

УДК 542.9:547.462.3

В. Л. Флейшер, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
М. В. Андрихова, аспирант (БГТУ); **Д. С. Макарова**, студентка (БГТУ)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОДУКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАНИФОЛИ И ДИЭТИЛЕНТРИАМИНА

Амиды смоляных кислот канифоли представляют собой перспективное сырье для использования в технологии бумаги и картона с целью повышения ее прочностных характеристик. Поэтому интерес представляет продукт взаимодействия смоляных кислот канифоли с диэтилен-триамином.

В данной работе рассмотрено влияние температуры и продолжительности процесса взаимодействия смоляных кислот канифоли с диэтилен-триамином на кислотное число целевого продукта. Определена температура плавления полученных амидов канифоли. Изучена термическая стабильность продукта взаимодействия абетиновой кислоты с диэтилен-триамином и с использованием ИК спектроскопии доказано в нем наличие соответствующих функциональных групп.

Amides of rosin resin acids are a promising material for use in the technology of paper and cardboard in order to increase its strength characteristics. Therefore, product of rosin resin acids interaction with diethylenetriamine arouses interest.

In this article the influence of temperature and duration of the process of interaction of rosin resin acids with diethylenetriamine on the acid number of the product are examined. Melting point of the received rosin amides was defined. The thermal stability of the reaction product of abietic acid with diethylenetriamine was studied. It was proved that this product contains the appropriate functional groups using IR spectroscopy.

Введение. В настоящее время для придания бумаге и картону большей механической прочности широкое распространение находят вещества, имеющие аминные или амидные группы, способные образовывать прочные водородные связи с целлюлозными волокнами. Способность аминов и амидов образовывать водородные связи позволяет широко их использовать в качестве упрочняющих добавок в производстве бумаги и картона на основе вторичного целлюлозного сырья. Замечено, что образование водородных связей между амидными и аминными группами упрочняющих добавок и волокнистыми материалами, в частности гидроксильными группами макромолекул целлюлозы, способствует улучшению прочностных свойств бумажной и картонной продукции.

В качестве упрочняющих добавок при производстве бумаги и картона используются полиамиды, в частности полиакриламид, позволяющий значительно повысить прочность бумаги и картона [1], что, вероятно, и обусловлено образованием многочисленных водородных связей между амидными группировками полиакриламида и гидроксильными группами целлюлозы. Кроме полиакриламида распространение получили полиамидоамины, используемые в виде водных растворов концентрацией 35–50% для обработки целлюлозных материалов с целью увеличения их прочности во влажном состоянии [2]. В качестве наполнителя в бумажную массу вводят

полимеры или сополимеры, содержащие N-винилформамид и акриловую кислоту, которые также повышают механические свойства бумаги и картона [3].

Таким образом, введение даже небольших количеств полиамидов в проклеивающие материалы значительно увеличивает прочность межволоконных связей и способствует улучшению эксплуатационных свойств бумаги как в сухом, так и во влажном состоянии, повышает разрывную длину и степень удержания мелких волокон и частиц наполнителя. В связи с этим аминоамиды смоляных кислот канифоли могут представлять собой перспективное сырье для использования в технологии бумаги и картона с целью повышения ее прочностных характеристик.

Основная часть. Цель данной работы – исследование режимных параметров получения аминоамидов взаимодействием смоляных кислот канифоли с диэтилен-триамином (ДЭТА).

Реакция взаимодействия смоляных кислот канифоли с ДЭТА может протекать с образованием продуктов, представленных на рис. 1.

При отработке методики была использована живичная сосновая канифоль высшего сорта (ОАО «Лесохимик, г. Борисов»). Исследование процесса взаимодействия смоляных кислот канифоли с ДЭТА осуществляли в обогреваемом реакторе, снабженном перемешивающим устройством, ловушкой Дина – Старка для отгонки выделившейся воды и термометром.

