

УДК 542.951.1:547.462.3

Н. В. ЧЕРНАЯ, В. Л. ФЛЕЙШЕР

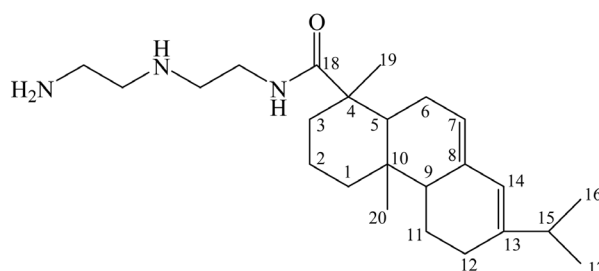
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АМИДОВ НА ОСНОВЕ АБИЕТИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ДИЭТИЛЕНТРИАМИНА

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 11.06.2013)

Для гидрофобизации и упрочнения массовых и специальных видов бумаги и картона широко применяют вспомогательные химические вещества. Это позволяет придать готовой продукции комплекс физико-механических показателей качества (впитываемость при одностороннем смачивании, степень проклейки по штриховому методу, разрушающее усилие в сухом состоянии, разрывная длина и т. д.). Однако применение нескольких функциональных веществ диктует необходимость обоснованного введения их в основной технологический поток с учетом протекающих разнообразных физико-механических и физико-химических процессов.

Одним из основных критериев, предъявляемых к применяемым вспомогательным веществам, является их неограниченная смешиваемость с водой. Поэтому применение вспомогательного химического вещества, способного проявлять одновременно проклеивающие и упрочняющие действия на структуру бумаги и картона, позволит, на наш взгляд, значительно упростить технологический режим целенаправленного обеспечения требуемого комплекса физико-механических показателей. К таким принципиально новым веществам относится монозамещенный аминомид, впервые полученный нами на основе абиетиновой кислоты и диэтилентриамина (ДЭТА) следующего строения:



При этом абиетиновая кислота должна, по нашему мнению, оказывать проклеивающее действие на бумажную массу, а присутствующие в алкильном радикале аминогруппы – упрочняющее.

Цель работы – разработка условий синтеза продукта на основе абиетиновой кислоты и ДЭТА и определение его физико-химических свойств.

После введения условного обозначения абиетиновой кислоты как R-COOH взаимодействие абиетиновой кислоты с ДЭТА, протекающей с образованием целевого (A) и побочных (B, C, D) продуктов, можно представить следующей схемой:

матографии на колонке размером 18×3 см, заполненной силикагелем марки КСК с зернением 100–40 меш. Соотношение твердой фазы и разделяемого вещества составляло 100:1. В качестве элюента применяли смесь растворителей ацетон:гексан в соотношении 4:1. Дополнительный контроль по разделению аминоксидов абиединовой кислоты *A*, *B*, *C*, *D* осуществляли методом тонкослойной хроматографии в тонком слое силикагеля на пластинах «Силуфол». Соотношение аминоксидов абиединовой кислоты *A*, *B*, *C*, *D* составило 87, 8, 4 и 1 % соответственно. Структуру выделенного монозамещенного аминоксида абиединовой кислоты *A* в виде бесцветных кристаллов исследовали с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Присутствие в синтезированном продукте карбонильных и аминоксидных групп подтверждали методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре «FT-IR NEXUS» с Фурье-преобразованием в области частот 500–4000 см⁻¹. Исследуемый образец анализировали в виде твердых таблеток-запрессовок в бромиде калия. Присутствующие в ИК-спектре полосы поглощения при длинах волн 1633, 1523 см⁻¹ соответствуют колебаниям группы С=О во вторичном амиде, а широкая полоса при 3368 см⁻¹ свидетельствовала о наличии вторичной аминоксидной группы в ДЭТА.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на спектрометре AVANCE-500 фирмы Bruker-Biospin (рабочая частота 500,13 и 125,77 МГц для ядер ¹H и ¹³C соответственно). Концентрация раствора составляла 2–5 % в дейтерохлороформе. Химические сдвиги определяли относительно внутреннего стандарта – ТМС. Присутствующие в спектре характеристические пики протонов при двойных связях в виде синглетов при 5,3 и 5,7 м. д. соответствуют протонам при С-7 и С-14. Сигнал в виде синглета при 0,8 м. д. характерен для метильной группы при С-19. Дублет двух метильных групп в изопропильном фрагменте наблюдается при 1 м. д. Остальные сигналы в спектре соответствуют протонам предложенной структуры соединения.

