

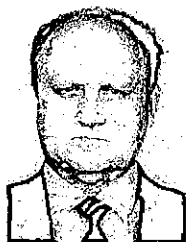
сочных материалов. - М.: 1993. - 468 с. [5]. ГОСТ 6581-75. Материалы электроизоляционные жидкие. Методы электрических испытаний. [6]. Зандерман В. Природные смолы, скипидары, талловое масло. - М.: Лесн. пром-сть, 1964. - 574 с. [7]. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции канифолетерпено-малеиновых смол / А.Ю. Клюев, Р.Г. Шляшинский, А.А. Эрдман, Н.Р. Прокопчук // Журн. прикладной химии. - 1995. - Т. 68, вып.6. - С. 997 - 1001. [8]. Киповский А.Я., Степанова Г.А., Выродов В.А. Малеинотерпеновая смола на основе твердых полимеров терпенов // Гидролизн. и лесохим. пром-сть. - 1990. - № 5. - С.16 - 17. [9]. Ламоткин А.И., Проневич А.Н. Получение терпеномалеиновых смол из скипидаров и некоторых индивидуальных терпенов // Гидролизн. и лесохим. пром-сть. - 1989. - № 6. - С. 22 - 23. [10]. Пат. 672 РБ. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы / Ю.П. Клюев, Р.Г. Шляшинский, А.Ю. Клюев, А.К. Страх, О.А. Новиков // БИ. - 1995. - № 2. - С. 207. [11]. Пат. 1104 РБ. Клей-расплав / Р.Г. Шляшинский, А.Е. Израилев, А.И.Титов, А.Ю.Клюев, и др. // БИ. - 1996. - № 1. - С. 60. [12]. Получение и исследование свойств канифолетерпеномалеиновых смол / А.Ю. Клюев, Р.Г. Шляшинский, А.А. Эрдман, Н.Р. Прокопчук // Тез. докл. Междунар. научно-практ. конф. «Лес-95». - Минск, 1995. - С.75. [13]. Уэндландт У. Термические методы анализа. - М.: Мир, 1978. - 526 с. [14]. Химико-технический контроль лесохимических производств / Л.В. Гордон, А.М. Чащин, Б.А. Радбиль и др. - М.: Лесн. пром-сть, 1978. - 352 с.

Поступила 20 мая 1996 г.

УДК 630\*866/867:665.947.828.001.2

**А.Ю. КЛЮЕВ, Р.Г. ШЛЯШИНСКИЙ, А.А. ЭРДМАН, Н.Р. ПРОКОПЧУК**

Химико-технологический центр АН Белоруссии



Эрдман Арнольд Адольфович родился в 1936 г., окончил в 1958 г. Белорусский государственный университет, кандидат химических наук, директор Химико-технологического центра АН Белоруссии. Имеет более 80 научных публикаций в области химии свободных радикалов, металлоорганической химии, металлокомплексов.



Прокопчук Николай Романович родился в 1948 г., окончил в 1971 г. Белорусский технологический институт, доктор химических наук, профессор кафедры технологии переработки полимерных материалов Белорусского государственного технологического университета. Имеет более 130 научных публикаций в области термо- и механодеградации и стабилизации полимеров, прогнозирования долговечности резин, термопластов, композиционных материалов.

## ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ К ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛИЕВЫХ ЭФИРОВ КАНИФОЛЕТЕРПЕНОМАЛЕИНОВЫХ СМОЛ

Исследована способность сохранения устойчивости к термоокислительной деструкции этиленгликолевых эфиров канифолетерпеномалеиновых смол на воздухе. Получены линейные корреляции между величинами, характеризующими начало процесса термоокислительной деструкции эфиров в зависимости от их вязкости и температуры размягчения.

The ability of ethyleneglycol esters of colophony-terpenomaleic resins has been investigated to preserve the oxidation destruction stability in the air. The linear correlations are obtained between the values characterizing the beginning of the process of oxidation destruction of esters depending on their viscosity and softening point.

Известно [1, 3], что канифоль и ее эфиры широко используются в термопластических композициях. Термопластичные композиции или клеи-расплавы (КР) применяются в различных отраслях промышленности для склейки бумаги, картона, пластмасс, металла и древесины. Ввиду того, что КР получают и эксплуатируют при температурах 150...250 °С, большое внимание уделяется изучению термостабильности канифоли и ее производных.

