

С. А. Ламоткин, доцент; Т. В. Чернышева, науч. сотрудник;
А. И. Ламоткин, доцент; С. И. Шпак, ассистент

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МАЛЕИНИЗИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ

Modern directions of processing of common resin and reception on its basis of by-products are described. Spectral methods prove a structure of the synthesized chemical combinations on the basis of common resin.

Введение. В настоящее время многие зарубежные фирмы («Геркулес», «Дьюпон», «Хест», «Хенсель» и др.) получают более 500 видов производных канифоли и скипидара, которые широко используются в производстве душистых и биологически активных веществ, пластификаторов, адгезивов, стабилизаторов и др.

Одним из крупнейших потребителей канифоли является производство бумаги и картона. Для улучшения проклеивающих свойств канифоли ее подвергают различным видам модификации, что повышает сортность бумаги [1].

Крупный потребитель живичной канифоли – производство синтетического каучука, в основном бутадиев-стирольного [2]. В резинотехнической промышленности канифоль используется как добавка для придания эластичности и морозостойкости изделиям, в приготовлении резинового клея, линолеума и др.

Однако для ряда потребителей совершенно неприемлемыми являются такие свойства канифоли, как сравнительно низкая температура размягчения, высокое кислотное число, недостаточная влагоустойчивость, хрупкость, склонность к кристаллизации, способность легко окисляться кислородом воздуха и др. Поэтому канифоль у большинства потребителей используется в виде ее производных, таких как эфиры, амиды, резинаты (соли смоляных кислот канифоли) и др., которые могут применяться в качестве модифицирующих добавок.

Процессы вторичной переработки канифоли, позволяющие повысить химическую стойкость и придать ей ряд новых полезных свойств, называют модификацией канифоли. Модифицирование канифоли можно проводить в двух направлениях в соответствии со свойствами смоляных кислот, связанными с наличием в них как карбоксильных групп, так и двойных связей [3].

В Республике Беларусь потребителями модифицирующих добавок на основе канифоли являются шинная и резинотехническая отрасли промышленности, которые до сих пор практически полностью закупают их за рубежом. Возможность использования полифункциональных добавок связана с их химическим строением, агрегатным состоянием и влиянием на структуру эластомерных композиций. Пра-

вильный подбор и введение добавок в резиновую смесь может облегчать ее переработку (эффект пластификации), изменять клейкость, когезионную прочность, параметры вулканизации и многие другие характеристики.

Целью данной работы являлось получение и установление химического строения высокоэффективных полифункциональных модифицирующих добавок на основе малеинизированной канифоли.

Основная часть. Синтез соединений проводили в реакторе (трехгорлой или четырехгорлой колбе), снабженном механической мешалкой с гидрозатвором и контактным термометром, обратным холодильником и капельной воронкой.

В зависимости от вида сырьевых источников на лесохимических предприятиях получают живичную, талловую и экстракционную канифоли.

Сосновая живица представляет собой раствор твердых смоляных кислот $C_{19}H_{29}COOH$ в жидкой смеси терпенов $C_{10}H_{16}$. Существующие способы переработки живицы позволяют получить живичную канифоль в виде аморфной смеси смоляных кислот. Живичная канифоль имеет температуру размягчения $66-70^{\circ}C$, кислотное число $165-175$ мг КОН/г и цвет по шкале цветности X-G.

Для реакции было взято 100 г живичной канифоли, содержащей 0,22 моля (66,3 г) смоляных кислот типа абиетиновой, и 0,22 моля (21,6 г) малеинового ангидрида. Канифоль нагревали до температуры размягчения и при работающей мешалке порциями добавляли малеиновый ангидрид. Затем поднимали температуру до $190-200^{\circ}C$ и при этой температуре выдерживали в течение 1 ч. В результате реакции получили 95 г (выход 95%) малеинизированной канифоли.

Содержание непрореагировавшего малеинового ангидрида в малеинизированной канифоли определяли по методике [4].

Исходными соединениями для синтеза большинства амидов служат карбоновые кислоты и их производные (ангидриды, хлорангидриды, изоцианаты и др.) и амидирующие агенты (аммиак, амины).

Для получения амида МПК в качестве амидирующего агента был выбран водный раствор

аммиака, так как этот продукт относится к сравнительно недорогим и недефицитным видам сырья.

