

УДК 661.185: 532.6: 541.183

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАСЛОРАСТВОРИМЫХ ПОВЕРХНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАНГИДРИДА

Н.В. Веролайнен, Л.И. Ворончихина

Тверской государственной университет
Кафедра органической химии

Синтезированы тетраалкилпиромеллитаты на основе пиромеллитового диангидрида, индивидуальных спиртов, технических фракций спиртов, синтанолов и изучены в качестве маслорастворимых поверхностно-активных веществ. Исследованы термическая стабильность на воздухе, водовытесняющие свойства и защитная способность относительно стали-3. Показано, что сложные эфиры пиромеллитовой кислоты обладают высокой термической стабильностью и защитной эффективностью в тонкой пленке.

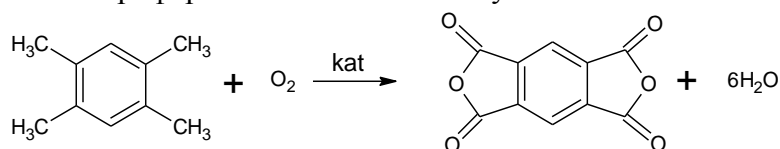
Ключевые слова: *пиромеллитовый диангидрид, сложные эфиры, маслорастворимые поверхностно-активные вещества, термическая стабильность, защитная способность.*

Маслорастворимые поверхностно-активные вещества (ПАВ) применяют в основном в качестве присадок к нефтепродуктам (топливам, маслам, смазкам), в том числе в качестве ингибиторов коррозии, загустителей малополярных сред, модификаторов твердых поверхностей и т.д. [1]. Поверхностная активность маслорастворимых ПАВ в малополярных средах проявляется прежде всего на границах раздела с водой (электролитом), а также на металлических и других твердых поверхностях. Сырьем для синтеза маслорастворимых ПАВ долгое время служили высокомолекулярные углеводороды масляных фракций нефти, однако в последнее время их получают химическим путем на базе синтетических жирных кислот, аминов и их производных (70-80%). Значительный интерес для синтеза маслорастворимых ПАВ представляют различные производные сульфоянтарной кислоты, алкилированные фенолы и сложные эфиры [1].

Сложные эфиры применяют прежде всего в качестве основы (жидкой среды) для получения гидравлических и авиационных (синтетических масел) и в качестве среды при изготовлении высокотемпературных и специальных пластичных смазок. Такой интерес к сложным эфирам объясняется относительной доступностью их производства, а также физико-химическими свойствами: термостабильностью, низкими температурой замерзания и испаряемостью, хорошими вязкостно-температурными свойствами и т.п.

В последние годы в связи с поиском более эффективных, термостабильных присадок и ингибиторов коррозии все большее внимание привлекают производные пиромеллитового диангирида, важнейшего полупродукта для производства различных термостойких материалов: полимерных покрытий, лаков, эмалей, пластификаторов, клеев, наполнителей, связующих и т.п. [2-5].

Пиромеллитовый диангидрид получают окислением дурола (1,2,4,5-тетраметилбензола), извлекаемого из фракции C₉-C₁₀ каталитического риформинга или из каменноугольной смолы:



Наличие в молекуле пиромеллитового диангирида шестичленного кольца и симметричных сопряженных связей С=О придает сложным эфирам, имидам и другим его производным более высокие термоокислительные свойства, чем производным малеинового ангирида.

Цель данной работы – исследовать сложные эфиры пиромеллитовой кислоты на основе индивидуальных высших спиртов, фракций спиртов, оксиэтилированных спиртов (синтанолов), в качестве маслорастворимых ПАВ.

