

УДК 628.312.2

РАСТВОРИМОСТЬ ТЕРПЕНОМАЛЕИНОВЫХ СМОЛ В ВОДЕ

А. И. ЛАМОТКИН, Т. А. БУТЬКО, С. И. КАЛЕННИКОВА,
А. Н. ПРОНЕВИЧ

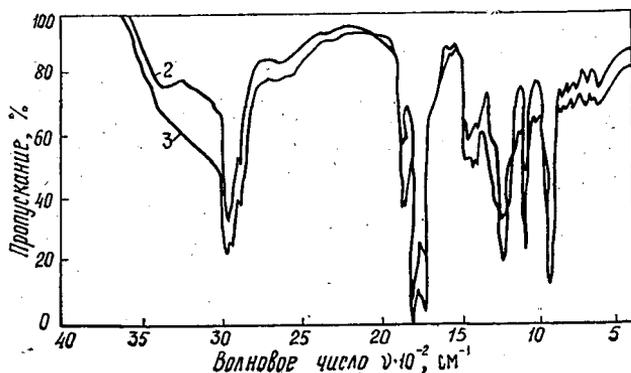
Белорусский технологический институт

Продукты взаимодействия терпенов с малеиновым ангидридом и их производные широко применяют в лакокрасочной, резинотехнической, шинной промышленности, для получения пластмасс, клеящих композиций, синтеза полифункциональных поверхностно-активных веществ. Состав продуктов взаимодействия скипидара с малеиновым ангидридом достаточно сложен, структура продуктов не установлена, относительно механизма этих превращений существуют противоречивые данные [1]. Поэтому исследования по изучению строения, состава и свойств терпеномалеиновых смол (ТМС) позволят найти пути управления процессом их синтеза при получении продуктов с заданными свойствами.

В процессе производства ТМС возникает проблема загрязнения этими продуктами сточных вод. Количественная оценка растворимости ТМС может обеспечить не только качественную очистку сточных вод, но и выбор оптимальных методов их получения.

В данной работе количественно оценена растворимость в воде семи образцов терпеномалеиновых смол до образования истинных и коллоидных растворов. Установлена связь между растворимостью смол в воде и содержанием в их структуре групп димеров карбоновых кислот, связанных водородной связью, а также ангидридных групп, определенных ИК-спектроскопией.

ИК-спектры образцов ТМС и смесей терпеновых углеводородов, из которых синтезированы ТМС, получены на спектрофотометре UR-20. Расплавленный продукт наносили на пластину из КБг, спектры снимали после затвердевания пленок и выдерживания их при комнатной температуре в течение суток. ИК-спектры терпеновых углеводородов необходимы для нахождения частот, присущих углеводородному скелету, по которым можно было условно характеризовать интенсивность поглощения полярных групп, найденных в структуре ТМС. Характеристические частоты, которые



ИК-спектры терпеномалеиновых смол (образцы 2 и 3)

использовали для установления содержания полярных групп в структуре смол, представлены в литературе [2, 3, 5], а также зафиксированы на полученных спектрах (см. рис.).

Для расшифровки ИК-спектров пользовались следующими характеристическими частотами: 1380 см^{-1} (δ_s — CH_3), 1710 см^{-1} (ν = $\text{C}=\text{O}$) — димеры карбоновых кислот, связанные водородной связью; $2500 \dots 3000\text{ см}^{-1}$ (ν — OH) — широкая группа полос, типичных для димеров карбоновых кислот [3, 5]. Характеристическая частота поглощения ангидрида малеиновой кислоты (1860 см^{-1}) взята из работы [3], а также установлена по корреляционной таблице для идентификации полимеров [2].

Для оценки содержания полярных групп в ТМС приняли, что соотношение частот $1710/1380$ условно характеризует содержание димеров карбоновых кислот, связанных водородной связью. Число ангидридных групп в образцах оценили по отношению интенсивности поглощения $1860/1380$. Такой подход к оценке содержания полярных групп в органических соединениях известен [4].

В работе [8] указано на наличие в структуре ТМС как функциональных групп карбоновых кислот, так и ангидридных групп. Условия синтеза изученных нами образцов ТМС не исключают возможности появления ангидридных групп в их структуре: конечные продукты подвергали длительной сушке при температуре 170°C .

