

УДК.547.914:668.2

В. Л. ФЛЕЙШЕР, А. И. ЛАМОТКИН, С. А. ЛАМОТКИН

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАНИФОЛИ С АМИНОСПИРТАМИ

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 27.04.2004)

В последнее время большой интерес представляют вторичные продукты на основе канифоли, особенно соответствующие эфиры. Их получение намного сложнее, чем эфиров жирных кислот, так как третичная карбоксильная группа смоляных кислот имеет более низкую реакционную способность. Наиболее распространенными эфирами канифоли являются эфиры многоатомных спиртов: глицерина, пентаэритрита, ксилита и др., которые благодаря стойкости к водным, кислым и щелочным средам находят широкое применение в лакокрасочной и полиграфической промышленности.

Эфиры канифоли получают прямой ее этерификацией в присутствии катализаторов или без них, причем этерификация канифоли многоатомными спиртами проходит легче, чем одноатомными.

Описан процесс этерификации канифоли этилен- и пропиленгликолем при разных температурах в присутствии катализаторов, таких как ZnO, MgO, Ca(OH)₂, H₂SO₄ и п-толуолсульфоновой кислоты и приведен состав образующихся продуктов. Количество катализатора составляло 0,5—1,0% от веса канифоли. Установлено, что п-толуолсульфоновая кислота обладает наиболее высокой каталитической активностью. Так, например, в присутствии ее при температуре этерификации 250 °С были получены гликолевые эфиры с кислотным числом < 5 [1].

Известно, что в последние годы за рубежом широкое применение получили эфиры канифоли с аминспиртами, в частности, высокоэффективные модификаторы в производстве клеевых композиций для проклейки бумажных масс. Запатентованы модифицированные эфиры канифоли с многоатомными спиртами, а также способ их получения [2]. Эти эфиры получают путем неполной этерификации канифоли многоатомными спиртами, имеющие свободные гидроксильные группы, с последующей доэтерификацией низшими кислотами, хлорангидридами или ангидридами кислот.

Согласно литературным источникам, при производстве бумажных клеев на основе талловой и живичной канифолей в качестве модифицирующего агента используют триэтаноламин или малеиновый ангидрид [3]. Установлено, что с повышением количества триэтанолamina для модификации канифоли, времени и температуры происходит снижение ее склонности к кристаллизации. Приготовлeние клеев может и не включать в себя модификацию малеиновым ангидридом, а лишь этерификацию аминспиртом [4]. При этом соотношение весовых частей талловой канифоли и триэтанолamina составляет 10:1. Оптимальной является температура 210 °С, время процесса — 5 ч. Реакцию ведут до постоянного кислотного числа реакционной смеси, равного 63.

Предпочтительными аминспиртами являются триэтаноламин и триизопропаноламин, хотя положительные результаты также имеют место при использовании, кроме выше указанных, трипропанолamina, N-изобутил-диэтанолamina и N-n-бутилдиэтанолamina.

Другие авторы [5] указывают, что температура этерификации талловой канифоли третичным аминспиртом составляет 170—250 °С. Они считают, что предпочтительнее процесс этерификации вести в области температур 200—220 °С, причем температура может быть постоянной на протяжении всего процесса этерификации, а также может изменяться в установ-

ленных пределах. Авторами данной работы установлено, что обычно при этерификации 90% гидроксильных групп аминокспирта взаимодействует с карбоксильными группами смоляных кислот, образуя соответствующие эфиры и выделяя эквивалентное количество воды.

Проведенный нами анализ литературных источников по синтезу, исследованию свойств и применению эфиров канифоли позволил сделать вывод о том, что наиболее часто для модификации канифоли применяются одно и многоатомные спирты, не содержащие других функциональных групп. Сведения об использовании аминокспиртов для этерификации канифоли встречаются крайне редко и в основном представлены литературой патентного характера. В то же время аминокспирты, содержащие аминные и гидроксильные группы, при взаимодействии с канифолью могут образовывать амиды и эфиры, что представляет значительный интерес в производстве новых видов синтетических продуктов. Поэтому цель данной работы — изучение условий получения и свойств продуктов взаимодействия талловой и живичной канифоли с аминокспиртами.