Ранее [3] были проведены исследования термостойкости канифоли и ее глицериновых эфиров в атмосфере воздуха методом термогравиметрии. Как показали исследования, термоокислительная деструкция канифоли начинается в интервале температур 200...220 °С, а ее эфира – при 260 °С.

В атмосфере воздуха смоляные кислоты канифоли (абиетиновая, палюстровая, левопимаровая, неоабиетиновая), имеющие сопряженные двойные связи, легко окисляются, а деструкция их носит термоокислительный характер. Для повышения термостабильности канифоль дополнительно модифицируют, гидрируют, диспропорционируют или полимеризуют. Получаемую модифицированную канифоль можно использовать в КР или для синтеза более термостабильных продуктов.

Так, термоокислительная деструкция глицериновых эфиров гидрированной, диспропорционированной и полимеризованной канифоли начинается при температуре 260...340 °С.

Предлагаемые процессы обработки канифоли требуют специального технологического оформления и высоких температур до 290 °С [6]. В поисках путей синтеза высокоэффективных терпеноидных смол были проведены исследования [5].

Получаемые из терпентина канифолетерпеномалеиновые смолы КТМС<sub>50/50</sub>, КТМС<sub>60/40</sub> и КТМС<sub>70/30</sub> по степени устойчивости к термоокислительной деструкции значительно превосходят терпеномалеиновые смолы

(ТМС) и находятся на уровне сосновой живичной канифоли (СЖК) [2]. Относительно высокая термостабильность КТМС и хорошее совмещение в расплавах с полимерными материалами позволяют использовать их в КР для склейки радиодеталей в отклоняющих системах телевизионных приемников [8].

Одним из путей, повышающих эксплуатационные свойства КР и расширяющих диапазон его применения, является дополнительная модификация КТМС многоатомными спиртами: этиленгликолем, диэтиленгликолем и глицерином.

Данная работа – продолжение исследований в области синтеза малеиновых смол и устойчивости к термоокислительной деструкции этиленгликолиевых эфиров КТМС (ЭЭКТМС).

Для проведения экспериментов использовали ТМС, канифольно-малеиновый аддукт (КМА), КТМС<sub>50/50</sub>, КТМС<sub>60/40</sub>, КТМС<sub>70/30</sub> и СЖК. Этиленгликолиевые эфиры (ЭЭ) получали обработкой смол при температуре 200...240 °С этиленгликолем с последующей отгонкой остатков этиленгликоля, реакционной воды и неомыляемых веществ под вакуумом. Количество вводимого этиленгликоля определяли составом используемой смолы. Контроль реакции проводили по изменению кислотного числа реакционной смеси. Если кислотное число оставалось постоянным в течении часа, реакцию прекращали. Температуру размягчения, вязкость и кислотное число определяли по методике, приведенной в работе [5].

Физико-химические свойства и состав исследованных продуктов представлены в табл. 1.

Для определения параметров термоокислительной деструкции полученных эфиров были использованы методы динамической и изотермической термогравиметрии (ТГ) [10].

Таблица 1

Свойства и состав исследованных продуктов

Продукт	Физико-химические свойства			Состав, мас. %				
	Температура размягчения, °С	Кислотное число, мг КОН/г	Вязкость, сСт (60 %-й раствор толуола)	Этиленгликолиевые эфиры			Свободные кислоты	Высококипящие неомыляемые вещества
				МПК	ТМС	СК		
ЭЭТМС	76,5	15,6	75,8	-	90,1	-	7,9	2,0
ЭЭКТМС <sub>50/50</sub>	80,0	18,7	191,4	35,0	45,0	4,0	14,2	1,8
ЭЭКТМС <sub>60/40</sub>	82,7	20,4	223,7	40,0	40,0	5,0	13,0	2,0
ЭЭКТМС <sub>70/30</sub>	85,8	19,7	257,3	45,0	35,0	6,0	13,0	1,0
ЭЭКМА	91,0	13,4	290,0	70,0	-	15,5	12,8	1,7
ЭЭСЖК	62,0	17,2	27,8	-	-	82,0	16,0	2,0

Примечание. Смолы КТМС<sub>50/50</sub>, КТМС<sub>60/40</sub> и КТМС<sub>70/30</sub> получали из терпентина, содержащего смоляные кислоты и скипидар в соотношении соответственно 50/50, 60/40 и 70/30 мас. %, обработкой малеиновым ангидридом при температуре 180...190 °С с последующей отгонкой непрореагировавшего скипидара.