Для проведения аммонолиза использовали чистую малеопимаровую кислоту (КЧ = 420 мг КОН/г) и водный концентрированный раствор аммиака (25%).

Методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) контролировали процесс получения, выделения и очистки полученных соединений. Хроматографирование проводили на силикагеле марки КСК, элюент – ацетон и толуол в соотношении 1 : 1 с детектированием в парах йода.

ИК-спектры синтезированных соединений записывали на инфракрасном Фурье-спектрометре «Nexus» в таблетках с КВг.

Рентгенограммы исследуемых абиеатов были записаны на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3» с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения в интервале углов 2θ от 10 до 70° .

Запись спектров ЯМР проводилась на спектрометрах BS-587 А, BS-567 А (Чехия) и AVANCE-500 (Германия) с рабочими частотами для ядер ^1H – 80, 100 и 500 МГц соответственно и для ядер ^{13}C – 20, 25 и 125 МГц соответственно. Для количественного анализа образцов в зависимости от чувствительности спектрометра готовились растворы эфирных масел определенной концентрации в CDCl_3 (1–10%). Химические сдвиги сигналов протонов соединений определяли по сигналу хлороформа (CHCl_3 , $\delta = 7, 27$ м. д.), который присутствует в качестве примеси в дейтерированном растворителе. Этот же сигнал использовали для количественного анализа компонентов смеси. Запись спектров проводили с учетом релаксации протонов всех соединений.

При записи спектров ^{13}C в качестве реперного также использовали сигнал растворителя ($\delta = 77,7$ м. д.). Для количественного анализа спектры записывали с подавлением взаимодействия с протонами с использованием импульсных последовательностей, исключая проявление эффекта Оверхаузера, и с задержками между импульсами $>5t_1$, где t_1 – время спинрешеточной релаксации наиболее медленно релаксирующих ядер.

Малеопимаровую кислоту получали по известной реакции Дильса и Альдера взаимодействием канифоли с малеиновым ангидридом. Для смоляных кислот абиеинового типа (абиеиновая, левопимаровая, палюстровая, неоабиеиновая) характерна реакция диенового синтеза, при взаимодействии которых с малеиновым ангидридом образуется один и тот же аддукт – малеопимаровая кислота (МПК) [4].

Малеинизированная канифоль представляла собой прозрачную смолу янтарного цвета, быстро застывающую на воздухе, хорошо

растворимую в полярных органических растворителях.

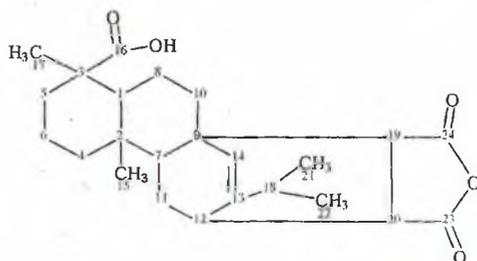
Полученный продукт имел следующие характеристики: температура плавления $145\text{--}148^\circ\text{C}$, температура размягчения $90,0\text{--}92,5^\circ\text{C}$, кислотное число $330\text{--}335$ мг КОН/г. В малеинизированной канифоли содержание свободного малеинового ангидрида составило $1,0\text{--}1,5\%$.

После трехкратной перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты получили чистый реактивный препарат с температурой плавления $210\text{--}212^\circ\text{C}$, кислотным числом 420 мг КОН/г, что и соответствует теоретически рассчитанному.

После перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты в маточном растворе остается та часть смоляных кислот, которые не вступают в реакцию с малеиновым ангидридом. Из маточного раствора их можно выделить и при необходимости использовать.

