

4. Мальований М. Технології очищення стоків із застосуванням природних дисперсних сорбентів [Текст] / Р. Петрусь, М. Мальований, Й. Варчол, З. Одноріг, І. Петрушка, Г. Леськів // Хімічна промисловість України. - 2003. - №2 (55). - С. 20–22.
5. Петрушка І.М. Внутрішньодифузійна кінетика процесу адсорбції барвників природними сорбентами [Текст] / І.М. Петрушка // Восточно-европейский журнал передовых технологий. - 2011.-№4/6 (52).- С.15-17.
6. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии [Текст] / А.Г.Касаткин. - М: Химия, 1971.- 784 с.
7. Брагинский Л.Н., Бегачев В.И., Барабаш В.М. Перемешивание в жидких средах [Текст] / Л.Н. Брагинский, В.И. Бегачев, В.М. Барабаш - Ленинград: Химик, 1984.- 336 с.

УДК 667.6

## ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ СТРУКТУРНО- ОКРАШЕННОЙ АЛКИДНОЙ СМОЛЫ

**В.З. Маслош**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой\*  
Контактный тел.: (064) 53-51584, 050-851-03-11  
E-mail: masloshVZ@mail.ru

**Н. Н. Алексеева**

Аспирант  
Кафедра технологии высокомолекулярных соединений  
Институт химических технологий

\*Восточноукраинский национальный университет им. В.Даля  
ул. Пушкина, 6/52, г. Рубежное, Луганська область,  
93010 Контактный тел.: 066-917-29-62  
E-mail: natalinik2000@mail.ru

**О.В. Маслош**

Кандидат химических наук, доцент  
Технологический институт  
Восточноукраинский национальный университет им. В.Даля  
проул. Заводской 9/3, г. Рубежное, Луганская обл. 93010  
Контактный тел.: 095-164-85-91

*Вивчені закономірності отримання структуровано-зabarвленої алкідної смоли. Доведена їх будова, вивчена кінетика, визначені порядок реакції і погрешності вимірів*

*Ключові слова: алкідна смола, порядок реакції, барвник*

*Изучены закономерности получения структурно-окрашенной алкидной смолы. Доказано их строение, изучена кинетика, определены порядок реакции и погрешности измерений*

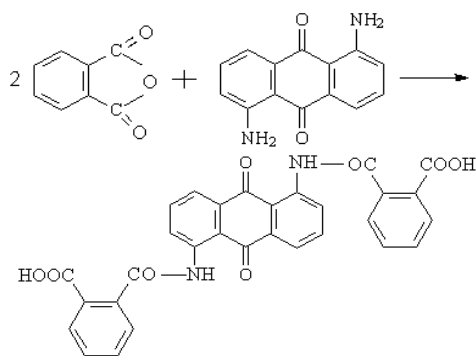
*Ключевые слова: алкидная смола, порядок реакции, краситель*

*The principles of the production the structural-painted alkyd resin are studied. their structure is proven, kinetics is studied, the order of reaction and error of measurements are defined*

*Keywords: alkyd resin, order of reaction, dye*

Полимерные материалы с каждым годом находят все более широкое применение в народном хозяйстве. Значительный интерес представляют исследования по получению структурно-окрашенных поликонденсационных смол. В литературе известны публикации по получению структурно-окрашенных смол таких, как полиэфирадипинаты, полиэфирмалеинаты, полиамиды, цветные водорастворимые полиэфирные и эпоксидные смолы, структурно-окрашенные эпоксидные смолы, окрашенные полиэфирные смолы [1-5]. В тоже время в литературе мало уделяется внимания изучению структурно-окрашенных алкидных смол, окрашивание которых в промышленных условиях вызывает определенные трудности.