В методе динамической ТГ для более точного определения температуры начала разложения продукта в дериватограммах наряду с кривой потери массы (ТГ) были использованы кривые скорости потери массы (ДТГ) и разности температур в исследуемом веществе и инертном эталоне (ДТА) [9]. Исследования проводили на дериватографе фирмы «МОМ» типа ОД-103 в режиме программированного нагрева образца. Образец массой 0,1 г нагревали в платиновом тигле на воздухе, скорость нагрева 5 °С/мин. Шкала весов – 100 мг, гальванометра ДТА – 1/3, гальванометра ДТГ – 1/10.

На воздухе потеря массы исследованными смолами начинается при относительно низкой температуре. Это связано с испарением воды и кипящих при температуре 200...220 °С неомыляемых веществ, которые химически не связаны с основными продуктами синтеза. Поэтому о термостойкости образцов судили по температуре начала деструкции:  $T_{д}^{ДТГ}$  и  $T_{д}^{ДТА}$ , а не по температурам 5 %-й и 10 %-й потери массы [9]. Для полной характеристики устойчивости смол к термоокислительной деструкции был использован метод изотермической ТГ. Согласно данным работы [4], длительное нагревание канифоли при 180...200 °С приводит к изменениям свойств смол, более значительным, чем при кратковременном нагревании, но при более высокой температуре. Ввиду того, что ЭЭКТМС планируется использовать в композициях КР, эксплуатируемых в течение длительного времени при 200...240 °С, проведены дополнительные исследования.

Для этого образцы эфиров КТМС (масса 0,5...1,3 г) нагревали при 200, 220 и 240 °С в течение 4, 8 и 12 ч в муфельной печи в атмосфере воздуха. В качестве образцов сравнения использовали эфиры ЭЭТМС, ЭЭКМА и ЭЭСЖК. Остаточную массу измеряли на аналитических весах. По разности исходной и остаточной масс определяли потерю массы продукта.

Как видно из данных табл. 1, физико-химические свойства полученных эфиров находятся в прямой зависимости от их состава. Так, например, по мере уменьшения содержания в них эфиров ТМС и увеличения содержания этиленгликолевых эфиров малеопимаровой кислоты (ЭЭМПК) и смоляных кислот (ЭЭСК) температура размягчения и вязкость возрастают.

Таблица 2

Характеристики термостойкости (°С) продуктов по данным динамической ТГ

Продукт	$T_{д}^{ДТГ}$	$T_{д}^{ДТА}$	$T_{д}^{ср}$	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$E_{д}$ кДж/моль
ЭЭТМС	230/172	210/174	220/173	275	305	70
ЭЭКТМС <sub>50/50</sub>	240/190	230/195	235/193	290	315	102
ЭЭКТМС <sub>60/40</sub>	246/193	234/202	240/198	285	320	105
ЭЭКТМС <sub>70/30</sub>	250/220	240/214	245/217	295	325	108
ЭЭКМА	270/230	250/220	260/220	320	350	125
ЭЭСЖК	250/220	230/215	240/218	296	324	110

Примечание. В знаменателе приведены показатели, соответствующие немодифицированным смолам.

Анализ данных табл. 2 показывает, что по всем критериальным параметрам ( $T_D^{ДТГ}$  – температура начала отклонения кривой дифференциальной термогравиметрии;  $T_D^{ДТА}$  – температура начала экзотермического эффекта на кривой ДТА, связанного с началом окисления;  $T_D^{ср}$  – температура деструкции по усредненным данным кривых ДТГ и ДТА;  $T_{5\%}$  и  $T_{10\%}$  – соответственно температура 5 и 10 %-й потери массы) устойчивость к термоокислительной деструкции возрастает в ряду эфиров ЭЭТМС – ЭЭКМА (табл. 2). Это можно объяснить уменьшением содержания эфиров ТМС и увеличением содержания эфиров ЭЭМПК и ЭЭСЖ в анализируемых смолах (см. табл. 1).