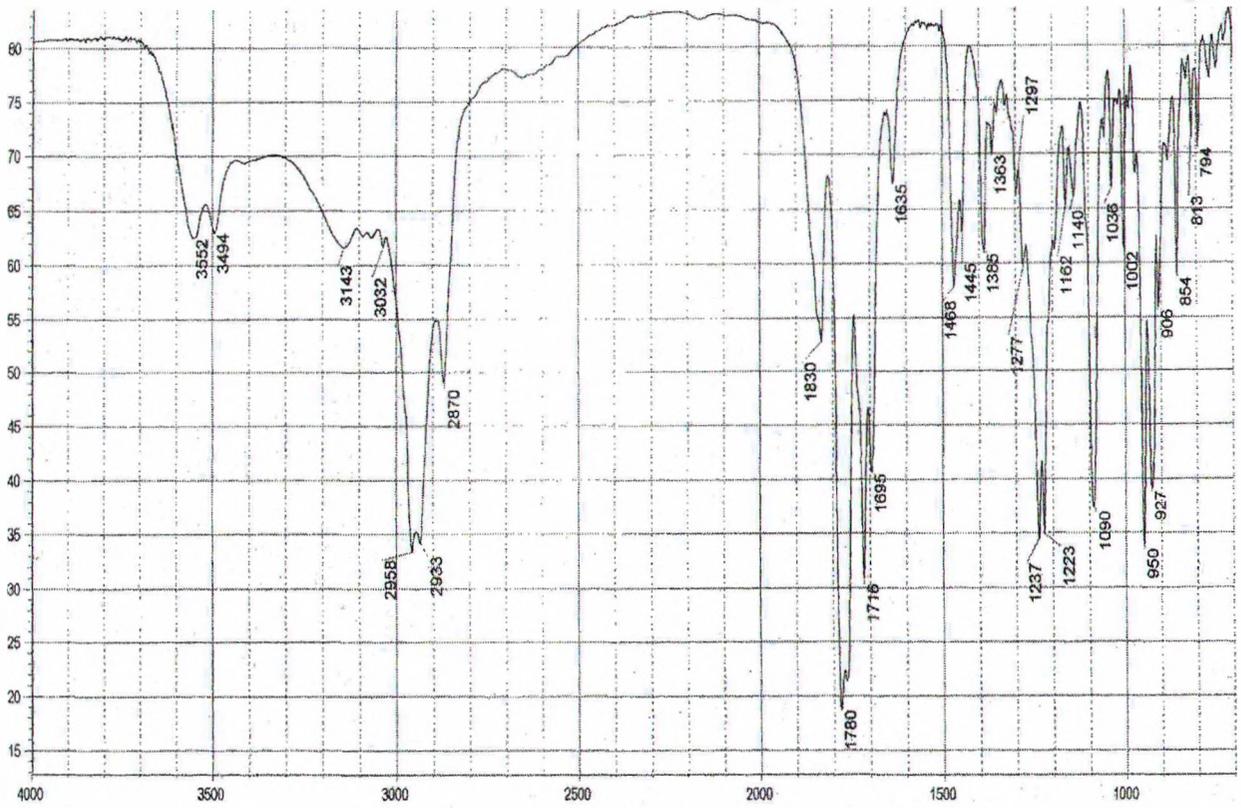
Чистая МПК представляет собой кристаллическое вещество белого цвета, хорошо растворимое во многих органических растворителях: спирте, бензоле, толуоле, ацетоне и др.

Таким образом было получено соединение следующей предполагаемой структуры:

