

В.Л. Флейшер, аспирант; А.И. Ламоткин, доцент; Г.Г. Эмелло, доцент

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАНИФОЛИ С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

The dissolubility of products of interplay tall and gum rosin with monocolamine in mixtures of resolvents is learnt: acetone – water, ethanol – water, dioxane – water, DMFA – water, pyridine – water. The opportunity of substitution of organic solvents on cheaper and ecologically secure water is defined. In ternary molecular solutions containing 1 mas. % is model, the maximal water content has compounded 14–37 mas. %.

Древесина является одним из самых распространенных материалов, применяемых человеком. Однако, будучи органическим материалом природного происхождения, она подвержена воздействию внешних факторов, таких, как загрязненная человеком атмосфера, влага, насекомые и особенно древесные грибы, на долю которых приходится 90% всех биоповреждений древесины.

Вследствие актуальности проблемы по защите древесины в последнее время появилось много сообщений о новых пропиточных растворах на основе как минеральных солей, так и различных органических веществ, среди которых перспективными являются вторичные продукты на основе канифоли. Канифоль представляет собой смесь смоляных кислот, которые по своему химическому строению близки к природным алкалоидам и стероидам, являющимся биологически активными веществами. Введение новых функциональных групп и активных заместителей без изменения фенантренового скелета смоляных кислот позволит получить биологически активные вещества, обладающие антисептическим действием [1–5].

Ранее были синтезированы азотсодержащие производные смоляных кислот: N-замещенные сульфамиды дегидроабиетиновой кислоты, N-замещенные амиды дегидроабиетиновой и 12-бромдегидроабиетиновой кислоты [1]. Испытания на физиологическую активность показали, что N-замещенные сульфамиды, N-замещенные амиды и 12-бромдегидроабиетиновой кислоты обладают антимикробной активностью.

Известен синтез производных дегидроабиетиламина и его интермедиатов [2]. Проведена работа по исследованию их бактерицидной и фунгицидной активности.

На основе дитерпеновых спиртов и кислот синтезированы и исследованы тиоцианаты [3]. Установлено, что тиоцианоэтиловый эфир пимаровой кислоты подавляет рост мицелия грибов *Fusar. monilif* и *Phiz. sol*. Такой же эффект обнаруживает тиоцианоацетат пимарола в отношении гриба *Phiz. sol*.

Новые производные абиетамида синтезированы Фуджито и Йоно [4]. Были получены аналоги N-фенилдегидроабиетиламида, проанализировано влияние заместителей на их биологическую активность. Установлено, что превращение карбоксамидной группы в другие группы в большей или меньшей степени уменьшает активность. Это доказывает то, что карбоксамидная группа играет важную роль в проявлении биологической активности.

Установлено [5], что азотсодержащие заместители некоторых циклических гетероциклов, такие, как N,N-диметиламино-, N,N-диэтиламино-, этиламино-, препятствуют поражению древесины насекомыми.

В настоящее время на кафедре химической переработки древесины Белорусского государственного технологического университета синтезированы азотсодержащие производные канифоли, в частности продукты взаимодействия канифоли с аминоспиртами. Учитывая вышесказанное, можно предположить, что данные продукты обладают антисептическим действием. При использовании биологически активных добавок для обработки

древесины необходимо обеспечить истинную растворимость биологически активного вещества в растворителе или в смеси растворителей, на основе которых готовится раствор. Целью данной работы являлось изучение растворимости полученных продуктов в органических растворителях различной природы и в смесях органический растворитель – вода.

Для исследования было получено четыре образца – продукта взаимодействия талловой и живичной канифоли с моноэтаноламином, которые отличались условиями синтеза и, следовательно, физико-химическими свойствами, представленными в табл. 1. Исходные вещества имели следующие характеристики: талловая канифоль (ГОСТ 14201-83) – кислотное число 165–166 мг КОН/г, температура размягчения 60–63°C, массовая доля неомыляемых веществ 4%. Живичная канифоль (ГОСТ 19113-84) – кислотное число 170–171 мг КОН/г, температура размягчения 70–73°C, массовая доля неомыляемых веществ 3%, моноэтаноламин I сорта (ТУ 6-09-2447-91,  $n_D^{20}=1,4539-1,4544$ ,  $t_{кип}=170-171^\circ\text{C}$ ). Синтезы всех образцов осуществляли при молярном соотношении канифоли и моноэтаноламина 1:1,25. Готовые продукты реакции подсушивались при температуре 130°C и остаточном давлении 10–15 мм рт. ст.

