

УДК 630*866.6.002.33: 543.544.45

А.И. Дамоткин, доцент;
А.Н. Проневич, и. сотр.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА МОНОАДДУКТА ТЕРПЕНОМАЛЕИНОВЫХ
СМОЛ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

The method of the analysis the monoadduct terpene-maleic
resins composition was devised

Терпеномалеиновые смолы получают путем конденсации терпеновых углеводов скипидара с малеиновым ангидридом [1-2]. Они представляют собой сложную смесь ди- и поликарбонновых кислот, а также ангидридов этих кислот. Подтверждением этого является то, что мольное соотношение непрореагировавшего малеинового ангидрида и оставшихся углеводов (1:5-6) не соответствует исходному соотношению (1:1). Это свидетельствует о том, что в терпеномалеиновых смолах мольное содержание малеинового ангидрида превышает мольное содержание терпеновых углеводов, то есть терпеномалеиновые смолы состоят из моно- и диаддукта. Нами была предпринята попытка более подробно изучить данный вопрос. Разделение терпеномалеиновых смол на моно- и диаддукт мы проводили согласно методике, описанной в работе [3]. Данные о соотношении этих продуктов приведены в табл. I.

Табл. I. Результаты разделения терпеномалеиновых смол

Вид терпеномалеиновой смолы	Температура размягчения, °C	Моноаддукт, % по массе	Диаддукт, % по массе
Терпеномалеиновая смола из живичного скипидара без пинена	55	60	40
Терпеномалеиновая смола из живичного скипидара	66	39	61
Терпеномалеиновая смола из экстракционного скипидара	67	40	60

Моноаддукт терпеномалеиновых смол представлял собой вязкую жидкость бледно-желтого цвета, диаддукт - твердое хрупкое вещество темно-желтого цвета. Из табл. I видно, что количество моноаддукта в терпеномалеиновых смолах колеблется в пределах 39-60% по массе.

Нами были определены физико-химические показатели моно- и диаддукта терпеномалеиновых смол. Результаты анализов представлены в табл.2.

Табл.2. Физико-химические характеристики моно- и диаддукта терпеномалеиновых смол

Показатели	Моноаддукт	Диаддукт
Молекулярная масса	235	454
Плотность, г/см ³	1,1388	1,2315
Показатель преломления	1,5085	
Кислотное число, мг КОН/г	360	385
Температура размягчения, °С		87

Для установления состава моноаддукта терпеномалеиновых смол использовали метод газожидкостной хроматографии. Для этого нами были синтезированы терпеномалеиновые аддукты индивидуальных терпеновых углеводородов α -терпинена, α -фелландрена, 3,8(9)-п-ментадиена и 2,4-п-ментадиена. Оценку чистоты синтезированных аддуктов проводили методом ПМР-, ИК- и масс-спектроскопии, а также методом газожидкостной хроматографии. Газожидкостной хроматографии подвергали диметилловые эфиры терпеномалеиновых аддуктов индивидуальных терпеновых углеводородов. При получении диметилловых эфиров терпеномалеиновых аддуктов индивидуальных терпеновых углеводородов моноаддукта терпеномалеиновых смол в качестве метилирующего агента использовали диазометан. Реакцию метилирования проводили в смешанном растворителе эфир-метанол (9:1). Достоинства метода, основанного на использовании диазометана, заключаются в мягкости условий, при которых протекает реакция (это позволяет избежать побочных процессов изомеризации), количественном выходе получаемых эфиров, возможности работы с малыми количествами веществ.

Газохроматографический анализ эфиров проводили на хроматографе ЛХМ-72 с пламенно-ионизационным детектором. В качестве неподвижной жидкой фазы использовали полиэтиленгликольадипат в количестве 15% от массы твердого инертного носителя хромосорба W (60-80 меш). Длина колонок 1,5 м с внутренним диаметром 4 мм. Температура термостата колонок 195°C, температура испарителя 215°C. Газ-носитель азот,

расход газа-носителя, водорода, воздуха 30, 30, 300 см³/мин соответственно. Количественный анализ диметилowych эфиров моноаддукта терпеномалеиновых смол проводили методом внутренней нормализации по площадям пиков. Относительная ошибка определения составляет 5%.

На рис. представлена хроматограмма диметилowych эфиров моноаддукта терпеномалеиновой смолы, полученной из живичного скипидара без пинена.