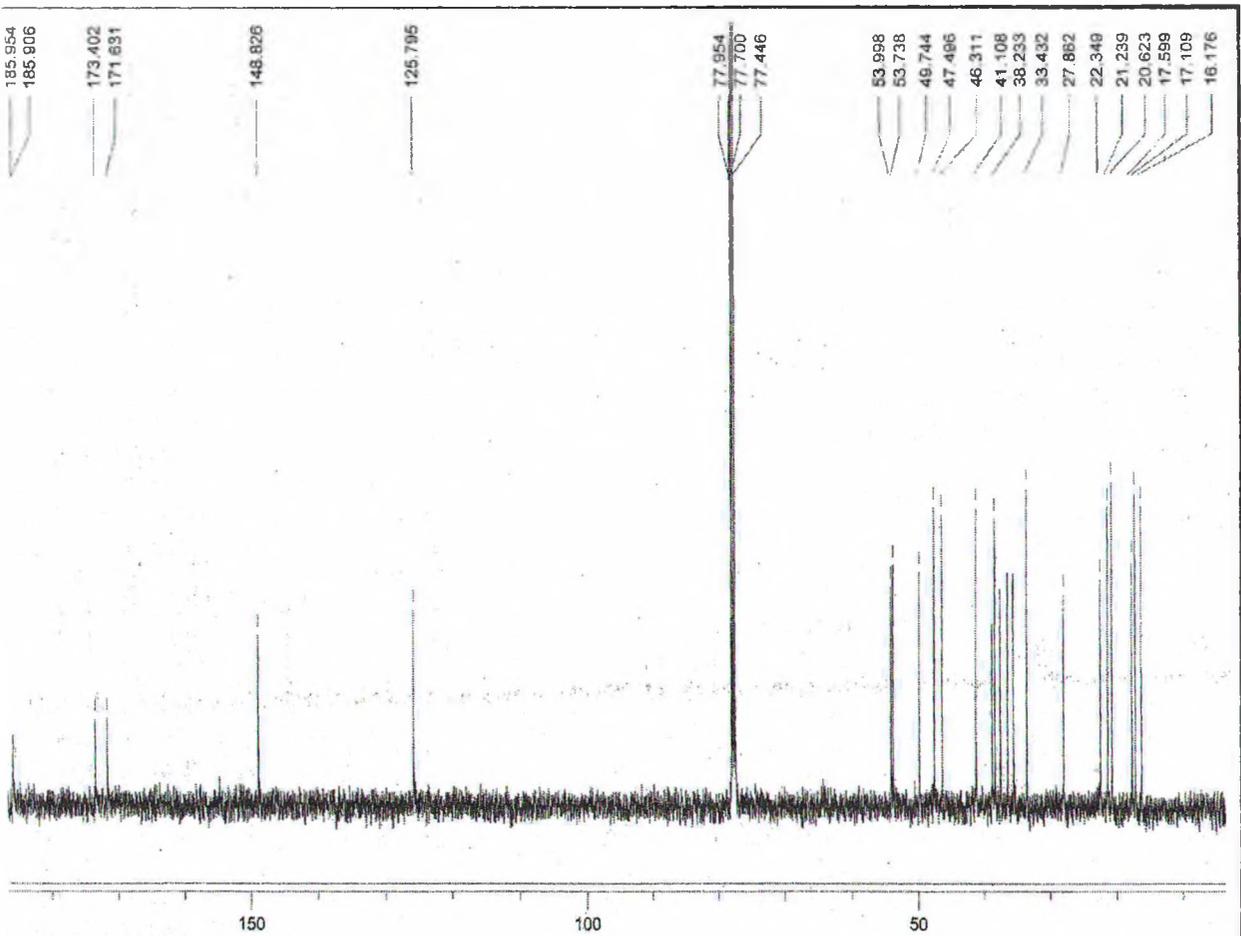


На рис. 1, а представлен ИК-спектр полученного соединения. Как видно, в спектре наблюдаются сигналы валентных и деформационных колебаний как фрагмента смоляной кислоты, так и связанного малеинового ангидрида. Наиболее интересно отметить расщепление сигнала в области 1780 см^{-1} на три отдельных сигнала, что соответствует колебаниям трех карбонильных групп малеопимаровой кислоты. В спектре ЯМР ^{13}C (рис. 1, б) наблюдаются четыре новых сигнала в области $25\text{--}50$ и $165\text{--}175$ м. д., относящихся к сигналам атомов $\text{C}_{19,20,23,24}$ соответственно. Кроме этого в области $125\text{--}150$ м. д., наблюдаются два сигнала атомов $\text{C}_{13,14}$, что указывает на образование одной двойной связи за счет раскрытия двух двойных связей при образовании малеопимаровой кислоты.

Если учитывать разную активность трех карбоксильных групп малеопимаровой кислоты, то в результате реакции аммонолиза может образовываться аммониевая соль моноамида МПК и моноамид малеопимаровой кислоты.