Для опытов мы использовали талловую и живичную канифоль. Талловая канифоль (ГОСТ 14201-83) имела кислотное число 165—166 мг КОН/г, температуру размягчения 60—63 °С, массовую долю неомыляемых веществ 4%. Живичная (ГОСТ 19113-84) — кислотное число 170—171 мг КОН/г, температура размягчения 70—73 °С, массовая доля неомыляемых веществ 3%. В качестве аминокспиртов применяли моноэтаноламин (ТУ 6-09-2447-91, $n_{D}^{20} = 1,4539-1,4544$, $t_{кип} = 170-171$ °С) и триэтаноламин (ТУ 6-09-2448-91). Синтезы проводили в химическом реакторе объемом 500 мл, снабженным перемешивающим устройством в среде углекислого газа. Масса реакционной смеси варьировалась в пределах 60—100 г. В процессе этерификации канифоли аминокспиртами контролировали температуру, интенсивность перемешивания реагентов, а также через определенное время отбирали пробы и определяли их кислотное число.

В результате проведенных исследований нами было изучено влияние температуры на скорость этерификации талловой и живичной канифоли триэтаноламином. Изменение кислотного числа реакционной смеси от продолжительности этерификации представлено на рис. 1. Мольное соотношение канифоли и триэтаноламина составляло 1:1,25.

Из рис. 1 видно, что наиболее глубоко процесс этерификации протекал при температурах выше 190 °С. Установлено, что в случае использования талловой канифоли (рис. 1, а), при разных температурах проведения процесса и длительности этерификации более 6 ч, реакция взаимодействия ее с триэтаноламином практически завершалась, о чем свидетельствовало незначительное дальнейшее понижение кислотного числа. Это объясняется тем, что реакция этерификации является обратимой. Повышение температуры или концентрации одного из реагентов вызывает смещение равновесия в сторону конечных продуктов. При более высокой температуре равновесие реакции смещается сильнее, и процесс протекает глубже, о чем можно судить по более низким кислотным числам конечных продуктов.

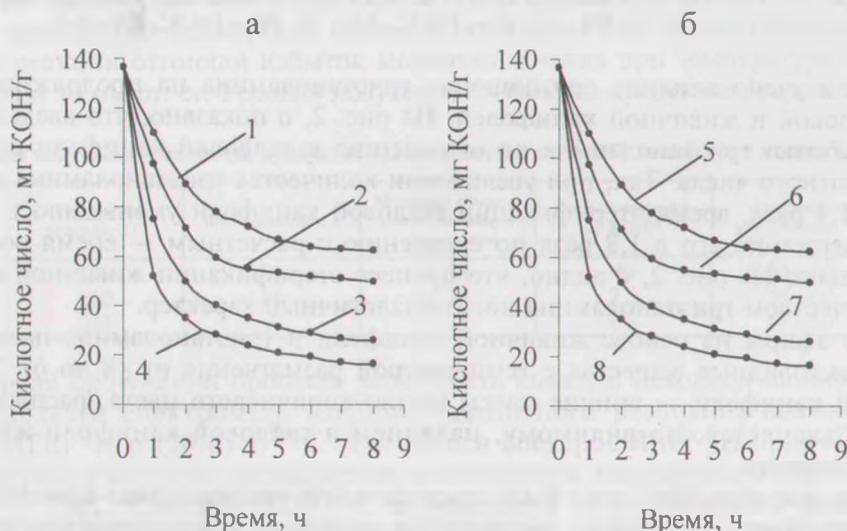


Рис. 1. Влияние температуры на скорость реакции этерификации а — талловой канифоли триэтаноламином: 1 — при 170 °С, КЧ = 48; 2 — 190 °С, КЧ = 33; 3 — 210 °С, КЧ = 28; 4 — 230 °С, КЧ = 22; б — живичной канифоли триэтаноламином: 5 — при 170 °С, КЧ = 62; 6 — 190 °С, КЧ = 50; 7 — 210 °С, КЧ = 26; 8 — 230 °С, КЧ = 16