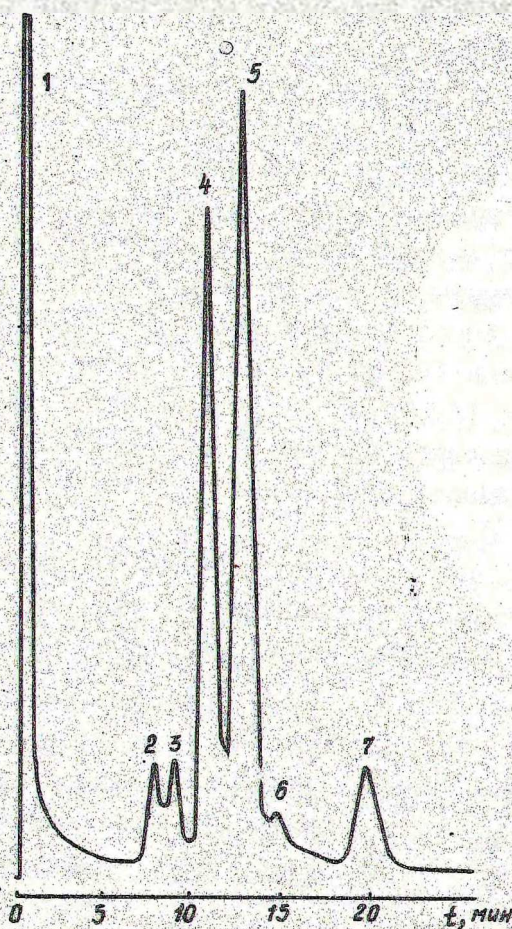


Рис. Хроматограмма метилированного моноаддукта терпеномалеиновой смолы.

1 - растворитель; 2, 6 - неидентифицированные соединения; 3 - диметилowy эфир терпеномалеинового аддукта 2,4-п-ментадиена; 4 - диметилowy эфир терпеномалеинового аддукта Δ -фелландрена; 5 - диметилowy эфир терпеномалеинового аддукта Δ -терпинена; 7 - диметилowy эфир терпеномалеинового аддукта 3,8(9)-п-ментадиена.

Результаты газохроматографического метода анализа показывают, что основными компонентами моноаддукта терпеномалеиновой смолы, полученной на основе живичного скипидара без пинена, являются терпеномалеиновые аддукты α -терпинена (44,6% по массе) и α -фелландрена (33,7% по массе). Одновременно моноаддукт терпеномалеиновой смолы содержит также незначительные количества терпеномалеинового аддукта 2,4-ментадиена (4,4% по массе), терпеномалеинового аддукта 3,8(9)-п-ментадиена (8,1% по массе) и терпеномалеиновых аддуктов неустановленного строения (9,2% по массе). Следует также отметить, что содержание терпеномалеинового аддукта α -терпинена в моноаддукте терпеномалеиновой смолы, полученной на основе живичного скипидара без пинена, преобладает над терпеномалеиновым аддуктом α -фелландрена.

Газохроматографический анализ моноаддукта терпеномалеиновой смолы, полученной на основе экстракционного скипидара, показал, что он содержит в основном терпеномалеиновый аддукт α -фелландрена (43,8% по массе), терпеномалеиновый аддукт α -терпинена (42,7% по массе), незначительное количество терпеномалеинового аддукта 3,8(9)-п-ментадиена (7% по массе) и терпеномалеиновый аддукт неустановленного строения (6,5% по массе).

Предлагаемый газохроматографический метод анализа может быть использован для определения состава моноаддукта терпеномалеиновых смол, полученных на основе различных скипидаров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ламоткин А.И., Проневич А.Н. Получение терпеномалеиновых смол из скипидаров и некоторых индивидуальных терпенов // Гидролизная и лесохимическая промышленность. - 1989. - № 6. - С.22-23.
2. Опытная промышленная выработка терпеномалеиновой смолы / А.И.Ламоткин, А.Н.Проневич, Г.С.Турук и др. // Гидролизная и лесохимическая промышленность. - 1990. - № 1. - С.27-28.
3. Ламоткин А.И., Бутько Т.А., Турук Г.С. Выбор оптимальных условий разделения терпеномалеиновых смол на моно- и диаддукты // Гидролизная и лесохимическая промышленность. - 1992. - № 6. - С.17-18.