Экспериментальные данные сведены в табл. 1.

Таблица 1

Номер образца ТМС	Терпеновый углеводород	Температура реакции, $^\circ\text{C}$	Продолжительность реакции, ч	Температура размягчения ТМС, $^\circ\text{C}$	Соотношение интенсивности поглощения при разных частотах ИК-спектров	
					1710/1380	1860/1380
1	СЖО	170	5	50	3,7	2,9
2	СЖ	150	20	70	5,5	2,9
3	»	170	15	68	6,1	2,8
4	α -пинен	170	8	58	4,7	2,6
5	Δ^3 -карен	170	9	70	6,0	3,1
6	СЭ	150	20	74	6,0	2,0
7	СЖ	170	10	53	4,5	3,3

Примечание. СЖО — скипидар живичный без пинена; СЖ — скипидар живичный; СЭ — скипидар экстракционный.

Как видно из табл. 1, образцы ТМС 1, 4 и 7 характеризуются более низким содержанием димеров карбоновых кислот, связанных водородной связью. Содержание этих групп в образцах 2, 3, 5 и 6 соизмеримо, но значительно выше, чем в образцах 1, 4 и 7. Образцы 1, 4 и 7 с меньшим содержанием групп димеров карбоновых кислот, связанных водородной связью, характеризуются более низкими значениями температуры размягчения, чем образцы 2, 3, 5, 6.

Известно, что наличие водородных связей сильно отражается на физико-химических характеристиках веществ и механических свойствах материалов. Энергия водородных связей достигает 113 кДж/моль , что сравнимо с энергией ковалентных связей [6]. Водородные связи способствуют увеличению плотности упаковки веществ, что вызывает повышение температуры размягчения изученных образцов. Неодинаковое содержание полярных групп в структуре образцов ТМС проявляется в разной растворимости их в воде.

В данной работе количественно оценена растворимость образцов ТМС в воде до образования истинных и коллоидных растворов.

Водные растворы с разной массовой долей ТМС ($0,005 \dots 0,800\%$) получены методом замены растворителя из спиртовых растворов. Оптические плотности растворов D определены на фотометре ЛМФ-72 М при разных длинах волн λ . Средний радиус дисперсной фазы вычислен из зависимости Геллера [7].

При малых массовых долях ТМС ($0,005 \dots 0,020\%$) некоторые из изученных смол оптически прозрачны, что связано, видимо, с раство-

Таблица 2

Но- мер об- раз- ца ТМС	Соотношение интенсивно- сти поглощения при разных частотах ИК-спектров		Массовое со- держание ТМС, %, образующих в воде раствор		Угловой коэффици- ент прямой $\lg D = f \lg \lambda$
	1 710/1 380	1 860/1 380	исти- ный	кол- лоид- ный	
1	3,7	2,9	0,005	0,2	2,7
2	5,5	2,9	0,010	0,4	2,8
3	6,1	2,8	0,010	0,7	2,7
4	4,7	2,6	0,005	0,3	2,8
5	6,0	3,1	0,020	0,8	2,7
6	6,0	2,0	0,015	0,6	2,7
7	4,5	3,3	0,005	0,4	2,7

рением их до молекулярного состояния. Чем больше содержание полярных групп в образцах, тем при больших массовых долях ТМС отмечено значение оптической плотности, равное нулю (табл. 2). В табл. 2 представлены также угловые коэффициенты прямых $\lg D = f(\lg \lambda)$. Спрявление прямых по методу наименьших квадратов и нахождение угловых коэффициентов проведено по специальной программе на ЕС-1020.

Найдено, что средний радиус частиц дисперсной фазы в водных коллоидных растворах изученных смол практически одинаков ($r = 1,3 \cdot 10^{-7}$ м), что объясняется, видимо, одинаковой химической природой диспергированного материала, т. е. ТМС. Скорее всего, мы имеем дело с так называемыми «белыми зольми канифоли», компактный агрегат частиц которых имеет состав $R\text{COOH}$, где R — органический радикал [7]. Однако, образуя при растворении в воде частицы дисперсной фазы практически одинакового размера, разные образцы ТМС характеризуются различной растворимостью (в граммах на 100 г воды). В табл. 2 представлены данные максимальной растворимости смол в воде с образованием коллоидных растворов. Величины растворимости смол в воде находятся в прямой зависимости от содержания полярных групп в структуре.

