

А. Ю. Ключев, вед. науч. сотр., канд. техн. наук;
Е. Д. Скаковский, доц., канд. хим. наук irgroup@ifoch.bas-net.by;
Н. Г. Козлов, доц., д-р хим. наук loc@ifoch.bas-net.by
(Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск)
Н. Р. Прокопчук, проф., д-р хим. наук, член-корр. НАН Беларуси
Н. Д. Горшарик, инж. tnsipp@belstu.by (БГТУ, г. Минск);
И. А. Латышевич, инженер-химик irka-ideal@rambler.ru
М. М. Огородникова, науч. сотр. irgroup@ifoch.bas-net.by
(Институт физико-органической химии НАН Беларуси)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ТЕРПЕНОИДНОМАЛЕИНОВЫХ АДДУКТОВ

Терпеноидномалеиновые аддукты (ТДМА), получаемые взаимодействием терпеноидов с малеиновым ангидридом (МА), а также продукты на их основе (сложные эфиры, имиды и соли тяжелых металлов) могут применяться в электротехнической, лакокрасочной, резинотехнической, целлюлозно-бумажной и других отраслях промышленности [1].

ТДМА являются сложными многокомпонентными смесями, состав которых определяется видом сырья и условиями их получения. Использование газожидкостной хроматографии (ГЖХ) применительно к ТДМА до настоящего времени ограничивалось только идентификацией отдельных метиловых эфиров терпеномалеиновых (ТМА), метиловых эфиров канифолетерпеномалеиновых (КТМА) и метиловых эфиров канифольномалеиновых аддуктов (КМА). Содержащиеся, дополнительно в КТМА и ТМА диаддукты не позволили сделать идентификацию химического состава аддуктов ввиду их большой молекулярной массы.

Разработанная ранее технология получения КТМА [2] из терпентина может быть использована на любом из канифольно-терпентинных заводов стран ЕАЭС. Однако синтез на их основе вторичных продуктов требует необходимых знаний в области химического состава аддуктов.

Поэтому целью настоящего исследования является анализ методами ИК- и ЯМР-спектроскопии группового состава ТДМА, КТМА, КМА и ТМА.

ИК-спектроскопический анализ использовали для определения функциональных групп как в исходных терпеноидных смолах, так и в продуктах их взаимодействия с МА. Идентификацию и анализ ИК-спектров осуществляли с использованием методик, приведенных в литературе [3]. Для определения функциональных групп в исходных тер-

пеноидных смолах и продуктах их взаимодействия с кислородсодержащими соединениями (малеопимаровой кислотой (МПК)) и ТМА применяли ИК-спектроскопический анализ. ИК-спектры исследуемых образцов регистрировали при помощи спектрофотометра FTIR «Protege 460» с Фурье-преобразованием в области частот 450–4000 см⁻¹. Исследуемые материалы анализировали в виде твердых таблеток–запрессовок в бромиде калия.

В ИК спектрах, полученных КМА, ТМА, КТМА_{30/70-70/30} (при получении КТМА состав скипидарного раствора живицы варьировался в интервале от 30/70 (где 30 мас.% - содержание КТМА, а 70 мас.% - содержание скипидарного раствора живицы) до 70/30 мас.% (где 70 мас.% - содержание КТМА, а 30 мас.% - содержание скипидарного раствора живицы), а расчетное количество вводимого МА для связывания всех смоляных кислот (СК) с сопряженными двойными связями и терпеновых углеводов изменялось от 57,7 до 38,3 мас. %), присутствуют характеристические полосы поглощения С=О связи циклической ангидридной группы с максимумами при 1780 и 1860 см⁻¹, а также полоса поглощения С=О карбоксильной группы при 1690 см⁻¹, которая имеется также в ИК- спектрах исходных сосновой живичной канифоли и терпентинов. Можно предположить, что в ряду КТМА_{30/70-70/30} интенсивность поглощения С=О связи кислот (1690 см⁻¹) увеличивается из-за увеличения содержания СК в исходном терпентине. При этом интенсивность полос поглощения С=О ангидридной группы (максимум 1780 и 1860 см⁻¹) практически не меняется, что дополнительно подтверждает образование, как аддуктов СК (МПК), так и аддуктов монотерпеновых углеводов.