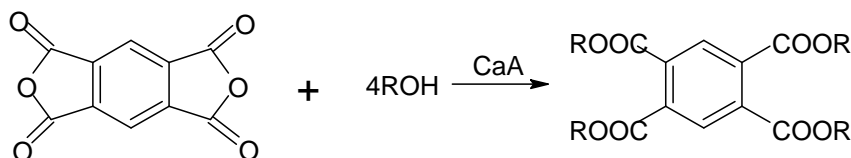
Объекты и методы исследования

Пиромеллитовый диангидрид (ПД) и индивидуальные спирты очищали перегонкой в вакууме. ПД T_{кип} 240°/10, нониловый спирт C₉H₁₉ОН T_{кип} 125°/10, цетиловый спирт C₁₆H₃₃ОН T_{кип} 190°/10. Содержание основного вещества во фракциях спиртов и синтанолов рассчитывали по определению гидроксильного числа, что составляло 89-90%. ИК-спектры записывали на Фурье-спектрометре «Bruker» Equinox 55 в таблетках KBr, спектры ЯМР на протонах H¹ были записаны в CDCl₃ на ЯМР-спектрометре «Bruker» AMX400. Данные дифференциальной термогравиметрии получены на приборе Паулик-Паулик-Эрдей Q-1500 (Венгрия) в интервале температур 20 - 500°С, скорость нагрева 5 град/мин.

Общая методика синтеза тетраалкилпиромеллитатов. В круглодонную колбу емкостью 150 мл, снабженную обратным холодильником с вакуумным краном, соединенным с водоструйным насосом, насадкой Дина-Старка и термометром помещают 0,05 моль пиромеллитового диангирида, 0,21 моль спирта и 1 вес % (от веса ангирида) цеолита СаА. Реакционную смесь нагревают на масляной бане при температуре 180 - 220°С в течение 1,5 - 3 часов, одновременно отгоняя реакционную воду до теоретически рассчитанного количества. Контроль за ходом реакции проводили по количеству (от теоретически рассчитанного) выделившейся воды в насадке Дина-Старка и с помощью

тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol». Содержание основного вещества в случае использования фракций спиртов и синтанолов рассчитывали по определению кислотного числа. Полученные соединения выделяли экстрагированием эфиром из слабощелочных растворов и очищали с помощью колоночной хроматографии. Выход и свойства сложных эфиров представлены в табл. 1.

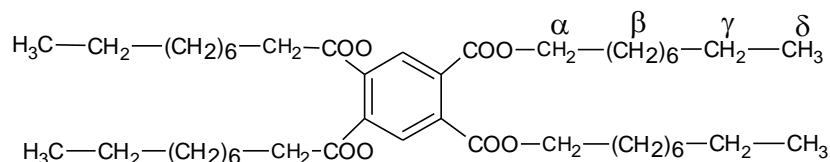
Синтез сложных эфиров пиромеллитовой кислоты
Где R: C₉H₁₉; C₁₆H₃₃; C₇H₁₅– C₉H₁₉; C₁₀H₂₁– C₁₈H₃₃;
(C₇H₁₅– C₉H₁₉)(OC₂H₄)₃; (C₁₀H₂₁– C₁₈H₃₇)(OC₂H₄)₁₀.



Продукты реакции представляют собой пастообразные вещества или масла, нерастворимые в воде и хорошо растворимые в органических растворителях, устойчивые гидролитически (после продувки потоком водяного пара в течение нескольких часов остаются без изменения).

Тетраалкиловые эфиры пиромеллитовой кислоты на основе индивидуальных спиртов были выделены из реакционной среды экстрагированием из щелочных (NH₄OH pH 8) водных растворов. Очищали продукты с использованием колоночной хроматографии (Al₂O₃), элюент ацетон; чистоту продукта контролировали тонкослойной хроматографией. Выход и физико-химические характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1.

Строение синтезированных эфиров доказано методами ИК- и ПМР-спектроскопии. В ИК-спектрах алкилпиромеллитатов обнаружены интенсивные полосы валентных колебаний сложноэфирной C=O группы при 1740 см⁻¹ и колебания простой эфирной связи C-O-C при 1130 см⁻¹ и 1260 см⁻¹. Колебания скелета ароматического кольца наблюдается при 1500 см⁻¹, что свидетельствует о сильном полярном сопряжении ароматического кольца с четырьмя карбонильными группами. Колебания C-H- связей кольца наблюдаются при 3050 см⁻¹, а ν C-H- связей радикала находятся при 2860 и 2930 см⁻¹.

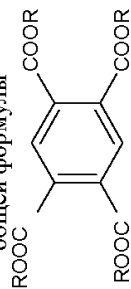


В ПМР-спектре тетранонилпиромеллитата (соединение 1) обнаружены 5 типов протонов: синглет протонов ароматического кольца при 7,9 м.д; триплет при 4,4 м.д α-CH₂ протонов, непосредственно

связанной со сложноэфирной группой; мультиплет при 3,75 м.д β-CH₂ протонов; мультиплет при 1,3 м.д γ-CH₂ протонов и триплет при 0,9 м.д δ-CH₃ протонов.

