

происходит улучшение гидрофобных свойств бумаги. Увеличение расхода Водамина 115 приводит к увеличению влагопрочности бумаги.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. – Л.: Химия, 1979. – 146 с.
2. Баран А.А. Полимерсодержащие дисперсные системы. – Киев: Наук. думка, 1986. – 204 с.

УДК 547.914:668.2

В.Л. Флейшер, аспирант; А.И. Ламоткин, доцент;
С.А. Ламоткин, ст. преподаватель

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭФИРОВ АБИЕТИНОВОЙ КИСЛОТЫ С АМИНОСПИРТАМИ

The article examines the synthesis and properties ester based of abietic acid and aminoalcohols.

Смоляные кислоты канифоли в силу широкой распространенности и доступности представляют собой перспективное сырье для синтеза различных органических соединений. В настоящее время получено большое число производных смоляных кислот, среди которых многие обладают разнообразной биологической активностью [1].

Другим направлением применения является лакокрасочная и бумажная промышленность, где канифоль используется преимущественно в виде эфиров, полученных после этерификации ее многоатомными спиртами [2].

При производстве бумажных клеев на основе талловой и живичной канифолей в качестве модифицирующего агента, помимо обычно применяемого малеинового ангидрида, используют триэтаноламин, или мочевины [3]. Изучалось влияние триэтанолamina как модифицирующего агента и параформальдегида на склонность канифоли к кристаллизации и повышение эффективности проклейки бумаги полученным из нее клеем. Установлено, что с повышением количества триэтанолamina для модификации канифоли, времени и температуры реакции происходит снижение ее склонности к кристаллизации. Триэтаноламин способствует значительному снижению склонности талловой канифоли к кристаллизации по сравнению с параформальдегидом. Приготовление клеев может проходить и без модификации талловой канифоли малеиновым ангидридом, включая этерификацию ее аминосспиртом [4]. При этом использование данного эфира позволяет снизить почти в 2 раза расход казеина и вести процесс проклейки в нейтральной среде, что уменьшает коррозию оборудования. Соотношение весовых частей талловой канифоли и триэтанолamina составляет 10:1. Оптимальными являются температура 210°C и время процесса 5 ч. Реакцию ведут до постоянного кислотного числа реакционной смеси, равного 63.

Поскольку литературные сведения о получении эфиров канифоли с аминосспиртами скудны, а описание свойств аминосспиртовых эфиров смоляных кислот в литературе отсутствует, целью нашей работы являлось получение и исследование свойств данных эфиров. Однако по причине того, что канифоль представляет собой сложную смесь смоляных кислот, целью нашей работы было получение эфиров на основе абиетинової кислоты, содержание которой в канифоли достигает 55%, и аминосспиртов.

Выделение абиетиновой кислоты проводилось по известной методике [5] многократной перекристаллизацией из смеси изомеризованных смоляных кислот. После перекристаллизации была получена абиетиновая кислота с темп. пл. 171–173°C, $[\alpha]_D^{20} = -101,3^\circ$ и кислотным числом 185.

Анализ выделенной абиетиновой кислоты осуществляли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе ЛХМ-72 с пламенноионизационным детектором ее тетрометиламмониевой соли [6]. Колонку заполняли хроматоном ХрW (60–70 меш.), пропитанным ПЭГА в количестве 15% от массы твердого носителя, длиной 1,5 м. Температура колонки 200°C, испарителя 285°C, расход газоносителя 30 см³/мин.

Количественное содержание абиетиновой кислоты рассчитывали методом внутренней нормализации по площадям пиков. Относительная ошибка определения составляла $\pm 5\%$. Хроматограмма абиетиновой кислоты показала, что выделенная нами кислота является хроматографически чистой. Синтез эфиров абиетиновой кислоты с аминокспиртами проводили при температуре 210°C в течение 6 ч. Контроль над ходом реакции осуществлялся по изменению кислотного числа. После окончания синтеза были получены продукты с кислотными числами 15–27. Выделение из реакционных смесей эфиров проводили методом осаждения их из спиртового раствора щелочи. Для этого спиртовые растворы полученных веществ нейтрализовали гидроксидом натрия. Далее образовавшиеся растворы постепенно разбавляли водой. В результате эфиры осаждали в виде эмульсии, которая быстро коагулировала с образованием смолообразной массы. После трехкратного осаждения был выделен продукт с кислотным числом 1,5–2,0.