Для качественного и количественного определения состава компонентов сосновой живицы, канифоли, скипидара, КТМА, КМА и ТМА использован метод ЯМР-спектроскопии. Запись спектров ¹H и ¹³C ЯМР проводилась на спектрометре AVANCE-500 (Германия) (500 МГц для ядер ¹H и 126 МГц – для ¹³C в 5-миллиметровых стандартных ампулах) [4]. Готовили гомогенные растворы терпеноидных продуктов (50 мг) в 0,5 мл дейтерированного хлороформа (CDCl₃). В таблице 1 приведены составы ТМА, КТМА и КМА, определенные методом ЯМР. Как видно из данных, представленных в таблице 1, следует, что с увеличением глубины модифицирования терпентина состава от 30/70 до 70/30 мас.% МА наблюдаются значительные изменения составов полученных КТМА. Так, содержание МПК возрастает соответственно с 24,3 до 51,9 мас. %. Содержание ТМА понижается с 70 до 30 мас.%. Наблюдается увеличение общего содержания смоляных кислот с 5,7 до 18,1 мас.%. В том числе содержание дегид-

роабиетиновой кислоты увеличивается с 2,0 до 3,7 мас.%, изопимаровой - с 1,2 до 6,2 мас.% и пимаровой кислоты - с 1,4 до 7,4 мас.%. При этом содержание СК неустановленного состава составляет 0,8-1,1 мас.%.

Таблица 1 – Состав канифолетерпеномалеиновых аддуктов, определенный методом ЯМР

Образец	Состав, мас.%						
	малео-пи-маровая кислота	аддукты терпено-вых углеводородов с малеиновым ангидридом	общее содержание смоляных кислот	Смоляные кислоты			
				дегидроабиетиновая кислота	изопимаровая кислота	пимаровая кислота	смоляные кислоты неустановленного состава
ТМА	-	97,0	-	-	-	-	-
КТМА _{30/70}	24,3	70,0	5,7	2,0	1,2	1,4	1,1
КТМА _{40/60}	33,6	60,0	6,4	2,4	1,4	1,6	1,0
КТМА _{50/50}	40,4	50,0	9,6	3,5	2,2	3,0	0,9
КТМА _{60/40}	45,6	40,0	14,4	2,9	4,7	5,8	1,0
КТМА _{70/30}	51,9	30,0	18,1	3,7	6,2	7,4	0,8
КМА	80,0	-	20,0	-	-	-	-

Варьирование содержания СК в КТМА определено составом используемого терпентина (от 30/70 до 70/30 мас.%).

Данные изменения содержания компонентов терпентина в процессе его модификации МА были определены методом ЯМР-спектроскопии.

На рисунке 1 продемонстрирована кинетика изменения содержания группового состава КТМА в процессе модифицирования терпентина (состава 60/40 мас.%) МА без отгонки остатков скипидара и МА. Как видно из данных рисунке 1, с увеличением глубины модифицирования терпентина МА наблюдается снижение содержания последнего с 30 до 1 мас.% в течение 9-10 ч.

Терпеновые углеводороды скипидара реагируют с МА с образованием аддуктов, при этом их максимальное содержание составляет 34-37 мас.% (за 7-8 ч). К концу процесса образования КТМА их содержание составляет 38 мас.%. Содержание терпеновых углеводородов скипидара снижается с 28 до 8-9 мас.%. Общее содержание СК за время модифицирования терпентина снижается с 40 до 11 мас.%. Снижение содержания СК терпентина обусловлено тем, что содержащиеся в терпентине СК с сопряженными двойными связями (левопимаровая, палюстровая, неоабиетиновая, абиетиновая) полностью реагируют с МА с образованием МПК в течение 4-6 ч. При этом содержание СК с сопряженными двойными связями за это время (4-6 ч)

снижается с 29 до 0 мас.%. Содержание СК (дегидроабетиновой, изопимаровой, пимаровой кислот и СК неуставленного строения) практически остается постоянным и составляет к концу процесса 10-11 мас.%.

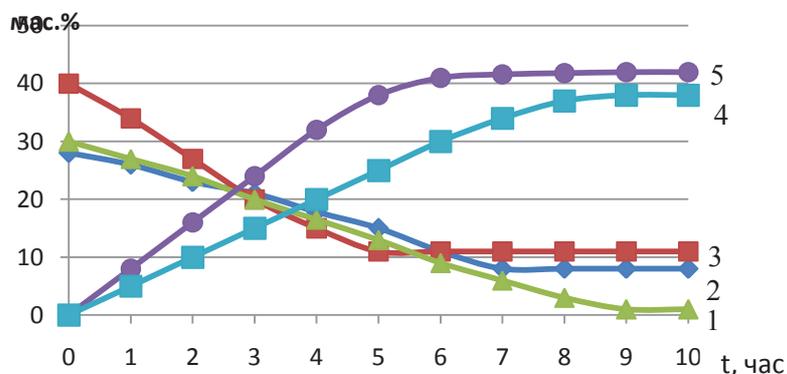


Рисунок 1 – Кинетика изменения содержания компонентов терпентина_{60/40} в процессе его модификации МА, мас.%. 1 – малеиновый ангидрид; 2 – скипидар; 3 – смоляные кислоты; 4- аддукты терпеновых углеводов; 5– малеопимаровая кислота