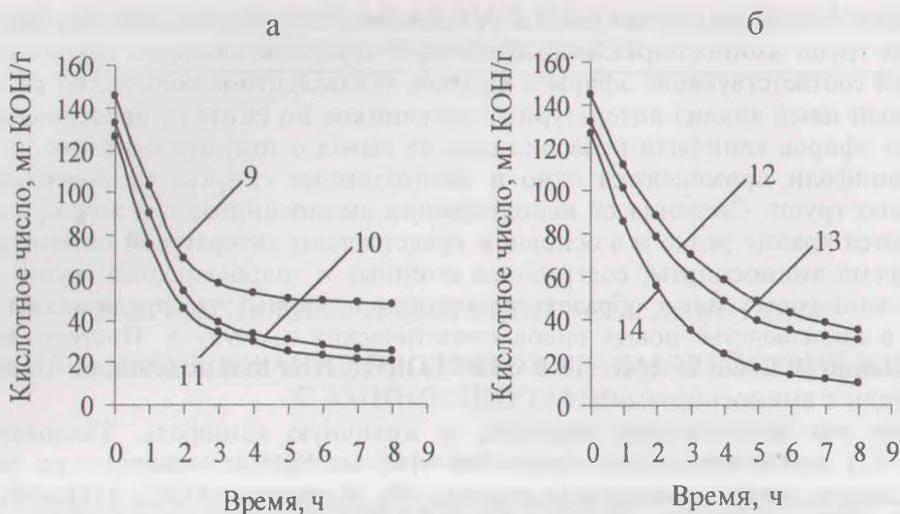


Рис. 2. Влияние избытка триэтиламина на скорость реакции этерификации *a* — талловой канифоли: 9 — при расчетном количестве, КЧ = 47; 10 — при избытке 1,4, КЧ = 25; 11 — при избытке 1,8, КЧ = 20; *б* — живичной канифоли: 12 — при расчетном количестве, КЧ = 35; 13 — при избытке 1,4, КЧ = 30; 14 — при избытке 1,8, КЧ = 10

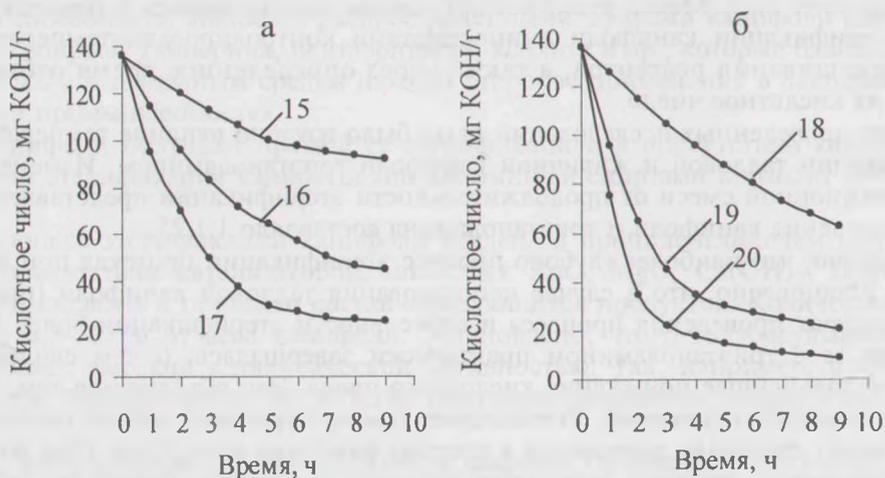


Рис. 3. Влияние температуры на скорость реакции этерификации *a* — талловой канифоли моноэтиламинам: 15 — при 170 °С, КЧ = 92; 16 — 190 °С, КЧ = 45; 17 — 210 °С, КЧ = 23; *б* — живичной канифоли моноэтиламинам: 18 — при 170 °С, КЧ = 63; 19 — 190 °С, КЧ = 21; 20 — 210 °С, КЧ = 9

Было также изучено влияние соотношения триэтиламина на продолжительность этерификации талловой и живичной канифолей. На рис. 2, *a* показано, что введение в реакционную смесь избытка триэтиламина по отношению к талловой канифоли способствовало снижению кислотного числа. Так, при увеличении количества триэтиламина по сравнению с расчетным в 1,4 раза, время этерификации талловой канифоли уменьшилось в 4 раза, при повышении содержания его в 1,8 раза по сравнению с расчетным — время реакции снизилось незначительно. Из рис. 2, *б* видно, что процесс этерификации живичной канифоли избыточным количеством триэтиламина носит аналогичный характер.

Полученные эфиры на основе живичной канифоли и триэтиламина представляют собой твердые стекловидные вещества с температурой размягчения от 48 до 67 °С. Эфиры на основе талловой канифоли — липкие массы светло-коричневого цвета, расплывающиеся на воздухе. Это объясняется, по-видимому, наличием в талловой канифоли жирных кислот и нейтральных веществ.