Таблица

Свойства абиетиновой кислоты и полученных на ее основе продуктов

	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{взм}, ^\circ C$	d_4^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
Абиетиновая кислота*	172–174	—	1,0507	– 115,6
Абиетиновая кислота	171–173	—	1,0510	– 101,3
Эфир на основе АК и моноэтаноламина	—	55–58	1,1938	– 92,7
Эфир на основе АК и диэтаноламина	—	51–54	1,0949	– 92,7
Эфир на основе АК и триэтаноламина	—	49–52	1,0550	– 92,7

* из литературных источников [5].

С абиетиновой кислоты и полученных продуктов были сняты ИК-спектры. При этом можно отметить, что спектры абиетиновой кислоты совпадают со спектрами, полученными ранее И.И. Бардышевым для этой кислоты [7]. На ИК-спектрах эфиров имеется интенсивный пик при 1724 см⁻¹, что соответствует валентным колебаниям С-О в сложно-эфирной группе. Кроме этого, ИК-спектры продуктов взаимодействия абиетиновой кислоты с моно- и диэтаноламином практически идентичны. Имеющиеся на них характерные полосы поглощения при 1635 см⁻¹ свидетельствуют о присутствии амидной группировки (рисунок).

Для подтверждения структуры полученной абиетиновой кислоты и аминоэтилового эфира абиетиновой кислоты записаны спектры ЯМР. Спектры исследуемых соединений записывались на спектрометре ядерного магнитного резонанса высокого разрешения BS 567A(100 МГц) ¹H и (20 МГц) ¹³C. Спектры ЯМР ¹H записывались в 5-миллиметровых ампулах, в качестве растворителя использовался хлороформ, а в каче-

стве внутреннего стандарта – ТМС. Спектры ЯМР ^{13}C записывались в 10-миллиметровых ампулах с развязкой от протонов. В качестве растворителя применялись хлороформ (CDCl_3) и внутренний стандарт ТМС. Для расчета спектров ЯМР использовали программы симуляции спектров LACON и SNMR, широко применяемые для расчетов спектров ЯМР органических соединений [8].

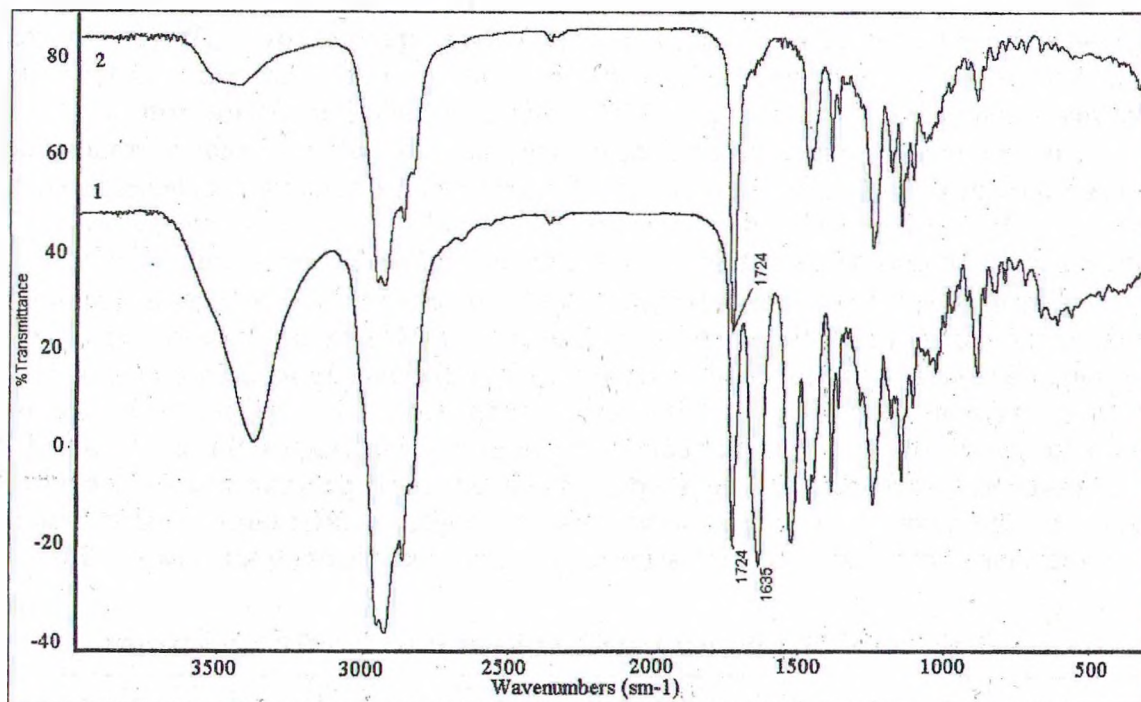


Рис. ИК-спектры аминокетимового эфира абиеиновоы кислоты (1) и эфира на основе абиеиновоы кислоты и триэтанолamina (2)

