

Т. В. Чернышева, науч. сотрудник; А. И. Ламоткин, доцент; Р. Я. Мельникова, ст. науч. сотрудник

### ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ АБИЕТАТОВ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

The properties and chemical structure of some metals salts of abietic acid were studied using X-ray, complex thermal analysis, Fourier transform infrared spectroscopy and other methods of investigation. These salts may be used as modifiers of some polymer composition materials.

В Республике Беларусь имеются крупные предприятия по производству широкого ассортимента полимерных композиционных материалов. Качество этих материалов во многом зависит не только от исходного сырья, но также от применяемых в их композициях модифицирующих добавок, таких как пластификаторы, адгезивы, сиккативы, стабилизаторы и т. д.

Из литературы известно, что в качестве таких модифицирующих веществ используются резинаты канифоли и соли металлов переменной валентности на основе дикарбоновых кислот терпеномалеиновой смолы [1].

На кафедре химической переработки древесины отработаны два способа получения резинатов канифоли: способ сплавления и способ осаждения. Получены образцы резинатов канифоли и солей терпеномалеиновой смолы по этим методикам. Резинаты металлов являются малоизученными соединениями. Научных сведений, касающихся их химического строения и свойств, крайне мало, поэтому целью данной работы является изучение химического строения и исследование свойств резинатов канифоли.

В качестве модели была выбрана абиетиновая кислота и ее соли – абиетаты, так как абиетиновая кислота является основной частью канифоли. Очищенную абиетиновую кислоту получали следующим образом. К насыщенному спиртовому раствору канифоли прибавляли ледяную уксусную кислоту в количестве 5–6% от массы канифоли. Раствор нагревали в присутствии 0,1% гидрохинона в течение 1,5–2 ч при температуре 80°C и оставляли на ночь. Выпавшие кристаллы промывали на фильтре петролевым эфиром и сушили. Полученную абиетиновую кислоту несколько раз перекристаллизовывали из спиртового раствора.

Абиетаты металлов получали методом осаждения из абиетата натрия и растворимых солей соответствующих металлов в спиртовом растворе с последующей перекристаллизацией [2]. Были синтезированы следующие абиетаты: кальция, цинка, марганца, кобальта, никеля, хрома. Методом электронной сканирующей микроскопии с микроанализом определяли содержание металла и углерода в полученных абиетатах. Данные представлены в табл. 1.

Исследования свойств и химического строения проводились с помощью методов ИК-Фурье спектроскопии, комплексного термического анализа,

электронной сканирующей микроскопии, рентгенофазового анализа.

Были записаны ИК-спектры абиетиновой кислоты и всех полученных абиетатов.

На рисунке представлены ИК-спектры абиетиновой кислоты, абиетатов кобальта и натрия. В ИК-спектре абиетиновой кислоты наблюдаются следующие полосы поглощения, относящиеся к колебаниям различных фрагментов структур абиетиновой кислоты (отнесение полос выполнено согласно [3–7]):

1) 2934 и 2868  $\text{см}^{-1}$ : валентные антисимметричные и симметричные колебания С–Н связи в метиленовых группах фенантренового скелета;

2) 2963 и 2883  $\text{см}^{-1}$ : валентные антисимметричные и симметричные колебания С–Н связи в метильных группах фенантренового скелета;

3) 1690  $\text{см}^{-1}$ : валентные колебания С=О связи для димеров кислот (1710  $\text{см}^{-1}$ ), смещение на 20  $\text{см}^{-1}$  в низкочастотную область объясняется влиянием конденсированной трициклической системы на полосу карбонильного поглощения;

4) 2700–2550  $\text{см}^{-1}$ : группа слабых, но характеристических полос для димеров карбоновых кислот, обусловленных валентными колебаниями О–Н связи для димеров;

5) 1283  $\text{см}^{-1}$ : валентные колебания С–О связи в карбоксильной группе;

6) 1387 и 1362  $\text{см}^{-1}$  (плечо): расщепление полосы 1387  $\text{см}^{-1}$  служит признаком гем-диметильной группы;

7) 1463  $\text{см}^{-1}$ : плоские (ножничные) деформационные колебания атомов водорода в метильных и метиленовых группах фенантренового скелета;

8) 1193 и 1155  $\text{см}^{-1}$ : скелетные колебания гем-диметильных групп.