Целью нашей работы является синтез структурно-окрашенных алкидных смол, изучение строения, свойств и закономерностей их получения. В качестве сомономеров поликонденсации алкидных смол выбраны аминоксиантрахиноновые красители, а именно – 1,5-диамино-антрахинон, 1-амино-4-оксиантрахинон, 1,8-диоксиантрахинон, 1,4-диоксиантрахинон. Такие красители обладают яркими цветами и высокой термостойкостью [6]. Нами выбрана следующая схема получения структурно-окрашенных алкидных смол. На первой стадии фталевый ангидрид обрабатывают аминоксиантрахинонами до образования дифталатов аминоксиантрахинонов, например:



Реакцию поликонденсации фталевого ангидрида и 1,5-диамино-антрахинона проводили в растворе при мольном соотношении компонентов 2:1. Контроль протекания реакции осуществляли потенциометрическим титрованием карбоксильных групп. Отбор проб проводили каждые 10 мин. Концентрацию карбоксильных групп определили титрованием проб, растворенных в спирто-толуольной смеси 1н спиртовым раствором КОН. В качестве кинетической характеристики при определении порядка реакции использовали степень превращения  $p = \frac{C_0 - C}{C_0}$ .

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК-спектроскопии (рис.1 и 2). В спектре 1,5-диаминоантрахинона (рис.1) наблюдается две полосы, характерные для амидных связей. Полоса с частотой  $\nu_{\max} = 3315$  соответствует колебаниям NH-связи, участвующей в образовании внутримолекулярной водородной связи, а полоса с частотой колебания  $\nu_{\max} = 3430$  соответствует колебаниям NH-связи, участвующей в образовании межмолекулярной водородной связи.

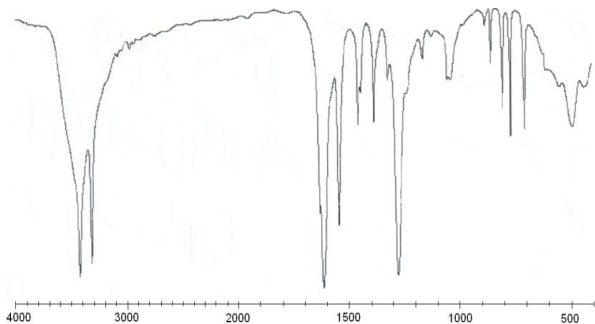


Рис.1. ИК-спектр 1,5-диаминоантрахинона

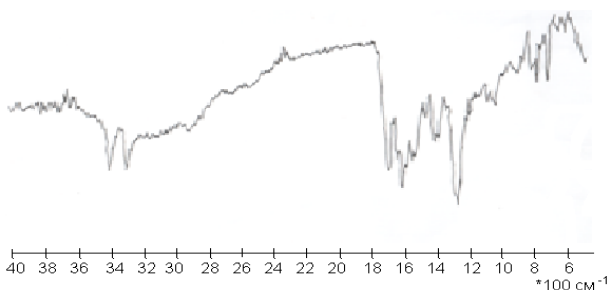
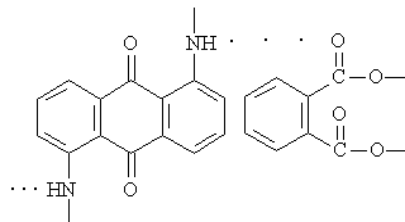


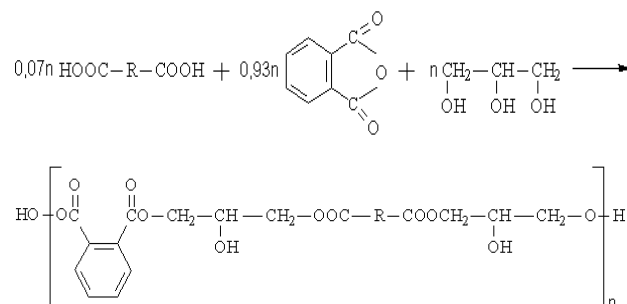
Рис.2. ИК-спектр дифталата аминокантрахинона ( фталевый ангидрид и 1,5-диаминоантрахинон )