Аналогичные исследования нами были проведены по установлению зависимости продолжительности этерификации, а также соотношения канифоли и моноэтиламина от температуры. На рис. 3 представлены зависимости изменения продолжительности этерификации от температуры. В связи с тем что моноэтиламин имеет температуру кипения значительно ниже температуры кипения триэтиламина, опыты проводили при температурах 170, 190

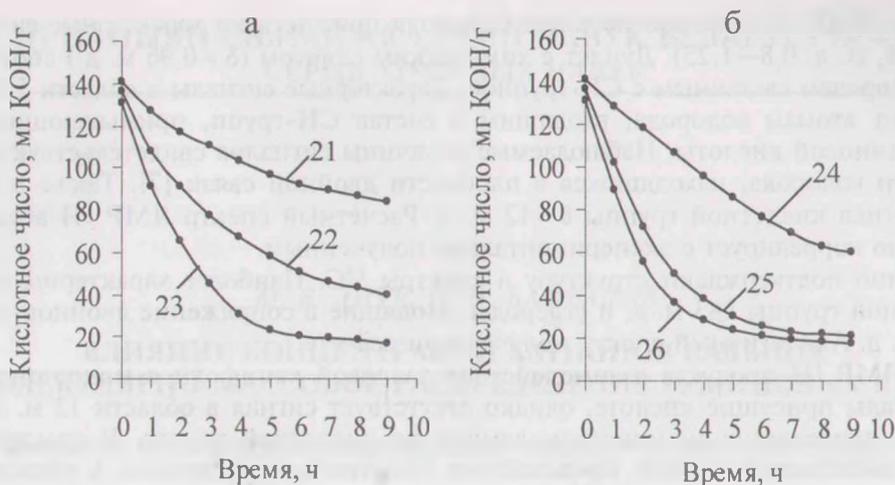


Рис. 4. Влияние избытка моноэтаноламина на скорость реакции этерификации *а* — талловой канифоли: 21 — при расчетном количестве, КЧ = 84; 22 — при избытке 1,25, КЧ = 40; 23 — при избытке 1,5, КЧ = 17; *б* — живичной канифоли: 24 — при расчетном количестве, КЧ = 60; 25 — избытке 1,25, КЧ = 20; 26 — при избытке 1,5, КЧ = 17

и 210 °С. Канифоль разогревали до температуры 160 °С, после чего по каплям вводили моноэтаноламин. Количество моноэтаноламина было больше расчетного в 1,25 раза. Так, при 170 °С изменение кислотного числа от продолжительности этерификации незначительно. Наиболее заметное изменение кислотного числа для талловой канифоли происходит при температуре выше 210 °С, для живичной канифоли — 190 °С. На рис. 4 представлены зависимости, полученные нами при исследовании влияния содержания моноэтаноламина по отношению к талловой и живичной канифоли на продолжительность процесса этерификации. Опыты проводили при температуре 190 °С при мольном соотношении канифоли и моноэтаноламина 1:1, 1:1,25 и 1:5. Из рис. 4 видно, что снижение кислотного числа при эквимольном соотношении реагентов происходило крайне медленно, а при избытке моноэтаноламина 1,25 и 1,5 скорость реакции возрастала в 3—4 раза.

Кроме того, можно отметить, что этерификация талловой канифоли триэтаноламином протекает быстрее, чем живичной. В случае применения моноэтаноламина наблюдается обратная закономерность. Также продукты взаимодействия живичной и талловой канифоли с моноэтаноламином имеют более высокую температуру размягчения от 48 до 68 °С, чем с триэтаноламином.

При оценке влияния температуры на соотношение выходов эфира и амида использовали спектры ЯМР. Для исследования синтезировано три образца при температурах 180, 210 и 240 °С. Во всех опытах количество моноэтаноламина было больше расчетного в 1,25 раза. Реакции проводили в одинаковых условиях до постоянного кислотного числа. По окончании процесса от продуктов реакции отгоняли избыток моноэтаноламина при температуре 130 °С при остаточном давлении 10 мм рт. ст. Условия получения и свойства продуктов представлены в таблице.

Условия получения и свойства продуктов взаимодействия талловой канифоли с моноэтаноламином

Номер образца	Температура реакции, °С	Время реакции, ч	Молярное отношение аминокислоты к канифоли	Кислотное число, мг КОН/г	Температура размягчения, °С	Удельный вес, г/см ³
1	180	36	1,25	16	54—56	1,054
2	210	11	1,25	7,5	58—60	1,057
3	240	6	1,25	6,5	67—69	1,059

Для контроля протекания процесса записывали спектры исходной канифоли и продуктов реакции, используя спектрометр ядерного магнитного резонанса высокого разрешения BS 567A(100МГц) ¹H и (20МГц) ¹³C. Для записи спектров ЯМР ¹H применялись стандартные 5 мм ампулы, в качестве растворителя использовали хлороформ, а в качестве внутреннего стандарта — ТМС. Спектры ЯМР ¹³C записывали в 10 мм ампулах с развязкой от протонов. В качестве растворителя — хлороформ и внутренний стандарт ТМС. Для расчета спектров ЯМР использовали программы симуляции спектров LACON и SNMR широко применяемые для расчетов спектров ЯМР органических соединений [6].

