

А.И. Ламоткин, доцент; Г.Г. Эмелло, доцент; Н.В. Черная, доцент;
Т.В. Чернышева, ст. науч. сотрудник; О.И. Федорова, мл. науч. сотрудник

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МАЛЕОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

Solubility of biologically active substance on the base of rub with colophony was researched in the different solvents. Compositions with fungicide additive can be used for processing of cellulose's material.

На кафедре химической переработки древесины ведутся научно-исследовательские работы по поиску новых органических соединений на основе доступного природного сырья, которые могли бы обладать высокой биологической активностью по отношению к защищаемому объекту.

На основе канифоли нами были синтезированы N-замещенные ими́ды малеопимаровой кислоты, а именно N-(алкиламинометил) ими́ды малеопимаровой кислоты. Установлено, что они обладают достаточной фунгицидной активностью по отношению к дереву и целлюлозоразрушающим грибам, а диэтиламинная соль N-(диэтиламинометил) ими́да малеопимаровой кислоты проявляет ярко выраженный ингибирующий эффект даже в небольших концентрациях 0,025–0,25% растворенного вещества [1]. Поэтому данное вещество выбрано в качестве объекта исследования.

Было получено пять образцов этой соли, названных селмидами, которые отличались друг от друга различными условиями синтеза (температура и время) и, следовательно, физико-химическими свойствами, представленными в таблице.

Таблица

№ образца	Время синтеза, ч	Температура синтеза, °С	Температура плавления, °С	Кислотное число, мг КОН/г
Селмид I	4	55	158	150
Селмид II	3	65	155	128
Селмид III	3	70	154	132
Селмид IV	4	75	158	141
Селмид V	4	80	156	140

Селмиды I и IV подвергались дополнительной перекристаллизации из этилового спирта.

Обработку целлюлозосодержащих материалов (бумага, картон) можно производить на стадии получения волокнистого материала, например в процессе введения гидрофобизирующих и модифицирующих добавок в бумажную массу, либо пропитывать готовую продукцию составами, содержащими биоцидную добавку.

Пропиточные растворы для обработки поверхности материалов должны обладать специфическими свойствами. При введении биоцидных добавок в такие системы необходимо обеспечить истинную растворимость биологически активного вещества в растворителе или в смеси растворителей, на основе которых готовится раствор.

Целью данной работы явилось исследование растворимости образцов селмид I–V в растворителях различной природы: дистиллированная вода (ГОСТ 6709-72), этиловый спирт (ТУ 18300-87), растворитель Р-646 (ГОСТ 18188-72), нефрас С4-150/200 (ТУ 38.101.1026-85), сольвент нефтяной (ГОСТ 10214-73).

Растворитель Р-646 представляет собой в основном смесь ароматических углеводов, кетонов, спиртов и сложных эфиров. Растворитель сольвент нефтяной – смесь аро-

матических углеводородов бензольного ряда. Растворитель нефрас С4-150/200 – смесь предельных углеводородов высококипящей фракции бензина от C_4H_{10} до $C_{10}H_{22}$.

Установлено, что все селмиды в области исследованных концентраций (до 20%) истинно растворимы в этиловом спирте и в растворителе Р-646. Условно эти растворители названы «хорошими». В растворителях сольвент, нефрас и дистиллированная вода либо нерастворимы, либо их растворимость ограничена. Эти растворители условно названы «плохими».

Исследование возможности замены части «хорошего» растворителя на «плохой» в процессе приготовления пропиточного состава проводили следующим образом.

Готовили истинный раствор на основе «хорошего» растворителя и постепенно (порциями) добавляли к нему «плохой» растворитель до определения точки помутнения, которая указывает на потерю растворимости вещества в исследуемой системе.

Точки помутнения определяли турбидиметрическим методом [2]. Измерение оптической плотности исследуемых условно трехкомпонентных систем «хороший» растворитель – «плохой» растворитель – растворяемый селмид производили на фотоэлектроколориметре марки КФК-2. Важнейшим условием проведения данного эксперимента является неограниченная растворимость растворителей друг в друге.

Суть турбидиметрического метода заключается в определении интенсивности света, прошедшего через систему $I_{\text{прош.}}$, при условии, что интенсивность падающего света I_0 уменьшается из-за его рассеяния, что количественно оценивается через значение оптической плотности исследуемой системы.

$$D = \lg I_0 / I_{\text{прош.}}$$

Растворы селмидов имеют светло-желтую окраску. При добавлении «плохого» растворителя происходит разбавление исходного раствора, оптическая плотность его уменьшается, так как уменьшается интенсивность поглощаемого раствором света $I_{\text{погл.}}$. До тех пор, пока трехкомпонентный раствор является истинным, рассеяние отсутствует.

$$I_{\text{прош.}} = I_0 - I_{\text{погл.}}$$

Если добавление «плохого растворителя» приводит к потере растворимости, то есть в системе образуются частицы коллоидной степени дисперсности, то происходит рассеяние света, интенсивность которого $I_{\text{рас}}$ увеличивается с увеличением размеров частиц. В этом случае оптическая плотность системы будет увеличиваться с увеличением объема добавляемого «плохого растворителя», так как,

$$I_{\text{прош.}} = I_0 - I_{\text{погл.}} - I_{\text{рас.}}$$

Точка минимума на графике зависимости оптической плотности системы от объема добавляемого «плохого» растворителя – это и есть точка потери растворимости. По данной точке производится расчет композиционного состава трехкомпонентной системы.