Термостабильность монозамещенного аминоксида абиединовой кислоты *A* и тепловые эффекты разложения определяли методом термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе TGA/DSC1 METTLER TOLEDO (Швейцария) в интервале температур 20–500 °С. Приведенные на рис. 2 кривые ДТА и ТГА свидетельствуют о наличии двух тепловых эффектов с максимумами при температуре 306 и 383 °С и потерей массы 28,2 и 85,3 % соответственно. По нашему мнению, тепловой эффект при 306 °С обусловлен разрушением амидной группы с выделением низкомолекулярных веществ, а тепловой эффект при 383 °С –

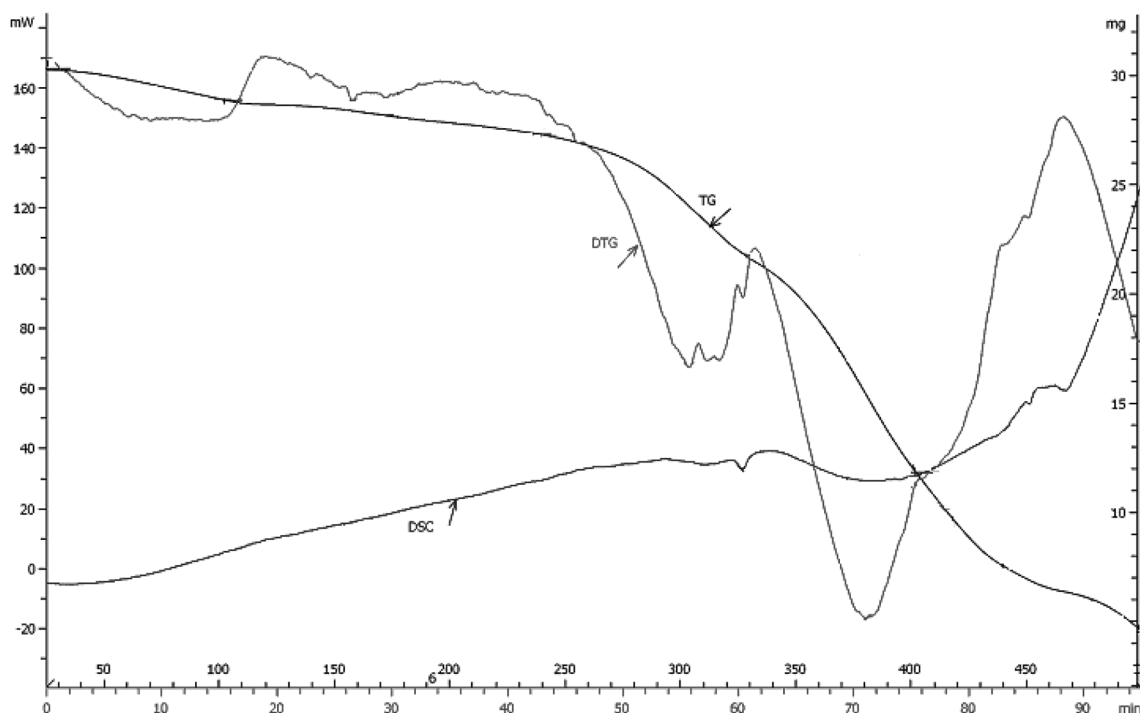


Рис. 2. Динамика термоокислительной деструкции монозамещенного аминоксида абиединовой кислоты

окислительной деструкцией сопряженной системы двойных связей абиетиновой кислоты с последующим разрушением фенантреновой структуры молекулы. Поэтому можно считать, что исследуемый образец является термически стабильным веществом до температуры 300 °С.

Проведенные предварительные испытания показали, что содержание аминоконида абиетиновой кислоты в бумажной массе в количестве 0,2% от а. с. в. позволяет повысить гидрофобность бумаги и картона на 5–10% и их прочность на 8–12%.

Таким образом, химическое взаимодействие абиетиновой кислоты с ДЭТА при мольном соотношении 1,0:1,2 и температурах 190 и 210 °С позволяет получить продукт с кислотным числом 55 и 18 мг КОН/г, температурой размягчения 24–26 °С и 29–31 °С соответственно, обладающий неограниченной смешиваемостью с водой и термической устойчивостью до температуры 300 °С. Этот продукт может использоваться в качестве функционального вещества, способного придать бумаге и картону определенную степень гидрофобности и улучшить прочностные показатели.

Литература

1. Бардышев И. И. // Гидролизная и лесохим. пром-сть. 1967. № 3. С. 10–12.
2. Вершук В. И. Методы анализа сырья и продуктов канифольно-скипидарного производства. М.: Гослесбумиздат, 1960.

N. V. CHERNAYA, V. L. FLEISHER

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF AMIDES PREPARED FROM ABIETIC ACID AND DIETHYLENETRIAMINE

Summary

Chemical interaction of abietic acid with diethylenetriamine at molar ratio of 1,0 : 1,2 and temperatures of 190 and 210 °C allows to obtain a product with acid number of 55 and 18 mg KOH/g, temperature of softening of 24–26 °C and 29–31 °C respectively, mixing unlimitedly with water and thermally stable up to 300 °C. This product can be used as a functional substance, capable of giving some water repellency to paper and cardboard and improving its strength.