В ИК-спектрах дифталата красителя (рис.2) вышеуказанные группы отсутствуют, однако в области NH-валентных колебаний появляется слабая полоса  $\nu_{\max} = 3320 \text{ см}^{-1}$ , которая может быть отнесена к колебаниям NH-связи в ассоциатах амидов структуры:



Анализ ИК-спектров свидетельствует о химическом взаимодействии молекулы 1,5-диаминоантрахинона с фталевым ангидридом с образованием амидов. Также строение полученных продуктов подтверждено спектрами в видимой области. В соответствии с литературными данными, при образовании фталата диаминоантрахинона происходит смещение полосы поглощения хромофорной группы красителя ( $\lambda_{\max} = 490 \text{ нм}$ ) в коротковолновую область спектра ( $\lambda_{\max} = 415 \text{ нм}$ ) и наблюдается гиперхромофорный эффект [7].

На второй стадии проводили поликонденсацию продукта реакции взаимодействия фталевого ангидрида и 1,5-диаминоантрахинона - дифталата красителя с глицерином и фталевым ангидридом:



где R- остаток дифталата красителя.

Поликонденсацию полученного дифталата красителя с глицерином, фталевым ангидридом проводили при их мольном соотношении- фталевый ангидрид: дифталат красителя: глицерин: 0,93: 0,07: 1 при температуре 130<sup>0</sup>С. Процесс поликонденсации контролировали по содержанию кислоты (по кислотному числу). Для сравнения кинетических характеристик проводили исследование процесса поликонденсации фталевого ангидрида и глицерина. Обработка экспериментальных данных представлена ниже.

Использование окрашенного сомомера при получении окрашенной алкидной смолы (рис.3, кривая 3) приводит к некоторому увеличению степени превращения фталевого ангидрида по сравнению с реакцией полиэтерификации фталевого ангидрида и глицерина (рис.3, кривая 1).

Кинетические данные обработали по методу наименьших квадратов. В качестве кинетической характеристики использовали степень превращения  $p = \frac{C_0 - C}{C_0}$

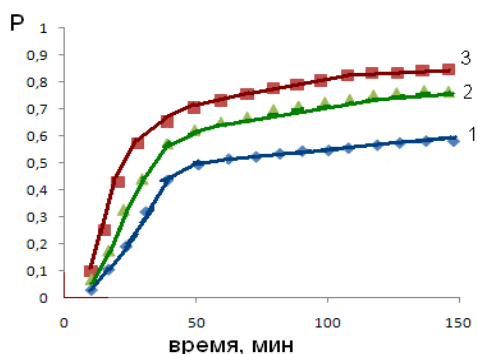


Рис.3. Зависимость степени превращения P фталевого ангидрида от продолжительности реакции: 1- фталевый ангидрид и глицерин; СФА=4,17 моль/кг, СГЛ=4,16 моль/кг; 2- фталевый ангидрид и 1,5-диаминоантрахинон ; СФА=3,84 моль/кг, С1,5ДАА=1,91 моль/кг; 3- фталевый ангидрид, глицерин и 1,5-диаминоантрахинон; СФА=3,63 моль/кг, СГЛ=3,89 моль/кг, СФА+1,5ДАА=2,59.

С целью определения общего порядка реакции рассчитывали величины  $\frac{1}{(1-P)}$ ,  $\frac{1}{(1-P)^{1.5}}$ ,  $\frac{1}{(1-P)^2}$ , по

скольку они являются линейными функциями времени для реакции общего порядка, равного 3, 2,5 и 2 соответственно.

Обработка кинетических данных показала, что значения коэффициентов корреляции (R) лежат в пределах 0,9817-0,9983, значения средних квадратичных ошибок ( $\delta$ ) лежат в пределах 1,3776-6,9786 для случая  $n=3$ . Для случая  $n=2,5$  значения коэффициентов корреляции (R) лежат в пределах 0,9909-0,9963, значения средних квадратичных ошибок ( $\delta$ ) лежат в пределах 0,4252-2,5718 соответственно. Значения R и  $\delta$  не позволяют сделать выбор между  $n=3$  и  $n=2,5$ . Величины «R» и « $\delta$ » для  $n=2$  лежат в тех же пределах, что и для  $n=3$  и  $n=2,5$ .