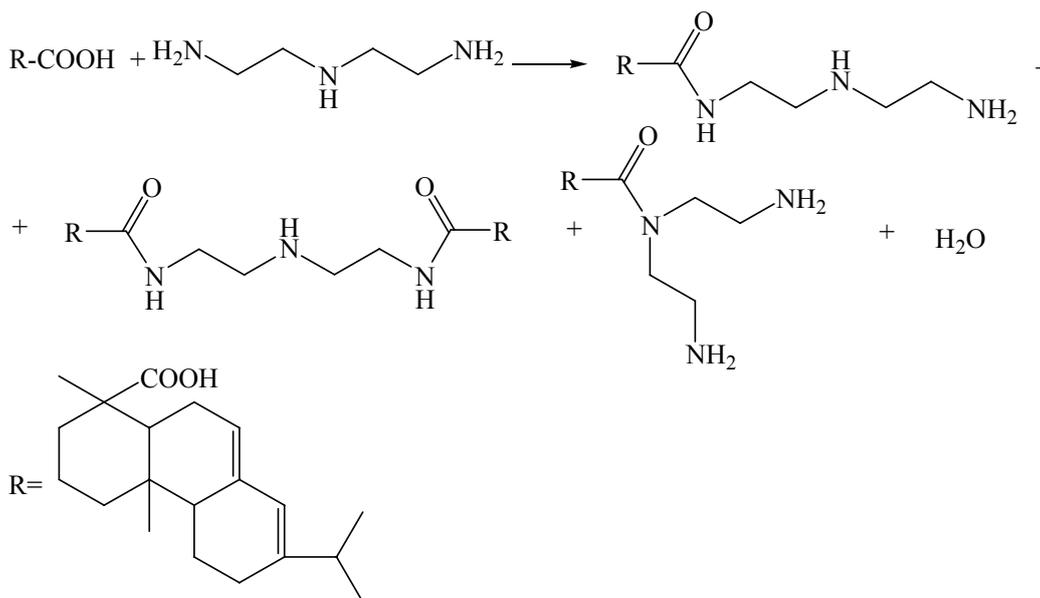


Рис. 1. Продукты взаимодействия абиетиновой кислоты с диэтилентриамином

С целью получения в качестве основного продукта реакции монозамещенного амида процесс осуществляли при мольном соотношении канифоли и ДЭТА, равном 1,0 : 1,2. Реакцию изучали при температурах 190 и 210°C. Контроль за ходом реакции осуществляли по кислотному числу реакционной массы. Снижение кислотного числа соответствует снижению содержания свободных смоляных кислот в реакционной массе. Зависимость кислотного числа от продолжительности реакции представлена на рис. 2.

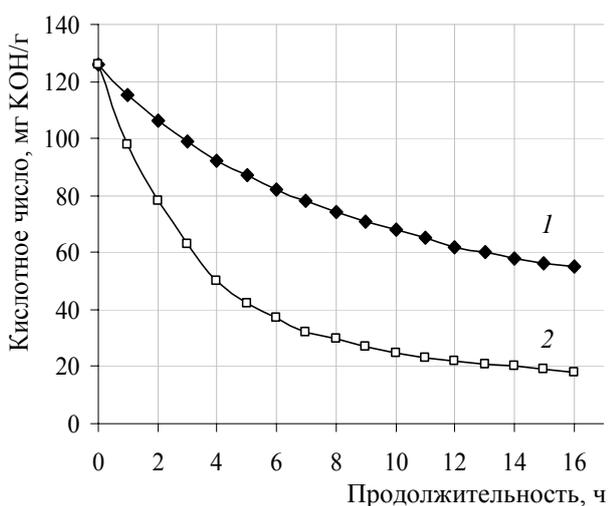


Рис. 2. Зависимость кислотного числа реакционной массы от продолжительности взаимодействия канифоли с ДЭТА при 190°C (1) и 210°C (2)

Из рис. 2 видно, что проведение реакции при температуре 190°C является нецелесообразным, поскольку за 16 ч проведения реакции кислотное число снизилось только в 2,5 раза. При температуре 210°C снижение кислотного

числа протекает более интенсивно и за первые 4 ч протекания процесса кислотное число снизилось до 50 мг КОН/г, что соответствует результатам, полученным при 190°C за 16 ч.