Таблица 1

Выход и термическая стабильность тетраалкилпиромеллитатов
общей формулы



№ Соединения	R	Выход, %	T _{пл} , °C	Кислоное число, мг KOH·г ⁻¹	Эндотермический эффект, °C		Потери массы, %			
					начальн.	макс.	200	250	300	400
1	C ₉ H ₁₉	82	29-32	1.2	250	330	6.0	13.0	17.0	79
2	C ₁₆ H ₃₃	75	52-60	0.69	300	365	1.0	2.5	9.3	80.6
3	C ₇ H ₁₅ -C ₉ H ₁₉	64	масло	0.57	250	300	2.5	15.2	35.0	79
4	C ₁₀ H ₂₁ -C ₁₈ H ₃₇	75	60-66	1.2	300	350	1.0	2.6	10	76
5	(C ₇ H ₁₅ -C ₉ H ₁₉)(OC ₂ H ₄) ₄	60	масло	1.4	275	340	4	8.8	18	80
6	(C ₁₀ H ₂₁ -C ₁₈ H ₃₇)(OC ₂ H ₄) ₁₀	72	54-60	0.25	300	350	0	2.0	6	74.6

Для выявления возможностей использования синтезированных эфиров пиромеллитовой кислоты в качестве маслорастворимых ПАВ самостоятельно и в составе масел, работающих при повышенных температурах, была исследована их термическая стабильность на воздухе, водовытесняющие свойства и защитная способность по отношению к стали-3.

Учитывая, что термическая стабильность является одним из наиболее важных требований, предъявляемых к современным синтетическим смазочным маслам, в работе исследовали термическую стабильность синтезированных тетраалкилпиромеллитатов на воздухе (термоокислительная стабильность) в интервале температур 20 - 500°C.

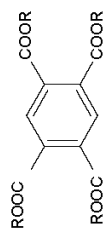
Исследованы сложные эфиры на основе индивидуальных спиртов, их промышленных фракций и оксиэтилированных спиртов (синтанолов) с целью установления температурных параметров разложения в зависимости от длины и структуры гидрофобного радикала. При общем рассмотрении дериватограмм ясно видно их общее сходство (характер кривых ДТА и ТГ), что свидетельствует об аналогичном характере процессов, протекающих при нагревании образцов. Результаты дифференциально-термического анализа приведены в табл.1. Как следует из данных таблицы все исследуемые сложные эфиры пиромеллитовой кислоты устойчивы до 200°C; в интервале до 100°C соединения 1,2,4,6 имеют эндотермические эффекты, обусловленные плавлением веществ. Весовые потери начинаются при 200°C и при 300°C достигают всего лишь 9-10%; быстрые весовые потери наблюдаются в области 300 - 400°C, с последующим сгоранием вещества, о чем свидетельствует экзотермический эффект. С увеличением длины радикала (для индивидуальных спиртов и синтанолов) термоокислительная стабильность несколько возрастает. Следовательно, промышленные синтанолы и фракции спиртов могут с успехом заменить индивидуальные спирты при синтезе маслорастворимых ПАВ на основе пиромеллитового диангирида, благодаря чему процесс получения маслорастворимых ПАВ станет более экономичным.

Таким образом, как следует из результатов исследования, термическая стабильность производных пиромеллитовой кислоты намного выше, чем любых других сложных эфиров, используемых в качестве маслорастворимых ПАВ. Так, термоокислительное разложение сложных эфиров на основе алкенилянтарного ангидрида начинается при 200°C и при 250°C эти соединения теряют 25 - 40% массы [1]. Кроме того, синтезированные пиромеллитаты обладают высокой защитной эффективностью. Если сложные эфиры других ароматических кислот можно применять в основном в качестве компонентов комбинированных присадок для обычных масел, то производные пиромеллитового диангирида могут использоваться самостоятельно и в сочетании с другими ПАВ (в том числе в составе комбинированных присадок) для

минеральных и синтетических масел, работающих при высоких температурах (180 - 200°C и выше).