В спектре ЯМР ^1H исходной талловой канифоли присутствуют характерные сигналы метильных групп (δ , м. д. 0,8—1,25). Дуплет с химическим сдвигом ($\delta = 0,96$ м. д.) соответствует метильным водородам связанным с СН-группой. Характерные сигналы в области 5,35 и 5,75 м. д. соответствуют атомам водорода, входящим в состав СН-групп, примыкающим к двойным связям абиетиновой кислоты. Наблюдаемые величины сигналов свидетельствуют о дезэкранировании ядер водорода, находящихся в плоскости двойной связи [7]. Также в спектре присутствует сигнал кислотной группы $\delta = 12$ м. д. Расчетный спектр ЯМР ^1H абиетиновой кислоты хорошо коррелирует с экспериментально полученным.

Аналогично подтверждают структуру и спектры ^{13}C . Наиболее характерны сигналы углерода кислотной группы 183 м. д. и углероды, входящие в сопряжение двойной связи 117, 119 и 141, 147 м. д. Аналогичный спектр получен при расчете.

Спектр ЯМР ^1H продукта взаимодействия талловой канифоли с моноэтаноламином содержит сигналы присущие кислоте, однако отсутствует сигнал в области 12 м. д., что свидетельствует о присоединении моноэтаноламина по кислотной группе. В спектрах реакционной смеси наибольший интерес представляют мультиплетные сигналы в области 4,0—4,2 м. д., принадлежащие водородам $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2$ -группы эфира смоляных кислот, и группа сигналов в области 3,1—3,6 м. д., принадлежащая водородам $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -амида смоляных кислот, и водородам, входящим в состав $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ эфира. Поскольку хорошо известно, что интегральная интенсивность в спектре ЯМР пропорциональна концентрации компонента, мы использовали интегральные интенсивности данных групп сигналов для оценки соотношения эфир: амид в реакционной смеси при различных температурах [7]. Пересчитав интегральные интенсивности на один атом водорода, было установлено, что для температур 180, 210, 240 °С соотношение эфир: амид составляло 30:70, 75:25, 74:26 соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными [8]. Следует отметить, что в спектре продуктов реакции, полученных при низкой температуре, присутствует значительное количество сигналов исходных компонентов, что указывает на невысокую степень их превращения. При температурах порядка 240—250 °С, по-видимому, имеют место процессы осмоления, что приводит к снижению выхода эфира. Таким образом, можно предположить, что с увеличением температуры в продуктах реакции накапливается амид смоляных кислот, а при температурах выше 200—210 °С соотношение эфир: амид практически остается неизменным.

Выводы. 1. Определены условия взаимодействия талловой и живичной канифоли аминоспиртами (триэтаноламином и моноэтаноламином), установлено влияние температуры и соотношения реагентов на продолжительность реакции.

2. С использованием спектров ЯМР проведена оценка действия температуры на соотношение выходов эфира и амида при взаимодействии талловой канифоли с моноэтаноламином.

Литература

1. G u r e j a S. // Bombay Technol. 1972. N 22. P. 95—96.
2. Инертные эфиры канифоли и способ их получения: Экспресс-информация по зарубежным источникам. М., 1984. С. 1—5.
3. M o s i e w s k i M. // Przegląd Papierniczy. 1984. N 1. P. 29—33.
4. N a k a t a T., A o k i K., K a k o g a w a S., H i m e j i Y. // Pat. U. S. 5201944 (C 09 D 189/00), 13. March 1993.
5. H a t a N. // Pat. Jap 250297 (C 07 C 03/02), 19. Dec. 1995.
6. Е р ш о в Б. А., К о л ь ц о в А. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. М., 1983.
7. Ф и л е й Ю., С а т к л и ф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М., 1968. Т. 1.
8. З а н д е р с о н с Я. Г., Т а р д е н а к а А. Т. // Химия древесины. 1983. № 4. С. 30—33.

FLEISHER V. L., LAMOTKIN A. I., LAMOTKIN S. A.

PREPARATION OF ESTERS FROM ROSIN AND AMINO ALCOHOLS

Summary

The conditions for tall oil and rosin esterification by amino alcohols (triethanolamine and monoethanolamine) have been determined. The effect of temperature and reagent ratio upon reaction duration has been established.

The effect of temperature on ester-amide ratio in the reaction of tall oil with monoethanolamine has been estimated using NMR spectroscopy.