При одинаковом содержании в структуре ТМС групп димеров карбоновых кислот, связанных водородной связью, растворимость этих образцов в воде зависит от числа в их структуре ангидридных групп.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Гурьян Б. А., Николаева Г. А., Ивашкевич Г. Х., Ламоткин А. И. Взаимодействие α -терпинена и изотерпинолена с малеиновым ангидридом // Экстрактивные вещества древесных растений: Тез. докл. Всесоюз. конф. — Новосибирск, 1986. — С. 68—70. [2]. Дехант Н., Данц Р., Киммер В., Шмальке Р. ИК-спектроскопия полимеров. — М.: Химия, 1976. — 470 с. [3]. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. — М.: Высш. школа, 1971. — 263 с. [4]. Краснобаева В. С., Соколова И. Д., Могилевич М. М. Изучение состава нефтеполимерных смол // Лако-красочные материалы и их применение. — 1988. — № 1. — С. 17—18. [5]. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. — М.: Мир, 1965. — 209 с. [6]. Соколов Н. Д. Водородная связь. — М.: Химия, 1981. — 284 с. [7]. Фролов Ю. Г., Гродский А. С. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии: Учеб. пособие. — М.: Химия, 1986. — 214 с. [8]. Penczek P. Produkty reakcji terpenow z bezwodnikiem maleinowym jako utwardzacze zywic epoksydowych // Polimery. — 1962. — N 6. — С. 45—49.

УДК 543.422 : 676.16.023.121

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕВЕРСИИ БЕЛИЗНЫ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ МАССЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ

О. А. КУЧИНСКАЯ, С. С. ПУЗЫРЕВ, Ю. И. ДЬЯЧЕНКО,
Т. А. ТУМАНОВА

Ленинградская лесотехническая академия

Известно [3], что древесная масса, применяемая в композиции бумаги для печати, вызывает пожелтение последней под воздействием света, тепла и влаги. Влиянию различных параметров на белизну и ее реверсию посвящено наше исследование [1].

В данной работе предпринята попытка глубже изучить старение образцов термомеханической массы (ТММ), отбеленной с применением пероксида водорода (ПВ) при различных его расходах (2...10 %), в присутствии силиката натрия (2...6 %, расходы даны к массе абс. сухого волокна) (табл. 1).

Таблица 1

Влияние расхода реагентов на белизну и реверсию белизны ТММ

Расход, %		Белизна, %		РС, %
ПВ	Na ₂ SiO ₃	после отбелки	после воздействия УФ-света	
2	6	58,2	54,9	3,5
4	6	62,3	49,6	14,2
6	6	69,7	54,5	12,4
10	6	67,2	60,4	5,0
2	2	56,0	53,5	2,9

Примечание. РС — показатель старения (показатель реверсии белизны).

Для отбелки использовали небеленую ТММ из древесины ели (исходная белизна — 50,8 %, степень помола — 64 °ШР, содержание лигнина — 30 %, целлюлозы по Кюршнеру — 52 %).

Режим отбелки отвечал применяемому на Сыктывкарском ЛПК: температура — 60 °С, рН отбелного раствора в начале процесса — 11, продолжительность отбелки — 60 мин.

Из небеленой и беленой ТММ (массой 2 г, диаметром 40 мм) прессовали отливки бумаги под давлением 4 МПа [5]. Использовали их для определения белизны (Б), а также для измерения спектров отражения, которые были получены на спектрофотометре «Spectord M 40» фирмы «Carl Zeiss Jena» с интегрирующей сферой.

При изучении реверсии белизны использовали воздействие УФ-лучей (применен осветитель КФ-4 со светофильтром УФС-6, диапазон длин волн 340...390 нм) в течение 15 ч.

С помощью полученных данных рассчитывали дифференциальные спектры, т. е. зависимости чисел относительного обесцвечивания DC_λ от длины волны λ [5].

Расчет произведен по формуле

$$DC_\lambda = 1 - \tau (K/S)^0 (K/S), \quad (1)$$