Таблица 2

Характеристика маслорастворимых ингибиторов коррозии (5% в масле АС-6) общей формулы



№ Соединения	R	Водовытесняющие свойства, мм*			Краевой угол капли воды на пленке продукта (подложка СТ-3) град	Защитные свойства СТ-3 (% пораженной поверхности)	
		d ₁	d ₂	d ₃		морская вода 1 сут.	камера Г-4 10 сут.
1	C ₉ H ₁₉	75	75	65	45	30	10
2	C ₁₀ H ₃₃	30	27	27	39	4	1
3	C ₇ H ₁₅ -C ₉ H ₁₉	65	65	60	48	45	25
4	C ₁₀ H ₂₁ -C ₁₈ H ₃₇	55	55	50	40	6	2
5	(C ₇ H ₁₅ -C ₉ H ₁₉)(OC ₂ H ₄) ₄	50	50	52	39	8	6
6	(C ₁₀ H ₂₁ -C ₁₈ H ₃₇)(OC ₂ H ₄) ₁₀	45	45	45	34	0	1
7	чистое масло АС-6	95	95	85	60	100	100

* d₁, d₂, d₃ – значение диаметра капли масла, растекающегося на металлической поверхности, смоченной водой соответственно через 30 с, 5 мин и после смытия водой

Защитные свойства (эффективную защиту в тонкой пленке) синтезированных сложных эфиров пиромеллитовой кислоты оценивали по проценту пораженной поверхности (ГОСТ – 9.054-75). Защитные свойства полученных эфиров (5% в масле АС-6) определяли по отношению к стали-3 в морской воде (24 часа) и в климатической камере Г-4 (10 суток). Данные по защитной способности приведены в табл. 2.

Результаты исследований показали, что наибольшей защитной способностью обладают соединения 2,4,6. С увеличением длины алкильного радикала защитная способность соединений увеличивается по отношению к черным металлам. Вероятно, это связано с их адсорбцией на поверхности металла за счет карбонильной С=О группы, обладающей сильным отрицательным мезомерным эффектом (химическая адсорбция), а наличие длинноцепочечных радикалов в структуре эфира создает экранирующий эффект и предотвращает проникновение агрессивной среды к поверхности металла. Поскольку защитные свойства эфиров на основе синтанолов существенно не отличаются, то при получении маслорастворимых ингибиторов коррозии можно с успехом заменить дорогостоящие индивидуальные спирты синтанолами.

На основании полученных результатов можно рекомендовать сложные эфиры пиромеллитовой кислоты на основе высших синтанолов в качестве быстродействующих ингибиторов коррозии экранирующего типа для черных металлов. Кроме того, они могут быть использованы как добавки к минеральным маслам либо в составе комбинированных присадок – ингибиторов коррозии.

Список литературы

1. Шехтер Ю.Н., Крейн С.Э., Тетерина Л.Н. Маслорастворимые поверхностно-активные вещества. М.: Химия, 1978.
2. Мельникова Н.Б., Груздинская Е.Ю., Кондрашина О.В., Жукова С.Ю. // Химия и химическая технология. 1997. Т. 40. вып. 3. С. 44.
3. Dong Qiang, Liu Junsheng, Song Long // J. Hazardous mater. 2011. Т.186, № 2-3. P. 1335 - 1342.
4. Jin Hui, Xing Yun, Sun Xiao-Mei // J. Appl. Chem. 2009. V. 26, №5. P. 582 – 587.
5. Арсланов Ш.С., Акмалова Г.Ю., Рахманбердиев Г.Р. // Химия природных соединений. 1999. № 4. С. 515–520.

**SYNTHESIS AND PROPERTY OIL-SOLUBLE SURFACE-ACTIVE
SUBSTANCES ON A BASIS PYROMELLITIC DIANHYDRITE**

N.V. Verolainen, L. I. Voronchikhina

Tver state university
Chare of organic chemistry

Are synthesized tetraalkylpyromellitaty on a basis pyromellitic dianhydrite, individual alcohol, technical fractions of alcohol and are studied as oil-soluble surface-active substances. Water forcing out properties and protective ability concerning a steel-3 are investigated thermal stability on air. It is shown that difficult ethers pyromellitic acid possess high thermal stability and protective efficiency in a thin film.

Keywords: *piromellitic dianhydrite, ethers, oil-soluble surface-active substances.*

Сведения об авторах:

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, д-р хим. наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, katerina2410@mail.ru

ВЕРОЛАЙНЕН Наталья Владимировна – канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, nataliverolainen@mail.ru