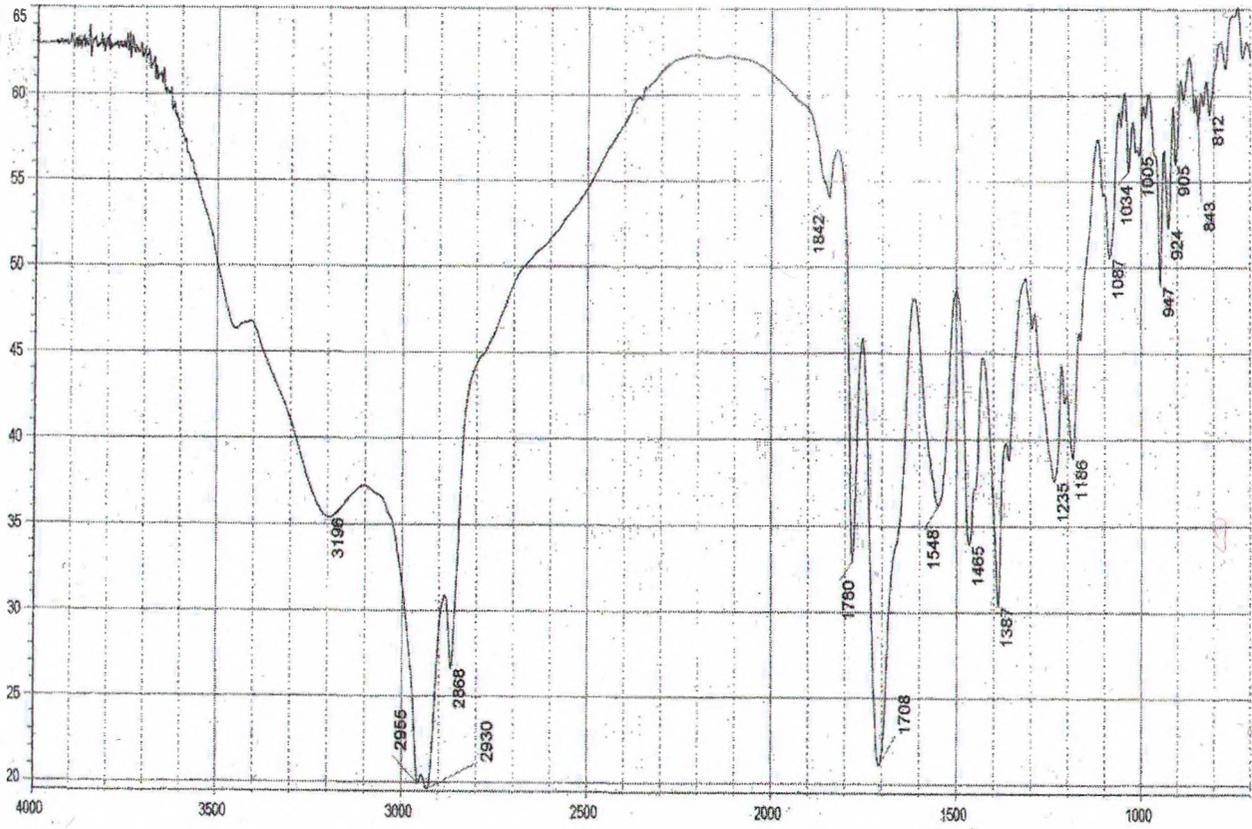


a

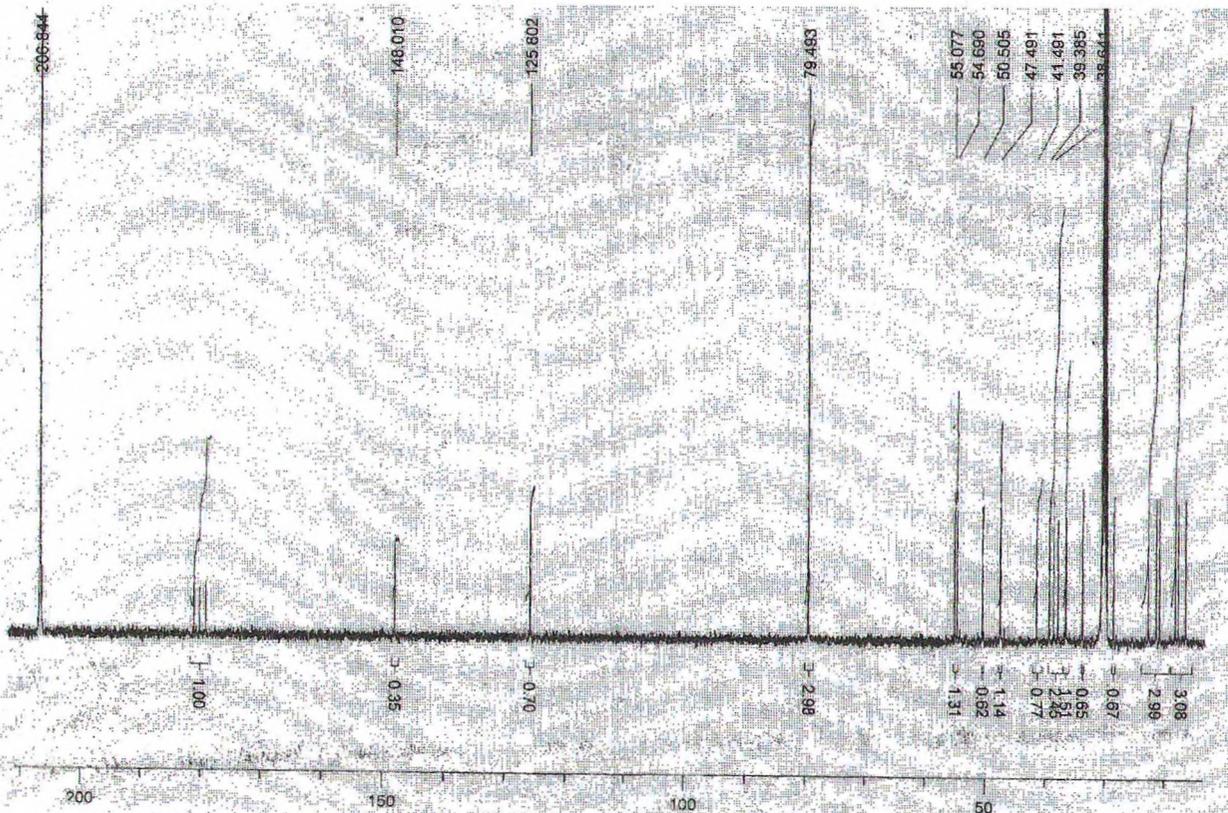


b

Рис. 1. Спектры ИК (а) и ЯМР ¹³С (б) малеопимаровой кислоты



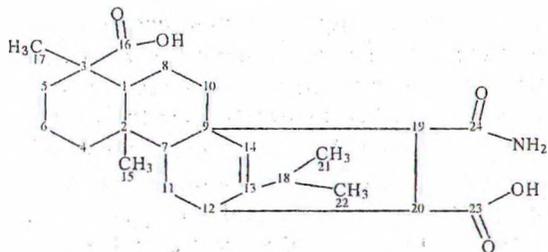
a



b

Рис. 2. Спектры ИК (а) и ЯМР ¹³С (б) амидоаммонийной соли малеопимаровой кислоты

Данные ТСХ показывают, что в конечной смеси присутствуют аммониевая соль моноамида МПК и моноамид малеопимаровой кислоты, имеющий следующую предполагаемую структуру:



В ИК-спектре данного соединения остается неизменным сигнал, соответствующий колебаниям карбонильной группы смоляной кислоты (1780 см^{-1}), при этом наблюдается широкий сигнал в области 1708 см^{-1} , который, на наш взгляд, отвечает за валентные колебания карбонильной группы, связанной с амидной группой, а также в этом сигнале маскируется сигнал валентных колебаний оставшейся карбонильной группы ангидрида. Сигнал в области 3196 см^{-1} соответствует колебаниям амидной группы, что подтверждает образование амида.

