Старка, засыпают 30,2 г (0,1 моль) талловой канифоли, затем включают обогрев и после ее расплавления заливают 30,9 г (0,3 моля) ДЭТА. Включают перемешивающее устройство и нагревают реакционную смесь до температуры 190 °С. Смесь выдерживают при постоянном перемешивании в течение 2,5 ч. На второй стадии в реакционную смесь добавляют 72,1 г (0,7 моль) ДЭТА и 146,0 г (1,0 моль) адипиновой кислоты. Продолжительность второй стадии конденсации составляет 2,0 ч при температуре 180 °С. В результате синтеза получают 230,1 г смолы и 50,5 г жидких продуктов, скопившихся в ловушке Дина-Старка. К охлажденной до 85 °С полиамидной

## ВУ 21140 С1 2017.06.30

смоле добавляют 77,2 г воды, подогретой до температуры 85 °С. После перемешивания в течение 10 мин получают 307,3 г готового продукта светло-коричневого цвета с концентрацией сухих веществ 75 % и условной вязкостью 75 с. Общее время синтеза смолы составляет 6,0 ч (табл. 1). Конечный продукт для использования в композиции бумаги разбавляют водой до концентрации 2 %. Расход полиамидной смолы составляет 0,2 % от а. с. в. Полученные образцы бумаги обладают следующими свойствами: разрывная длина - 4850 м, влагопрочность - 6,5 %, степень проклейки по штриховому методу - 2,2 мм (табл. 2).

### Пример 9.

На первой стадии в трехгорлую колбу объемом 500 см<sup>3</sup>, снабженную перемешивающим устройством, термометром и ловушкой Дина-Старка, засыпают 30,2 г (0,1 моль) экстракционной канифоли, затем включают обогрев и после ее расплавления заливают 30,9 г (0,3 моля) ДЭТА. Включают перемешивающее устройство и нагревают реакционную смесь до температуры 180 °С. Смесь выдерживают при постоянном перемешивании в течение 2,5 ч. На второй стадии в реакционную смесь добавляют 72,1 г (0,7 моль) ДЭТА и 146,0 г (1,0 моль) адипиновой кислоты. Продолжительность второй стадии конденсации составляет 2,5 ч при температуре 170 °С. В результате синтеза получают 224,4 г смолы и 53,4 г жидких продуктов, скопившихся в ловушке Дина-Старка. К охлажденной до 85 °С полиамидной смоле добавляют 57,2 г воды, подогретой до температуры 85 °С. После перемешивания в течение 10 мин получают 281,6 г готового продукта светло-коричневого цвета с концентрацией сухих веществ 80 % и условной вязкостью 120 с. Общее время синтеза смолы составляет 6,0 ч (табл. 1). Конечный продукт для использования в композиции бумаги разбавляют водой до концентрации 2 %. Расход полиамидной смолы составляет 0,2 % от а. с. в. Полученные образцы бумаги обладают следующими свойствами: разрывная длина - 4700 м, влагопрочность - 6,7 %, степень проклейки по штриховому методу - 2,2 мм (табл. 2).

### Пример 10.

На первой стадии в трехгорлую колбу объемом 500 см<sup>3</sup>, снабженную перемешивающим устройством, термометром и ловушкой Дина-Старка, засыпают 30,2 г (0,1 моль) экстракционной канифоли, затем включают обогрев и после ее расплавления заливают 30,9 г (0,3 моля) ДЭТА. Включают перемешивающее устройство и нагревают реакционную смесь до температуры 190 °С. Смесь выдерживают при постоянном перемешивании в течение 2,0 ч. На второй стадии в реакционную смесь после чего в реакционную смесь добавляют 72,1 г (0,7 моль) ДЭТА и 146,0 г (1,0 моль) адипиновой кислоты. Продолжительность второй стадии конденсации составляет 2,0 ч при температуре 160 °С. В результате синтеза получают 219,3 г смолы и 58,5 г жидких продуктов, скопившихся в ловушке Дина-Старка. К охлажденной до 95 °С полиамидной смоле добавляют 513 г воды, подогретой до температуры 95 °С. После перемешивания в течение 10 мин получают 732,3 г готового продукта светло-коричневого цвета с концентрацией сухих веществ 30 % и условной вязкостью 23 с. Общее время синтеза смолы составляет 5,0 ч (табл. 1). Конечный продукт для использования в композиции бумаги разбавляют водой до концентрации 2 %. Расход полиамидной смолы составляет 0,2 % от а. с. в. Полученные образцы бумаги обладают следующими свойствами: разрывная длина - 4650 м, влагопрочность - 5,0 %, степень проклейки по штриховому методу - 2,0 мм (табл. 2).