С использованием треугольников Гиббса – Розембома [3] получено 15 диаграмм растворимости различных трехкомпонентных систем. Области растворимости селмидов в смеси двух растворителей заштрихованы.

На рис. 1 представлены диаграммы растворимости селмидов I–V в смеси растворителей Р-646 – сольвент. Установлено, что при замене растворителя Р-646 на сольвент растворимость селмидов уменьшается в ряду селмид $I = IV \rightarrow V \rightarrow III \rightarrow II$. Например, для 2,0%-ной концентрации селмиды максимальные содержания сольвента в истинных трехкомпонентных растворах для указанного ряда составили: $100\% = 100\% \rightarrow 76\% \rightarrow 61\% \rightarrow 26\%$, а для 0,5%-ной концентрации: $100\% = 100\% \rightarrow 81\% \rightarrow 70\% \rightarrow 30\%$ соответственно. Полную растворимость селмидов I и IV в сольвенте в области рассматриваемых концентраций можно объяснить тем, что эти селмиды подвергались дополнительной очистке по сравнению с остальными. Уменьшение растворимости селмидов в ряду $V \rightarrow III \rightarrow II$ связано, вероятно, с увеличением кислотных чисел 128, 132 и 140 мг КОН/г.

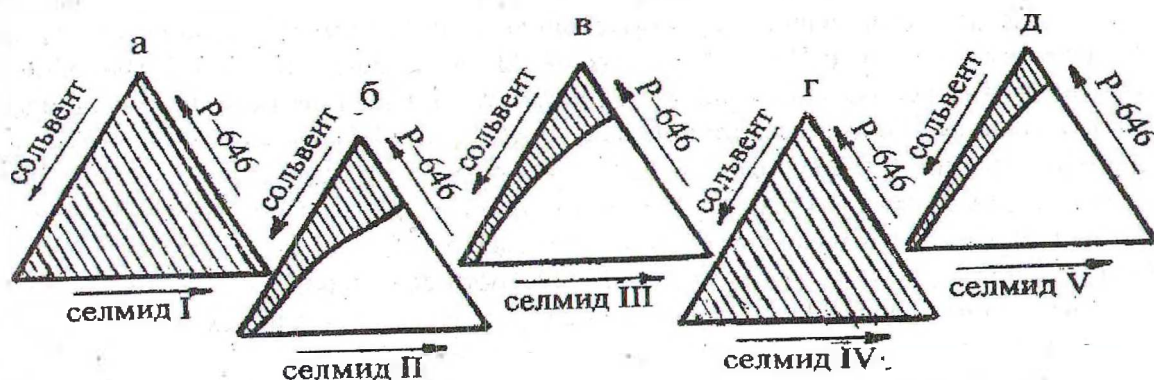


Рис. 1. Диаграммы растворимости сепмидов I-V в смеси растворителей P-646 и сольвент:
Состав систем (мас. %): а - 30-40 P-646, 60-70 сольвент, 0-10 сепмид I; б - 70-80 P-646, 20-30 сольвент, 0-10 сепмид II; в - 30-45 P-646, 55-70 сольвент, 0-15 сепмид III; г - 20-30 P-646, 70-80 сольвент, 0-10 сепмид IV; д - 15-25 P-646, 75-85 сольвент, 0-10 сепмид V