Оказалось, что для обеих реакций кинетические кривые наилучшим образом спрямляются в координатах  $\frac{1}{(1-P)}$  -  $t$ , при  $P=0,00-0,5-0,6$  ( R и  $\delta$  лежат в пределах 0,9909-0,9963 и 0,044-0,48 соответственно ) и в координатах  $\frac{1}{(1-P)^2}$  -  $t$ . При  $P=0,5-0,6-0,95-0,98$  ( R и  $\delta$

лежат в пределах 0,9999-0,9996-0,0325-0,2187 соответственно).

Это позволило нам сделать заключение, что замена части гидроксилсодержащего компонента на эквивалентное количество аминоксодержащего компонента (1,5-диаминоантрахинона) в реакции полиэтерификации фталевого ангидрида и глицерина, сопровождающаяся образованием окрашенного алкида, не приводит к изменению общего порядка реакции по сравнению с поликонденсацией фталевого ангидрида и глицерина [8], хотя на начальных стадиях (до  $P=0,5-0,6$ ) кинетические данные лучше описываются уравнением второго порядка. Но в условиях полиэтерификации кинетика реакций с участием 1,5-диаминоантрахинона подчиняется уравнению третьего порядка.

Основываясь на литературных данных [9], относящих реакцию образования алкидов к реакциям второго порядка, была рассчитана величина  $\frac{1}{(1-P)}$ , т.к. она

является линейной функцией времени для реакции второго порядка. Соответствие реакции поликонденсации фталевого ангидрида и 1,5-диаминоантрахинона второму порядку подтверждается графически (рис.4).

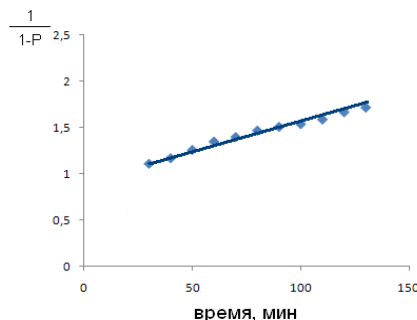


Рис.4. Аноморфиза кинетической кривой взаимодействия фталевого ангидрида и 1,5-диаминоантрахинона от продолжительности реакции поликонденсации

Структурно-окрашенные алкидные смолы получены путем совместной поликонденсации фталевого ангидрида, глицерина и дифталата красителя. Содержание дифталата красителя в исходной смеси не превышает 7-12 % массовых. Строение полученных соединений подтверждено данными ИК-спектроскопии (рис. 5).

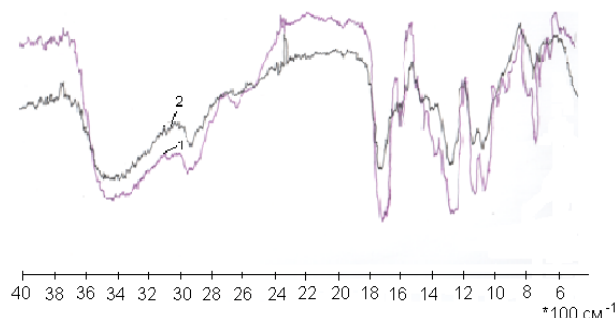


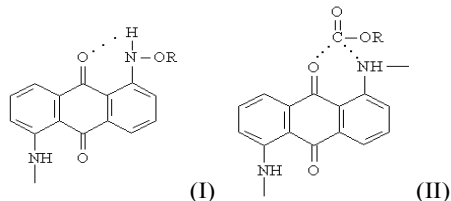
Рис.5. 1-ИК-спектр образца структурно-окрашенной алкидной смолы, 2-ИК-спектр образца не модифицированной алкидной смолы.