Реализация заявляемого способа позволяет получить полиамидную смолу, превосходящую прототип по своим физико-химическим свойствам, упрочняющему и гидрофобизирующему действию. Продолжительность синтеза смолы снижается с 8,0-10,0 до 4,5-6,0 ч.

Производство полиамидной смолы может быть реализовано на ОАО "Лесохимик" (г. Борисов), ОАО "Завод горного воска" (п.г.т. Свислочь) и других предприятиях. Использование смолы возможно на предприятиях целлюлознобумажной промышленности перерабатывающих преимущественно вторичное волокнистое сырье (макулатуру).

Таблица 1

## Условия получения и свойства полиамидной смолы

Номер примера	Условия получения полиамидной смолы											Свойства полиамидной смолы		
	мольное соотношение реагентов			вид полиамина	вид смоляной кислоты	мольное соотношение полиамина и смоляной кислоты на 1 стадии	продолжительность реакции, ч		температура реакции, °С		температура охлаждения, °С	общая продолжительность синтеза смолы, ч	концентрация сухих веществ, %	условная вязкость, с
	полиамин	адипиновая кислота	смоляная кислота				1 стадия	2 стадия	1 стадия	2 стадия				
1	1,0	1,0	0,10	ДЭТА	АК	1:0,33	2,0	2,0	180	190	90	5,0	75	70
2	1,0	1,0	0,10	ДЭТА	ДАК	1:0,33	2,0	2,0	180	190	90	5,0	75	60
3	1,0	1,0	0,10	ДЭТА	ЖК	1:0,33	2,0	2,0	180	160	90	5,0	75	100
4	1,0	0,95	0,12	ТЭТА	АК	1:0,33	2,0	2,0	190	170	85	5,0	50	43
5	1,0	0,90	0,05	ДЭТА	ЖК	1:0,33	2,0	2,0	190	200	90	5,0	78	65
6	1,0	1,1	0,15	ТЭТА	ЖК	1:0,33	2,0	2,0	170	200	85	5,0	76	110
7	1,0	1,0	0,10	ТЭТА	ТК	1:0,33	1,5	2,0	170	190	85	4,5	75	70
8	1,0	1,0	0,10	ДЭТА	ТК	1:0,33	2,5	2,0	190	180	85	5,5	75	75
9	1,0	1,0	0,10	ДЭТА	ЭК	1:0,33	2,5	2,5	180	170	85	6,0	80	120
10	1,0	1,0	0,10	ДЭТА	ЭК	1:0,33	2,0	2,0	190	160	95	5,0	30	30
Прототип	1,0	1-3	0,1-1,0*	ДЭТА	-	-	-	-	-	-	-	8,0-10,0	-	120

Примечание: ДЭТА - диэтилентриамин, ТЭТА - триэтилентетрамин, АК - абиетиновая кислота, ДАК - дегидроабиетиновая кислота, ЖК - живичная канифоль, ТК - таилловая канифоль, ЭК - экстракционная канифоль.

\* - 1,3-диметилолимидазолдин-2-он



# ВУ 21140 С1 2017.06.30

Таблица 2

## Свойства образцов бумаги, содержащих синтезированные полиамидные смолы

Номер примера	Свойства образцов бумаги		
	разрывная длина, м	влагопрочность, %	степень проклейки по штриховому методу, мм
1	5050	8,4	2,2
2	4850	7,2	2,4
3	4900	6,1	2,2
4	4800	5,5	2,2
5	4700	5,0	2,2
6	4750	5,8	2,2
7	4900	6,5	2,4
8	4850	6,5	2,2
9	4700	6,7	2,2
10	4650	5,0	2,0
Прототип	4200	4,8	1,6

Источники информации:

1. Патент РФ 2223972, МПК С 08F 2/28, С 08F 8/00, С 08G 69/48, С 08G 73/00, D 21H 21/20, D 21 H 17/55, 2004.
2. Патент РФ 2065454, МПК С 08G 59/10, 1996 (прототип).