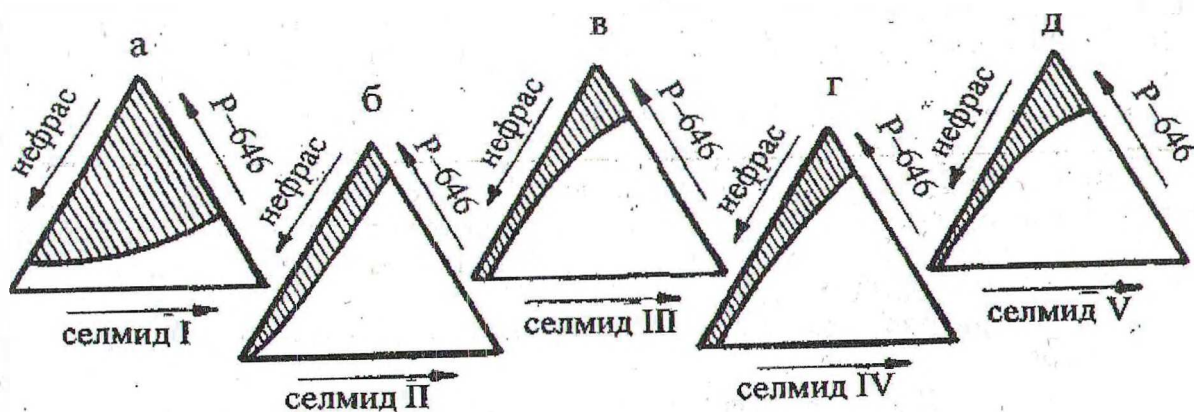


Рис. 2. Диаграммы растворимости сепмидов I-V в смеси растворителей P-646 и нефрас:
Состав систем (мас. %): а - 90-100 P-646, 0-10 нефрас, 0-10 сепмид I; б - 50-80 P-646, 20-50 нефрас, 0-30 сепмид II; в - 40-60 P-646, 40-60 нефрас, 0-20 сепмид III; г - 40-70 P-646, 30-60 нефрас, 0-30 сепмид IV; д - 30-45 P-646, 55-70 нефрас, 0-15 сепмид V

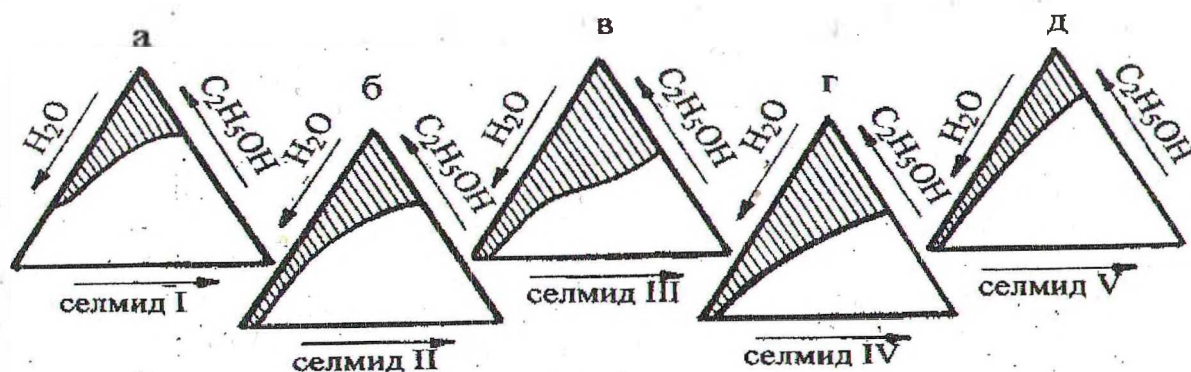


Рис. 3. Диаграммы растворимости сепмидов I-V в смеси растворителей C_2H_5OH и H_2O :
Состав систем (мас. %): а - 50-60 C_2H_5OH , 40-50 H_2O , 0-10 сепмид I; б - 30-40 C_2H_5OH , 60-70 H_2O , 0-10 сепмид II; в - 35-45 C_2H_5OH , 55-65 H_2O , 0-10 сепмид III; г - 44-54 C_2H_5OH , 46-56 H_2O , 0-10 сепмид IV; д - 50-70 C_2H_5OH , 30-50 H_2O , 0-10 сепмид V

На рис. 2 представлены диаграммы растворимости селмидов I–V в смеси растворителей Р 646 – нефрас. Установлено, что по уменьшению растворимости в данных системах селмиды располагаются в ряд: V → IV → III → II → I. Например, для 2,0%-ной концентрации селмида максимальные содержания нефраса, отвечающие истинным растворам, для указанного ряда селмидов составили: 60% → 46% → 44% → 20% → 9%, а для 0,5%-ной концентрации: 67% → 62% → 59% → 50% → 15% соответственно. Такую закономерность можно объяснить тем, что при получении селмидов температура синтеза в данном ряду последовательно понижалась от 80⁰С до 55⁰С.

На рис. 3 представлены диаграммы растворимости селмидов I–V в смеси растворителей этиловый спирт – вода. Растворимость образцов селмидов в данных системах отличается менее значительно, чем в двух предыдущих случаях. Установлено, что для 2,0%-ной концентрации селмидов возможна замена 40–60% этилового спирта на дистиллированную воду, для 0,5%-ной концентрации возможна замена 50–70%.

Таким образом, изучена растворимость образцов селмидов I–V в смесях растворителей Р-646 – сольвент, Р-646 – нефрас, этиловый спирт – дистиллированная вода. Определена возможность замены одного растворителя на другой, более подходящий. Это позволяет сделать вывод о возможности практического использования диэтиламиновой соли N-(диэтиламинотетил) имида малеопимаровой кислоты в составах трехкомпонентных истинных растворов для защиты древесины и целлюлозосодержащих материалов от биоразрушения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Разработать и внедрить технологию получения антисептических составов на основе дитерпеноидов для защиты древесины и целлюлозосодержащих материалов от биоразрушения: Отчет о НИР (заключительный) / БГТУ: Рук. темы А.И. Ламоткин, № ГР 19993504. – Мн., 2000. – 75 с.
2. Барковский В.Ф. и др. Физико-химические методы анализа. – М.: Высш. шк., 1972. – С. 88–98.
3. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии / Под ред. Я.И. Герасимова. – Т.1. – М.: Химия, 1964. – С. 422–424.