Таблица 1

Условия синтеза образцов и их физико-химические характеристики

Номер образца	Вид канифоли	Время синтеза, ч	Температура синтеза, °C	Температура размягчения, °C	Кислотное число, мг КОН/г
1	талловая	18	170	41–43	41
2	талловая	14	190	54–56	13
3	живичная	14	190	52–54	22
4	живичная	18	170	36–38	75

В качестве растворителей были выбраны: дистиллированная вода (ГОСТ 6709-72), ацетон (ГОСТ 2768-84), этиловый спирт (ТУ 18300-87), диоксан (ГОСТ 10455-80), диметилформамид (ДМФА ГОСТ 20289-74) и пиридин (ТУ 14-6-73).

Установлено, что все образцы в области исследованных концентраций (до 20 мас. %) истинно растворимы в ацетоне, этиловом спирте, диоксане, ДМФА и пиридине. В дистиллированной воде образцы малорастворимы или их растворимость ограничена.

Исследование возможности замены части органического растворителя («хороший» растворитель) на воду («плохой» растворитель) в процессе приготовления пропиточного состава проводили следующим образом. Готовили истинный раствор на основе «хорошего» растворителя и постепенно (порциями) добавляли к нему «плохой» растворитель до определенной точки помутнения, которая указывает на потерю растворимости вещества в исследуемой системе. Точки помутнения определяли турбидиметрическим методом [6]. Измерение оптической плотности исследуемых условно трехкомпонентных систем «хороший» растворитель – «плохой» растворитель – растворяемый образец производили на фотоэлектроколориметре марки КФК-2.

На рисунке представлены диаграммы растворимости образцов аминоэтилового эфира канифоли 1–4 (кривые 1–4) в смесях: органический растворитель – вода, построенные с использованием треугольников Гиббса – Розембома [7]. Области на диаграмме, расположенные ниже линий, соответствуют существованию дисперсных систем, а выше – гомогенных, т. е. истинных трехкомпонентных растворов.

По полученным диаграммам для систем, содержащих 1, 2, 6 и 12 мас. % образцов, рассчитаны максимальные массовые содержания воды ( $R_{\max, \text{H}_2\text{O}}$ , мас. %), при которых возможно существование трехкомпонентных истинных растворов. Результаты представлены в табл. 2.

Установлено, что характер расположения кривых на диаграммах для образцов 1–4 во всех 5 смесях растворителей (а–д) одинаков. При увеличении содержания воды в системе растворимость образцов понижается в ряду: образец 4 – образец 1 – образец 3 – образец 2. По-нашему мнению, это связано с кислотным числом образцов, т. е. чем выше кислотное число, тем большее сродство образца к воде, что говорит о большей полярности образца 4 по сравнению с другими.

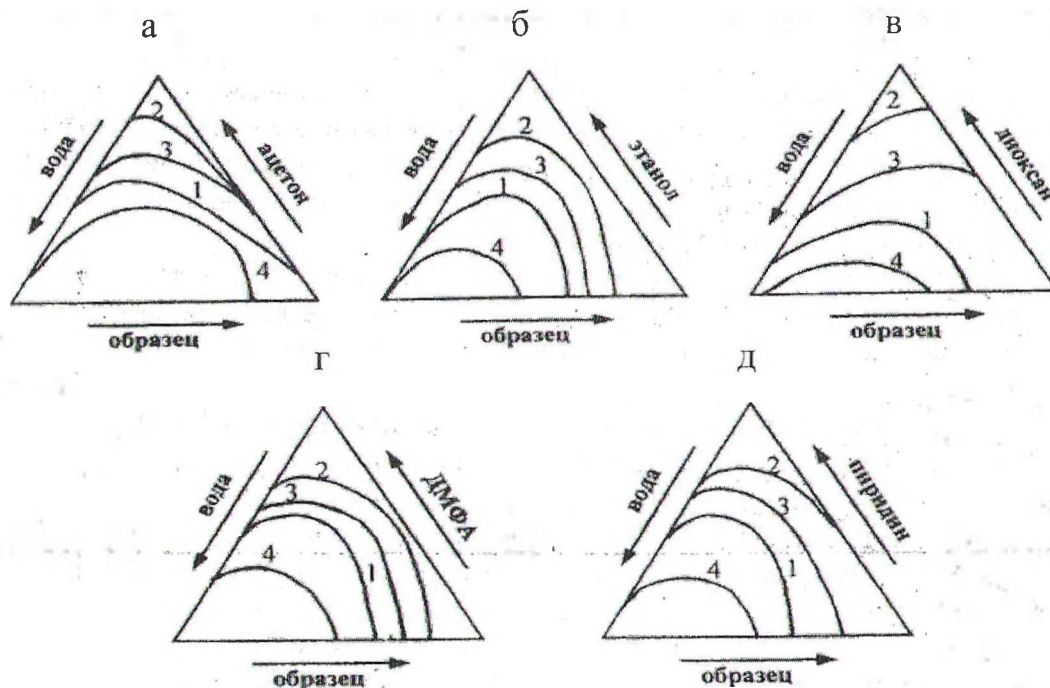


Рис. Диаграмма растворимости образцов 1–4 в смесях органический растворитель – вода (мас. %): а – 2–20 образец, 20–38 вода, 60–78 ацетон; б – 2–40 образец, 0–38 вода, 60–98 этанол; в – 2–20 образец, 20–38 вода, 60–78 диоксан; г – 2–30 образец, 0–28 вода, 70–98 ДМФА; д – 2–30 образец, 10–38 вода, 60–89 пиридин

Так, для трехкомпонентной системы, содержащей 2 мас. % образца и диоксан в качестве органического растворителя, максимальная массовая доля воды у образцов 2, 3, 1 и 4 равна 23, 27, 29 и 31 % соответственно.