ИК-спектры солей отличаются от ИК-спектров кислот тем, что в области карбонильного поглощения вместо одной, как у кислот, появляются две интенсивные полосы поглощения: 1610–1550  $\text{см}^{-1}$  и 1400  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие антисимметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксилат-иона, что свидетельствует о диссоциации кислоты и образовании соли.

Прослеживается влияние электроотрицательности металла на положение полосы антисимметричных колебаний карбоксилат-иона, при этом частота ее возрастает с увеличением электроотрицательности, что согласуется с литературными данными по ИК-спектроскопии солей карбоновых кислот [4].

Содержание металла и углерода в абиетатах

Название абиетата Me	Брутто-формула	Вычислено, %		Найдено, %	
		Me	C	Me	C
Na	$C_{20}H_{29}O_2Na$	7,10	74,07	6,97	75,22
Ca	$C_{40}H_{58}O_4Ca$	6,23	74,76	7,83	73,87
Zn	$C_{40}H_{58}O_4Zn$	9,74	71,96	9,18	70,44
Ni	$C_{40}H_{58}O_4Ni$	8,92	72,61	8,18	71,72
Mn	$C_{40}H_{58}O_4Mn$	8,37	73,05	7,79	71,96
Cr	$C_{60}H_{87}O_6Cr$	5,44	75,39	4,89	74,65

В ИК-спектрах абиетиновой кислоты и всех абиетатов присутствует интенсивная полоса поглощения в области  $3500-3200\text{ см}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям OH-группы, присущим воде. Интенсивность ее несколько отличается для различных солей. Интенсивность полосы гидроксильной группы, связанной межмолекулярной водородной связью, зависит от концентрации раствора, этим самым можно дать сравнительную оценку присутствия воды в солях.

Содержание воды в солях, определенное методом термогравиметрии на примере абиетатов цинка и хрома, составляет для соли цинка 2,5%, для соли хрома 4,5%. Вода в основном удаляется в интервале температур  $50-100^\circ\text{C}$  без выраженного эндозффекта. Эти данные и данные ИК-спектроскопии свидетельствуют в пользу того, что вода является адсорбированной, а не кристаллизационной. Нагревание абиетатов до температуры  $220^\circ\text{C}$  не приводит к процессам декарбоксилирования и нарушению кристаллической структуры, о чем свидетель-

ствуют результаты исследования рентгеноструктурного анализа и ИКС, сделанные после термогравиметрии.

Небольшой интенсивности эндозффект, соответствующий температурам  $180-270^\circ\text{C}$ , может быть связан с окислением метильных групп и сопровождается небольшой потерей массы до 4%. После  $300^\circ\text{C}$  начинается процесс термоокислительной деструкции, включающий процессы декарбоксилирования и другие реакции разложения. При нагревании до  $500^\circ\text{C}$  абиегат цинка теряет в массе 43%, абиегат хрома – 55%.

Дифрактограммы абиетатов были получены на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3» с использованием  $\text{Cu K}\alpha$ -излучения в интервале углов  $2\theta$  от 10 до 70 град. Исходя из полученных рентгенографических данных, можно сделать вывод, что абиетаты натрия, кальция, цинка имеют выраженную кристаллическую структуру, абиетаты кобальта, марганца, никеля – слабокристаллические, соль хрома – аморфна.