В спектре ЯМР ^1H наиболее интересно отметить значительное уширение сигнала в области 3,5–4 м. д., что соответствует сигналу водородов, связанных с атомом азота. В спектре ЯМР ^{13}C (рис. 2) наблюдаются сигналы трех карбоксильных групп (175–185 м. д.), что указывает на существенные различия этих групп.

Заключение. Таким образом, в результате работы были получены малеопимаровая кислота и амид малеопимаровой кислоты. С использованием спектральных методов было надежно доказано химическое строение полученных соединений.

Литература

1. Падерин, В. Я. Лесохимия и подсочка / В. Я. Падерин, Г. Н. Романина. — М.: ВНИИПИЭИлеспром, 1980. — С. 8–12.
2. Заводчиков, В. А. Свойства нитрилов и аминов канифоли / В. А. Заводчиков // Гидролизная, и лесохим. пром-сть. — 1972. — № 1. — С. 20–24.
3. Жильников, В. И. Модифицированная канифоль / В. И. Жильников, Г. Ф. Хлопотунов. — М.: Лесная пром-сть, 1968. — 128 с.
4. Смирнова, Е. Б. К вопросу получения малеопимаровой кислоты / Е. Б. Смирнова, В. Я. Падерин // Синтетические продукты из канифоли и скипидара. — Минск: Наука и техника, 1964. — С. 77–81.