Полученные аминоканноиды канифоли представляют собой твердое вещество темно-желтого цвета, хорошо растворимое в воде без образования осадка, что позволяет говорить о целесообразности проведения дальнейших исследований с целью применения их в качестве компонента упрочняющих добавок в технологии получения бумаги и картона. Температура плавления полученных образцов, определенная по методике [4] для образца 1, полученного при температуре 190°C, составляет 24–26°C, для образца 2 этот показатель составляет 29–31°C. Данное различие обусловлено наличием в образце 1 свободного ДЭТА, который способствует заметному снижению температуры размягчения.

Изучена термическая стабильность продукта взаимодействия абиетиновой кислоты, как основной кислоты канифоли, с ДЭТА. Интерес указанных исследований связан с тем, что в литературе отсутствуют данные о термической стабильности продукта взаимодействия канифоли с ДЭТА, что, в конечном счете, может сказываться на свойствах конечных продуктов, в частности в упрочняющих добавках. Исследование динамики термоокислительной деструкции продукта взаимодействия абиетиновой кислоты с ДЭТА (рис. 3) осуществляли с использованием метода дифференциально-термического анализа (ДТА). Из рис. 3 видно, что на термограмме присутствуют два явных тепловых эффекта с максимумами при 306 и 383°C с потерей массы 28,2 и 85,3% соответственно.