Таблица 2

Состав трехкомпонентных систем

Массовое содержание образца, %	Номер образца	$R_{\max, H_2O}$ , мас. %				
		ацетон	этанол	диоксан	ДМФА	пиридин
1	1	25	29	37	16	35
	2	22	19	26	14	24
	3	29	34	31	16	27
	4	37	36	32	21	34
2	1	25	24	29	13	27
	2	20	14	23	11	20
	3	27	28	27	15	24
	4	32	32	31	18	31
6	1	21	18	26	10	19
	2	15	9	20	7	16
	3	18	16	22	12	19
	4	26	24	28	14	25

Массовое содержание образца, %	Номер образца	$R_{\max, H_2O}$ , мас. %				
		ацетон	этанол	диоксан	ДМФА	пиридин
12	1	16	17	25	8	16
	2	13	8	17	6	13
	3	13	14	23	10	17
	4	22	25	27	13	23

При одних и тех же условиях синтеза (температура и время реакции) растворимость образцов на основе талловой и живичной канифолей различна. Образцы на основе живичной канифоли проявляют большее сродство к воде, чем образцы на основе талловой канифоли. Вероятно, это объясняется различным химическим составом исходных канифолей, т. е. наличием в талловой канифоли большего количества жирных кислот и нейтральных веществ по сравнению с живичной канифолью.

Несмотря на уменьшение времени синтеза на 4 ч, увеличение температуры реакции на 20°C приводит к снижению растворимости в смесях органический растворитель – вода для образцов, полученных на основе как живичной, так и талловой канифоли. Из табл. 1 и 2 видно, что образцы, синтезированные при температуре 170°C (образцы 1 и 4), имеют наименьшую растворимость по сравнению с образцами, синтезированными при 190°C (образцы 2 и 3).

При одном и том же массовом содержании образцов в системе,  $R_{\max, H_2O}$  имеет наибольшее значение при использовании в качестве органического растворителя диоксана, а наименьшее – при использовании ДМФА. Этанол, ацетон и пиридин занимают промежуточное место. Такая закономерность сохраняется для всех образцов независимо от их природы и условий синтеза.

Таким образом, изучена растворимость продуктов взаимодействия талловой и живичной канифоли с моноэтаноламином в смесях растворителей: ацетон – вода, этанол – вода, диоксан – вода, ДМФА – вода, пиридин – вода. Определена возможность замены органических растворителей на более дешевую и экологически безопасную воду. В трехкомпонентных истинных растворах, содержащих 1 мас. % образцов, максимальное содержание воды составило 14–37 мас. %.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гориев М.И., Шарипова Ф.С., Тихонова Л.К. Синтетические превращения смоляных кислот. Азотсодержащие производные дегидроабетиновой кислоты // Известия АН Каз. ССР, серия химическая. – 1977. – № 2. – С. 68–70.
2. Пат. 02,104,565 (Япония), МКИ C07C211/42. Preparation of dehydroabietylamine derivative and its intermediates / T. Tetsuya, S. Chikataka. – № 90,104,565; Заявл. 14.10.88; Оpubл. 17.04.90. – 4 с.
3. Дегтяренко А.С. Пекх Т.И., Перегуда Т.А. Синтез и пестицидная активность тиоцианатов на основе дитерпеновых спиртах и кислот // Вести Академии наук БССР. – 1989. – Т. 18. – № 4. – С. 50–53.
4. F.Yukio, Y. Yoshiaki New hypocholesterolemik abietamid derivatives // Chemikal Pharm. Bulletin. – 1991. – Vol. 39. – № 5. – P. 1193–1198.
5. Переработанный древесный материал АС 99113841/04 Россия, МПК<sup>7</sup> В 27 К 3/43, Фудзимото Цзуми № 99113841/04. Заявл. 25.06.1999; Оpubл. 27.04.2001.
6. Барковский В.Ф. Физико-химические методы анализа. – М.: Высш. шк., 1972. – С. 88–98.
7. Герасимов Я.И. Курс физической химии / Под ред. Я. И. Герасимова. – М.: Химия, 1964. Т. 1. – С. 422–424.