Как видно из данных табл. 2, ЭЭСЖК по аналогичным параметрам находится на уровне ЭЭТМС<sub>60/40</sub> и ЭЭКТМС<sub>70/30</sub>.

Поскольку изменения  $T_{5\%}$  и  $T_{10\%}$  происходят с такой же закономерностью, как и  $T_D^{ср}$ , можно утверждать, что наличие примесей (этиленгликоля и высококипящих терпеновых углеводородов) незначительно и примерно одинаково для всех исследованных смол.

Рассчитанная по данным динамической ТГ методом Бройдо [12] энергия активации  $E_D$  термоокислительной деструкции эфиров возрастает от 70 до 125 кДж/моль с той же закономерностью.

Как видно из данных табл. 2, обработка смол этиленгликолем повышает их устойчивость к термоокислительной деструкции. Так, абсолютные значения  $T_D^{ср}$  для эфиров в среднем на 40 °С выше по сравнению со значениями  $T_D^{ср}$  для исходных смол.

Как видно из данных изотермической ТГ (табл. 3), наибольшая потеря массы  $\Delta m$  при температуре 200, 220 и 240 °С наблюдается у образцов ЭЭТМС, а наименьшая – образцов ЭЭКМА. Потеря массы образцов составила (мас. %): ЭЭТМС – 2,4...4,4; 3,7...7,4 и 7,3...12,8; ЭЭСЖК – 1,7...3,0; 2,6...5,6 и 5,5...7,0; ЭЭКМА – 0,2...0,9; 0,8...1,5 и 1,4...3,6 соответственно.

Таблица 3

Зависимость потери массы продуктов от условий нагревания

Продукт	Потеря массы, мас. %, при различных температуре, °С, и продолжительности, ч, нагрева								
	180			200			220		
	4	8	12	4	8	12	4	8	12
ЭЭТМС	2,4	3,5	4,4	3,7	6,2	7,4*	7,3*	10,5*	12,8*
ЭЭКТМС <sub>50/50</sub>	2,1	3,1	3,7	2,7	5,8	6,3	6,1*	8,5*	9,5*
ЭЭКТМС <sub>60/40</sub>	1,8	2,8	3,2	2,5	5,0	5,3	5,0	7,5	7,8
ЭЭКТМС <sub>70/30</sub>	1,5	2,2	2,8	2,1	4,1	4,9	4,6	5,7	6,2
ЭЭКМА	0,2	0,4	0,9	0,8	1,2	1,5	1,4	2,9	3,6
ЭЭСЖК	1,7	2,4	3,0	2,6	3,9	5,6	5,5	6,1	7,0

\*Происходит образование неплавкой смолы (процесс термоотверждения).

Для образцов ЭЭКТМС наблюдалось снижение  $\Delta m$  по мере увеличения содержания в них ЭЭМПК и ЭЭСК и уменьшения содержания ЭЭТМС. Так, у образцов ЭЭКТМС<sub>50/50</sub>  $\Delta m$  (температура 200, 220 и 240 °С, продолжительность нагрева 12 ч) соответственно равна (мас. %) 3,7; 6,3 и 9,5, у образцов ЭЭКТМС<sub>70/30</sub> при тех же условиях – 2,8; 4,9 и 6,2.

При этом для ЭЭКТМС<sub>50/50</sub> содержание ЭЭМПК составило 35,0; ЭЭТМС – 45,0; ЭЭСК – 45,0 мас. %; для ЭЭКТМС<sub>70/30</sub> – соответственно 45,0; 35,0; 6,0 мас. % (табл.1).

Более высокая термостабильность ЭЭКМА объясняется и его составом (в нем ЭЭМПК – 70,0; ЭЭСК – 15,5 мас. %).

Как видно из данных табл. 3,  $\Delta m$  у ЭЭСЖК в тех же условиях (температура 200, 220 и 240 °С, время нагрева 12 ч) составила соответственно 3,0; 5,6 и 7,0 мас. %, что значительно ниже, чем у образцов ЭЭТМС и ЭЭКТМС<sub>50/50</sub>, на уровне ЭЭКТМС<sub>60/40</sub> и ЭЭКТМС<sub>70/30</sub> и выше, чем у ЭЭКМА. Для всех исследованных образцов наибольшая потеря массы (70...80 %) приходится на первые 8 ч нагревания.

Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что в условиях изотермического нагревания в первую очередь подвергаются процессу термоокислительного разложения ЭЭТМС. Относительно устойчивыми к нагреванию оказались ЭЭСК, наиболее устойчивыми – ЭЭМПК, что подтверждается данными табл. 2. Таким образом, в ходе эксперимента выявлены общие закономерности устойчивости ЭЭ малеиновых смол к термоокислительной деструкции по данным динамической и изотермической ТГ. Ввиду низкого содержания жирных кислот в КТМС (0,1...0,4 мас. %), влияние их ЭЭ на термостойкость исследованных продуктов не учитывали. Все исследуемые ЭЭ по степени устойчивости к термоокислительной деструкции можно расположить в ряд в порядке убывания: ЭЭКМА > ЭЭКТМС<sub>70/30</sub> > ЭЭКТМС<sub>60/40</sub> > ЭЭКТМС<sub>50/50</sub> > ЭЭТМС.

Представляло интерес сопоставить полученные данные по устойчивости ЭЭ малеиновых смол к термоокислительной деструкции с такими физическими параметрами эфиров, как температура размягчения  $T_p$  и вязкость  $\nu^{20}$ . Результаты такого сопоставления представлены на рисунке.

Как видно из рисунка, наблюдается хорошая линейная корреляция между  $T_D^{cp}$  и  $T_p$ ,  $\Delta m$  и  $T_p$ ,  $T_D^{cp}$  и  $\nu^{20}$ ,  $\Delta m$  и  $\nu^{20}$ . Наличие линейной зависимости между указанными величинами, характеризующими начало химических процессов разложения в смолах, и их физическими параметрами можно объяснить следующим. Для начала процесса термоокислительной деструкции эфиров необходим определенный уровень подвижности молекул, содержащих некоторые функциональные группы ( $-\text{COOH}$ ,  $\text{>C}_2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_3$ ,  $-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-$ ), обеспечивающий возможность их контакта с кислородом воздуха. Поэтому с увеличением  $T_p$  и  $\nu^{20}$ , связанных с энергией межмолекулярных взаимодействий в смолах, а следовательно, и с подвиж-

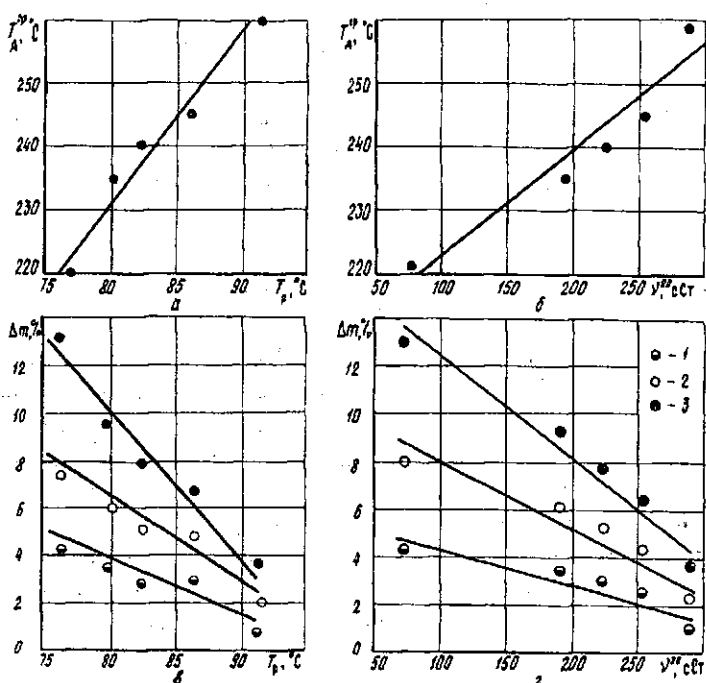


Рис. 1. Зависимость температуры термоокислительной деструкции  $T_d^{\text{CP}}$  (а, б) и потери массы  $\Delta m$  (в, г) ЭЭКТМС от температуры размягчения  $T_p$  (а, в) и вязкости  $v^{20}$  (б, г) в процессе изотермической ТГ при различной температуре нагревания: 1–200, 2–220, 3–240 °С

ностью молекул в них, значения  $T_d^{\text{CP}}$  возрастают, а  $\Delta m$  – закономерно уменьшаются.