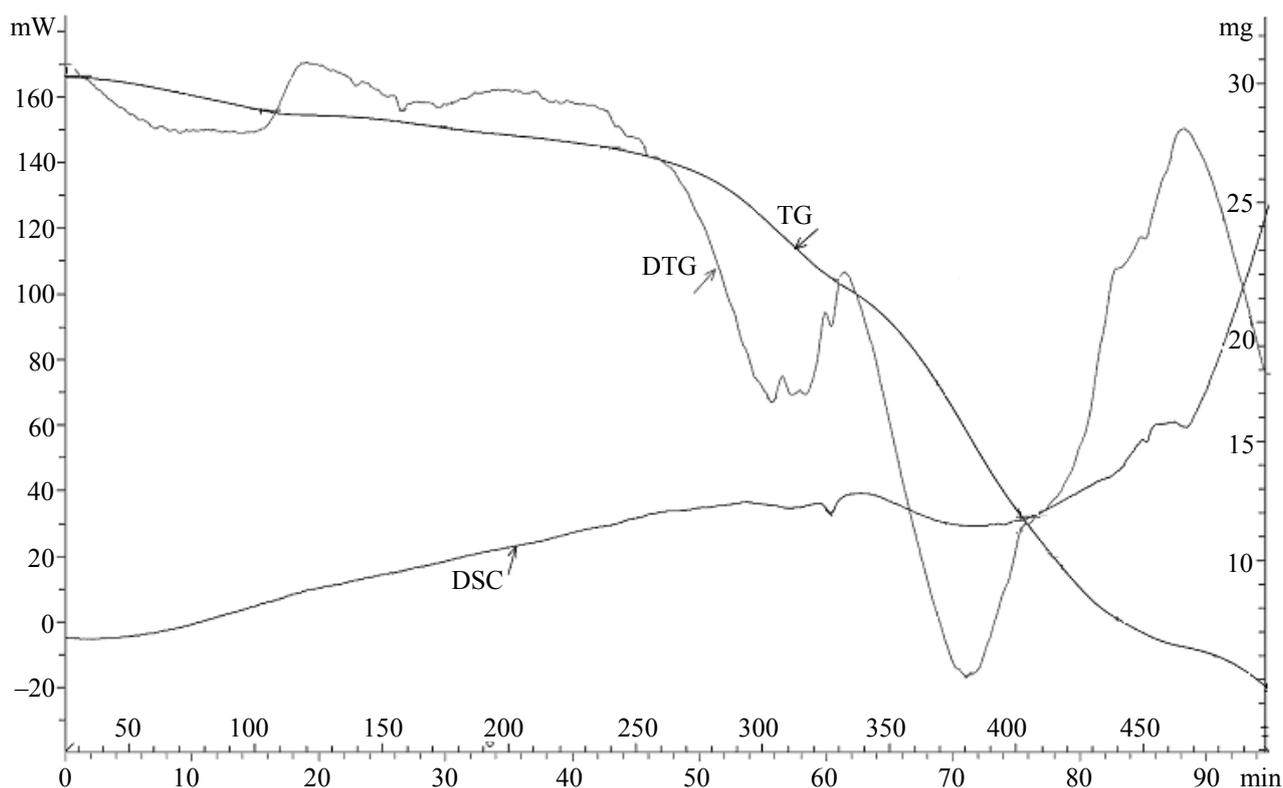


Рис. 3. Динамика термоокислительной деструкции продукта взаимодействия абиетиновой кислоты с ДЭТА

Тепловой эффект при 306°C предположительно обусловлен разрушением амидной группы с выделением низкокипящих веществ, а тепловой эффект при 383°C – окислительной деструкцией сопряженной системы абиетиновой кислоты с последующим разрушением фенантроновой структуры молекулы.

Для определения наличия функциональных групп использовали ИК спектроскопию. ИК спектры исследуемого образца регистрировали при помощи спектрофотометра «FT-IR NEXUS» с Фурье-преобразованием в области частот $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Исследуемый препарат анализировали в виде твердых таблеток-запрессовок в бромиде калия.

На ИК спектре образца, полученного при температуре 210°C , присутствуют интенсивные полосы поглощения при $1633, 1523\text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям группы $\text{C}=\text{O}$ во вторичном амиде. Полоса при 3368 см^{-1} свидетельствует о наличии группы $\text{R}-\text{NH}-\text{R}$, т. е. вторичной аминогруппы в ДЭТА.

Заключение. Таким образом, в данной работе изучены режимные параметры реакции взаимодействия смоляных кислот канифоли с ДЭТА, в частности, исследовано влияние температуры и продолжительности процесса на кислотное число целевого продукта. Определена температура плавления полученных амидов канифоли. Изучена термическая

стабильность продукта взаимодействия абиетиновой кислоты с диэтилентриамином и с использованием ИК спектроскопии доказано в нем наличие соответствующих функциональных групп.

Литература

1. Заявка 1055592 Германия, МПК⁷D 21 H 19/44. Papierstreich massen / F. Linhart, B. Dirks, H. Ullrich (Германия); заявитель BASF AG. – № 10055592.6; заявл. 09.11.2000; опубл. 23.05.2002.
2. Пат. 6352613 США, МПК⁷B 31 F 1/12, C 08 G 69/28. Resin compositions having high solids contents / W. W. Masanka (США); заявитель Hercules Inc. – № 09/525036; заявл. 16.03.2000; опубл. 05.03.2002; НПК 162/111.
3. Заявка 3227491 Япония, МПК⁵D 21 H 17/37. Агент, улучшающий прочность между слоями бумаги / Х. Токи, Т. Йодоя, С. Хаяно, Ц. Мацубара (Япония). – № 2-20480; заявл. 01.02.1990; опубл. 08.10.1991.
4. Вершук, В. И. Методы анализа сырья и продуктов канифольно-скипидарного производства / В. И. Вершук, Н. А. Гурич. – М.: Гослесбумиздат, 1960. – 192 с.
5. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 186 с.

Поступила 28.02.2013