В спектре ЯМР ^1H абиеиновоы кислоты (1) присутствуют характерные сигналы метильных групп (δ , м. д. 0,8–1,25). Дуплет с химическим сдвигом ($\delta = 0,96$ м. д.) соответствует метильным водородам, связанньм с CH -группой. Характерные сигналы в области 5,35 и 5,75 м. д. соответствуют атомам водорода, входящим в состав CH -групп, примыкающим к двойньм связям абиеиновоы кислоты. Необходимые величины сигналов свидетельствуют о дезкранировании ядер водорода, находящихсь в плоскости двойньоы связи [9]. Также в спектре присутствует сигнал кислотной группы $\delta = 12$ и т. д. Расчетньй спектр ЯМР ^1H абиеиновоы кислоты хорошо коррелирует с экспериментально полученньм.

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

Спектр аминокетимового эфира абиеиновоы кислоты (2) содержит сигналы, присущие (1), однако отсутствует сигнал в области 12 м. д., что свидетельствует о присоединении этиламина по кислотной группе. Наличие в спектре мультиплетной структуры при 3,4 и 4,1 м. д. можно отнести к спин-спиновому взаимодействию между водородами $\text{CH}_2\text{--CH}_2$ фрагмента (2). Отсутствие в спектре сигнала NH_2 группы можно объяснить тем, что данный сигнал должен иметь химический сдвиг около 2,3–2,5 м. д. и маскируется в данной области сигналами водородов, входящих в другие группы.

Количественное содержание эфира и амида определяли по интегральной интенсивности отдельных сигналов данных соединений в спектре ЯМР ^1H . Так, сигнал метиленовых водородов моноэтаноламина, вошедшего в состав амида абиетиновой кислоты, наблюдался в диапазоне $\delta=3,0-3,5$ м. д. В этом же диапазоне наблюдается мультиплетный сигнал одной из метиленовых групп моноэтаноламина, вошедшего в состав эфира абиетиновой кислоты. Водороды другой метиленовой группы дают мультиплетный сигнал в области $\delta=4,0-4,2$ м. д. Следовательно, разность интегральных интенсивностей сигналов данных областей показывает соотношение эфира и амида в полученной смеси. Установлено, что содержание эфира и амида в выделенном продукте составляет 52 и 48 % соответственно.

Для выделенной абиетиновой кислоты и полученных на ее основе продуктов определены некоторые свойства, представленные в таблице.

Таким образом, нами была выделена абиетиновая кислота как основная смоляная кислота живичной канифоли, исследованы ее свойства, а также получены на ее основе продукты взаимодействия с аминспиртами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтез и исследование биологической активности производных смоляных кислот. 1. Некоторые N,N-бис-(2-хлорэтил)-аминопроизводные смоляных кислот / Л.Б. Радина, Г.Е. Гриль, Г.В. Каширо и др. // Химико-фармакологический журнал. – 1971. – № 10. – С. 21–24.

2. Журавлев П. И. Канифоль, скипидар и продукты их переработки. – М.: Лесная промышленность, 1988. – 80 с.

3. M. Mosiewski. Kleje papiernicze na bazie kalafonii talowej // Pzegląd Papierniczy. – 1984. – № 1. – Р. 29–33.

4. Пат. 5,201,944 (США), МКИ C09D 189/00. Size composition papermaking / T. Nakata, K. Aoki, S. Kakogawa, Y. Himeji, M. Kakogawa. – № 707,791; Заявл. 30.05.91; Опубл. 13.04.93. – 7 с.

5. Получение абиетиновой кислоты (реактива) / И.И. Бардышев, Э.П. Донцова, Е.П. Емельянова и др. // Гидролизная и лесохимическая промышленность. – 1967. – № 3. – С. 10–12.

6. Бардышев И.И., Булгаков А.Н., Ударов Б.Г. Газожидкостная хроматография метиловых эфиров смоляных кислот на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором / Вести Академии наук БССР. – 1970. – Т. 18. – № 6. – С. 102–104.

7. Инфракрасные спектры смоляных кислот / А.М. Прима, Н.И. Макаревич, И.И. Бардышев и др. // Журнал физической химии. – 1962. – № 3. – С. 620–624.

8. Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. – М.: Химия. – 1983. – 272 с.

9. Филей Ю., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. – М.: Мир. – Т.1. – 1968. – 630 с.