На рис.5 приведены ИК-спектры образцов окрашенных алкидных смол с использованием дифталата красителя (продукт взаимодействия 1,5 -диаминоантрахинона и фталевого ангидрида) в качестве сомономера (кривая 1). Для сравнения на этом же рисунке приведен ИК-спектр не модифицированной красителем алкидной смолы (кривая 2). ИК-спектр 1,5-диаминоантрахинона представлен на рис.1.

Отнесение полос поглощения проведено согласно литературным данным [10-11]. Окрашенный сомономер образует связь с продуктами реакционной массы. При температуре 130<sup>0</sup>C (рис.3, кривая 1) полоса поглощения C=O группы алкида (обычно  $\gamma_{\text{max}} = 1690$ ) обнаружена в виде низкочастотного плеча  $\gamma_{\text{max}} = 1700$

на сложной полосе  $\nu_{\text{max}} = 1720$ , что по всей видимости, обусловлено влиянием сложноэфирной связи.

Полосы  $\nu = 3300$  и  $\nu = 3400$  (кривая 1) можно отнести к колебаниям NH-группы в амиде, образующей внутримолекулярную водородную связь (I)



и свободной NH-группы, не участвующей в образовании водородной связи вследствие пространственных затруднений (II).

Наличие амидных связей в ИК-спектрах окрашенных алкидных смол дает основание утверждать о взаимодействии 1,5-диаминоантрахинона с карбоксильными группами фталевого ангидрида.

Таким образом, проведенная обработка экспериментальных данных показала, что применение в качестве окрашивающего сомономера –

1,5-диаминоантрахинона при поликонденсации фталевого ангидрида и глицерина позволяет получить структурно-окрашенную алкидную смолу.

### Литература

1. Маслош В.З., Часнык О.Ф., Кудюков Ю.П., Игнаткина Т.Р. Изучение взаимодействия карбоновых кислот с ароматическими аминами.- Известия ВУЗ СССР. Химия и химическая технология, 1983, т.26, № 7, с.794-798.
2. Маслош В.З., Иванов В.Н., Изынеев А.А., Могнонов Д.М., Коршак В.В. Синтез и исследование структурно-окрашенных эпокси-дных смол.- Доклады АН СССР, 1977, т.232, № 5, с.1138-1141.
3. Ахипцев В.М., Быков А.Н., Бородин В.Ф. Синтез и исследование цветного полиакрилонитрила.- Химические волокна, 1967, № 2, с. 74-79.
4. Маслош В.З., Гончарова Е.М., Семенов С.В., Шейн С.М. Влияние аминантрахинонов на скорость поликонденсации адипиновой кислоты и диэтиленгликоля.- Известия ВУЗ СССР. Химия и химическая технология, 1982, т.25, № 5, с.616-620.
5. Литвиненко Л.М., Маслош В.З., Гончарова Е.М., Семенов С.В., Белобров А.Г. Цветные структурно-окрашенные полиэфирные насыщенные смолы.- Украинский химический журнал, 1980, т.26, № 11, с. 1176-1180.
6. Горелик М. В., Химия антрахинонов и их производных, М., 1983.
7. Гончарова Е.Н. Синтез, изучение свойств и применение окрашенных полиэфирадипинатов: Автореф. Дис. Канд.техн.наук,- Рубежное, 1984,-191 с.
8. Судан Дж. Основы химии полимеров.-М.:Мир, 1974.-614 с.
9. Щур А.М.Высокомолекулярные соединения.-М.: Высшая школа, 1988.- 656 с.
10. Беллами Л. Инфракрасная спектроскопия полимеров.- М.: ИЛ,1963 -583 с.
11. Сильверстейн Р., Басслер Г., Мэрилл Т.Спектрометрическая идентификация органических соединений.-М.: Мир, 1977.-590с.