Кроме того, с возрастанием  $v^{20}$  способность кислорода воздушной среды диффундировать к химическим активным группам снижается. По этой причине с ростом вязкости эфира устойчивость к термоокислительной деструкции также возрастает.

Полученные линейные корреляции (см. рисунок) хорошо согласуются с ростом активационного барьера  $E_d$  реакции термоокислительного разложения эфиров в зависимости от их  $v^{20}$  и  $T_p$  (см. табл. 1, 2), что соответствует современным представлениям о связи кинетики процессов термоокислительной деструкции с физическим состоянием среды [11].

Полученные экспериментальные данные позволяют выдать практические рекомендации по применению ЭЭКТМС. Вследствие более низкой устойчивости к нагреванию ЭЭКТМС<sub>50/50</sub> целесообразно использовать в термопластичных композициях, получаемых и эксплуатируемых при температуре 200...220 °С. Эфиры ЭЭКТМС<sub>60/40</sub> и ЭЭКТМС<sub>70/30</sub> более термоустойчивы, поэтому их лучше применять в термопластичных композициях, работающих при 220...240 °С.

Таким образом, как показывают проведенные исследования, обработка КТМС с целью получить этиленгликолиевые эфиры значительно улучшает потребительские свойства смол. Устойчивость к термоокислительной деструкции находится в прямой зависимости от их состава. Благодаря высокой термостабильности ЭЭКТМС могут быть использованы в термопластичных композициях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А.с. 979480 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 09F 1. Клей-расплав / Е.М. Беркман, Г.Л. Славина, А.Г. Синайский, Г.В. Бронникова (СССР). - № 3946100; Заявл. 21.01.79; Опубл. 30.12.80, Бюл. № 3 // БИ. - 1981. - № 3. - С. 40. [2]. А.С. 1810368 СССР, МКИ<sup>5</sup> С 09F 1/04. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы / Ю.П. Клюев, А.Ю. Клюев, И.В. Антонович и др. - № 4854507/05; Заявл. 26.07.90; Опубл. 23.04.93, Бюл. № 15 // БИ. - 1993. - № 15. - С. 54. [3]. Бронникова Г.В. Клей-расплавы и канифольные смолы для их производства // Гидролизн. и лесохим. пром-сть. - 1979. - № 8. - С.6. [4]. Бронникова Г.В., Падерина Г.К., Коленина В.В. Исследование термостойкости эфиров канифоли // Гидролизн. и лесохим. пром-сть. - 1983. - № 5. - С. 15 - 16. [5]. Вершук В.И., Гурич Н.А. Методы анализа сырья и продуктов канифольно-скипидарного производства. - М.: Гослесбумиздат, 1960. - 190 с. [6]. Зандерман В. Природные смолы, скипидары, талловые масла. - М.: Лесн. пром-сть, 1964. - 574 с. [7]. Пат. 672 РБ. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы / Ю. П. Клюев, Р.Г. Шляшинский, А.Ю. Клюев и др. // БИ. - 1995. - № 2. - С. 70. [8]. Пат. 721 РБ. Клей-расплав / Р.Г. Шляшинский, А.Е. Израилев, А.И. Титов, А.Ю. Клюев, С.С. Пуят // БИ. - 1996. - № 1. - С. 60. [9]. Прокопчук Н.Р. Исследование термостойкости полимеров методом дериватографии // Вести АН Беларуси. Сер. хим. наук. - 1984. - № 4. - С.119 - 121. [10]. Уэндландт У. Термические методы анализа. - М.: Мир, 1978. - 526 с. [11]. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. - М.: Наука, 1982. - 360 с. [12]. Broido A., Semple A. The grafically method of treating termografical analisis dates // J.Polym. Sci. - 1969. - Part A, vol. 7, N 10. - P. 1761 - 1772.

---

Поступила 20 июня 1996 г.