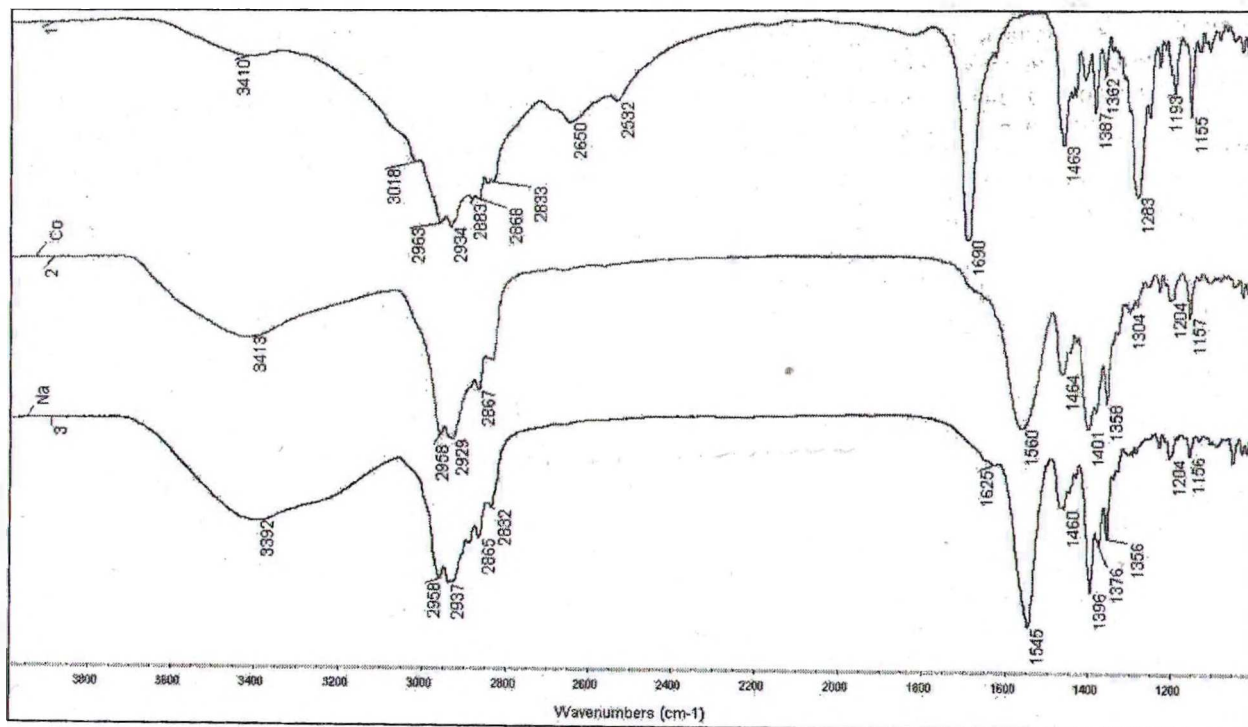


Рисунок. ИК-спектры: 1 – абиетиновая кислота; 2 – абиегат кобальта; 3 – абиегат натрия

Размер и форму кристаллов определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL SM 5610 LV. Результаты электронно-микроскопического анализа показали, что абиеатат кальция состоит преимущественно из кристаллов прямоугольной формы размером 10–20 мкм, абиеатат цинка образует игольчатые кристаллы размером 40–60 мкм и наиболее крупные по своим размерам (250–275) мкм кристаллы ромбической формы у абиеатата натрия.

Была изучена растворимость абиеататов в некоторых органических растворителях. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Растворимость абиеататов  
в различных растворителях**

Растворитель	Абиеатат						
	Na	Ca	Zn	Co	Ni	Mn	Cr
Этиловый спирт	Р	Р	С	С	С	С	С
Бензол	Н	Р	Р	Н	Р	Р	Р
Гексан	Н	Р	Р	С	С	Р	С
Ацетон	Н	С	Р	Н	С	Р	Р
Диоксан	Р	С	С	Р	Р	Р	Р
Диметилформамид	Р	С	С	Р	Р	Р	Р
Хлороформ	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Нефрас	Н	Р	Р	С	С	С	С
Сольвент	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Вода	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н

На основании результатов проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Абиетиновая кислота преимущественно состоит из димеров за счет водородной связи между карбонильной и гидроксильной группами двух соседних молекул.

2. По своему химическому составу и строению соли абиетиновой кислоты полно-

стью соответствуют предполагаемой формуле  $(C_{19}H_{29}COO)_nMe$ , где  $n$  – валентность металла.

3. Данные ДТА и ИКС свидетельствуют в пользу того, что соли способны с поверхности адсорбировать влагу.

4. Соли абиетиновой кислоты тугоплавки и термически устойчивы. При нагревании до 200°C декарбоксилирования и нарушения кристаллической структуры не происходит.

5. Абиетаты натрия, кальция, цинка имеют выраженную кристаллическую структуру, абиетаты кобальта, марганца, никеля – слабокристаллические, соль хрома – аморфна.

6. Соли абиетиновой кислоты частично или полностью растворимы во многих органических растворителях.

**Литература**

1. Данилко Ю. П., Микстайс У. С. Новое направление перспективных сиккативов // Лакокрасочная промышленность. – 1981. – № 6. – С. 40–41.
2. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Когнова З. А. Химия и технология пленкообразующих веществ. – М.: Химия, 1981. – С. 397–400.
3. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – С. 23–26, 53, 54.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Изд-во ин. лит., 1963. – С. 231–253.
5. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. – М.: Изд-во ин. лит., 1961. – 56 с.
6. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. – М.: Мир, 1982. – С. 300–318.
7. Казицина Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР спектроскопии в органической химии. – М.: Высш. школа, 1971. – С. 54–65.