В процессе модифицирования терпентина наблюдается резкое увеличение за 4-6 ч содержания МПК, которое составляет 32-41 мас.%. К концу процесса образования КТМА содержание МПК составляет 42 мас.%.

Таким образом, оптимальная продолжительность модифицирования терпентина (состава 60/40 мас.%) МА составляет 8-10 ч (рисунок 1). Как видно из проведенных исследований, КТМА представляют собой многокомпонентные системы, содержащие в различных количествах малеопимаровую кислоту, ТМА и смоляные кислоты, не вступившие в реакцию с МА. Варьируя состав терпентина и количество вводимого МА можно получать КТМА с различным содержанием компонентов. Так, при варьировании состава терпентина от 30/70 до 70/30 мас.% и вводимого в реакцию Дильса-Альдера МА от 57,7 до 38,3 мас.% наблюдается увеличение содержания МПК от 24,3 до 51,9 мас.%, СК, не реагирующих с МА – с 5,7 до 18,1 мас.% и снижение содержания ТМА с 70 до 30 мас.%. Показана возможность эффективного использования методов ЯМР- и ИК-спектроскопий для изучения состава ТДМА. Данные теоретического расчета состава КТМА коррелирует с данными, полученными при использовании метода ЯМР.

ЛИТЕРАТУРА

1 Терпеноидномалеиновые аддукты и их производные: получение, свойства и применение. / А. Ю. Ключев, Е. Д. Скаковский, Н. Г. Козлов., А. Н. Проневич, Н. Р. Прокопчук., Б. Г. Ударов // Сбор-

ник научных трудов. – Минск: Института физико-органической химии НАН Беларуси. – 2008. – Вып. 2. – С. 374 – 419.

2 Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы: пат. 672 Респ. Беларусь, МПК С 09 F 1/04. – № 100-4799504; заявл. 05.08.93; опубл. 30.06.95 // Афіцыйны бюл. – 1995. – № 2. – С. 70.

3 Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / пер. с англ. – М.: Мир, 1965. –186 с.

4 Применение ЯМР-спектроскопии для анализа терпеноидномалеиновых аддуктов / Е. Д Скаковский. [и др.] // XIX Междунар. науч.-технич. конф. «Реактив-2006». Хим. реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тез. докл. – Уфа, 2006. – С. 101 – 102.

УДК 621.74.04 : 665.947.2

И. А. Латышевич, инженер-химик
irka-ideal@rambler.ru (Институт физико-органической химии НАН Беларуси)

Н. Р. Прокопчук, проф., д-р хим. наук, член-корр. НАН Беларуси
tnsipp@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

Н. Д. Горщарик, инженер
(БГТУ, г. Минск)

А. Ю. Ключев, вед. науч. сотр., канд. техн. наук
(Институт физико-органической химии НАН Беларуси)

Н. Г. Козлов, доц., д-р хим. наук
loc@ifoch.bas-net.by (Институт физико-органической химии НАН Беларуси)

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ В МОДЕЛЬНЫХ СОСТАВАХ ДЛЯ ТОЧНОГО ЛИТЬЯ

Жесткая конкуренция в литейном производстве с быстрым обновлением продукции вызывает спрос на гибкие технологии получения отливок высокой точности и сложности. Метод литья по выплавляемым моделям по-прежнему лучший способ для получения сложных по форме изделий из различных металлов.

Важнейшим этапом рассматриваемого метода литья является создание оригинальной рецептуры модельного состава (МС) и оптимизация свойств ингредиентов МС, направленных на улучшение эксплуатационных характеристик последнего.

Производственный потенциал технологии литья по выплавляемым моделям далеко не исчерпан, поэтому совершенствование рецептур МС является актуальной задачей и может способствовать коммерческому успеху при продвижении улучшенных материалов, как на внутреннем, так и на внешних рынках.