

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ СИККАТИВОВ, II.

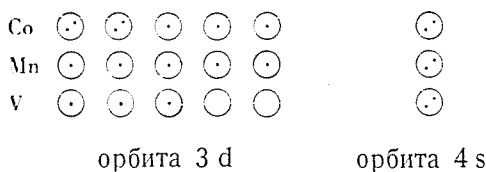
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СИККАТИВОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ВАНАДИЙ*

К. ЮХАС

Политехнический Институт, Будапешт, Кафедра пластических масс и резины

(Поступило 15. мая 1962. г.)

О сиккативирующем действии ванадия в литературе имеется очень мало и частично противоречащих друг другу сведений [1], хотя теоретически можно ожидать, что ванадий обладает хорошей сиккативной способностью. Если сравнить электронную конфигурацию ванадия с электронной структурой самых лучших сиккативов, таких как Со и Мп, то видим самую близкую аналогию:



Для двухаминных комплексов ванадия Цетлмайер и Майерс [2] предполагают по крайней мере такое же сиккативирующее действие, какое имеется у моноаминного комплекса Мп или у самого Со.

Известно, что соединения ванадия уже с давних пор успешно применяются в качестве катализаторов в самых различных реакциях окисления, главным образом в гетерогенной фазе, но иногда и в гомогенной (напр. «проявление» анилинного черного в водной среде) [3].

В одном из патентов [4] в качестве инициатора полимеризации винильных соединений применяется сульфат ванадила.

Таким образом, можно ожидать, что соединения ванадия в процессах самоокисления также будут обладать ускоряющим действием.

Исследование сиккативирующего действия ванадия представляет интерес не только с теоретической, но и с практической точки зрения, так как в последнее десятилетие в Венгрии создалась и находится в стадии развития промышленность ванадиевых соединений, перерабатывающая побочные продукты венгерских бокситов [5].

* Часть кандидатской диссертации.

Родс [6] впервые исследовал сиккативирующее действие ванадиевых соединений. Он приготовил плавленые резинаты и линолеаты из пятиоксида ванадия, а также из ванадата аммония при температуре 250—300°. Их действие сравнивал с действием резинатов Со, Мп и Рb и нашел, что Со высушивает льняное масло быстрее, чем V, но пленки масел, сиккативированных ванадием были глаже и прочнее, чем пленки масел, сиккативированных Со и Мп, однако и темнее.

Скеллон [7] окислял кислородом при 120° очень чистый метиловый эфир олеиновой кислоты. Желая исследовать вторичные продукты реакции, автор применял в качестве катализатора автоокисления ванадий, чтобы углеродная цепь разрушалась и димеризовалась в лишь незначительной степени. Он получил гидроксикетостеараты.

Скеллон и Срастон [8] проводили окисление элаидиновой кислоты и ее эфиров при помощи ванадиевых катализаторов, чтобы ускорить окисление, и чтобы одновременно исключить появление димера, образование которого наступило бы при чисто термическом окислении субстрата в течение длительного времени при 120°.

Экспериментальная часть

Мы попытались получить ванадиевые сиккативы нескольких видов:

- 1) высаженные резинаты ванадия
- 2) плавленые резинаты ванадия и
- 3) растворимые в масле эфиры орто-ванадиевой кислоты.

Высаженные резинаты ванадия пытались получить подобно другим высаженным резинатам металлов [9] из водных растворов сульфата ванадила и резината натрия. Содержание ванадия в образующейся осадке во всех случаях было незначительным. Высаженный продукт состоял из смоляной кислоты, на которой адсорбировалось небольшое количество гидроксида ванадия $[V(OH)_4]$. В конечном итоге установили, что приготовить высаженный резинат ванадия, подобно приготовлению резинатов других металлов, из-за амфотерного характера $V(OH)_4$ невозможно. Этот наш вывод согласуется с литературными данными [10].

Плавленый резинат ванадия нам удалось получить несколькими способами. Сначала резинат ванадия получали по Родсу [6] таким образом, что канифоль расплавляли с пятиокисью ванадия при 280°. Образующийся расплав темнозеленого цвета содержал примерно 2—3% ванадия в растворенном виде.

Плавленый резинат ванадия готовили также из ацетата ванадила и цитрата ванадила подобно тому, как в промышленности получают плавленый резинат кобальта из ацетата кобальта и канифоли.

При получении ацетата ванадила и цитрата ванадила исходили из раствора сульфата ванадила, рН раствора доводили до 7. Осадок образовавшегося $V(OH)_4$ после однодневного стояния отфильтровывали. Часть осадка растворяли в ледяной уксусной кислоте, а другую часть — в водном растворе лимонной кислоты. Растворы выпаривали на водяной бане досуха. Ацетат ванадила — вязкое вещество темнозеленого цвета, с содержанием ванадия 4,02%. Цитрат ванадила — вязкое вещество темносинего цвета с содержанием ванадия 4,21%. Оба вещества растворимы в горячей канифоли. Примененный в дальнейших исследованиях плавленый резинат ванадия, приготовленный из ацетата ванадила, содержал 1,67% ванадия, а резинат, приготовленный из цитрата ванадила — 1,80% ванадия.

Получение растворимых в масле эфиров орто-ванадиевой кислоты (R_3VO_4). После того, как мы установили, что циклогексил ванадат и бензилванадат, приготовленные согласно патенту [11], ускоряют поглощение кислорода маслами, несмотря на то, что они содержат металл переменной валентности в виде аниона, мы приступили к получению эфиров о-ванадиевой кислоты с некоторыми (описанными в литературе) простыми спиртами, так как предполагали, что эти эфиры будут растворяться в льняном масле и будут обладать свойством ускорять самоокисление и высыхание масла.

В ходе работы кроме описанных и известных в литературе эфиров ванадиевых кислот (этил-, н-пропил-, н-бутил-, и-бутил-, трет.-бутил и и-амил-ванадат) нами получено два новых, в литературе до сих пор не описанных эфира ванадиевой кислоты: изопропил ванадат и октил ванадат.

Эфиры ванадиевой кислоты готовили согласно Прандтлу и Хессу [12]. Сущность метода заключается в том, что пятиокись ванадия кипятится с обратным холодильником в соответствующем абсолютном спирте в течение 2—8 часов. Непрореагировавшая V_2O_5 удаляется из продукта фильтрованием, затем в вакууме отгоняется избыток спирта, и наконец продукт очищается перегонкой в вакууме.

Полученные эфиры хорошо растворялись в масле, однако, некоторые из них (этил-, н-пропил) были очень чувствительны к влаге. Они полностью подвергались гидролизу в открытом сосуде под действием влаги воздуха в течение нескольких минут. Исключение составляют ортованадаты трет. спиртов, напр. трет. бутилванадат, которые стабильны и не разлагаются под действием влаги воздуха.

Из-за чрезвычайной чувствительности этилванадата к гидролизу под действием влаги воздуха, мы были вынуждены пользоваться при исследовании его спиртовым концентратом с содержанием эфира 35%.

Чистота других эфиров орто-ванадиевой кислоты составляла 90—98% (по содержанию ванадия).

Не описанный в литературе изопропил ванадат получали также вышеописанным способом. В противоположность ванадатам первичных спиртов

этот эфир совершенно бесцветен. По своей стабильности он находится между ванадатами первичных и третичных спиртов. Его температура кипения 104° (13 мм). Бесцветный эфир при температуре сухого льда затвердевает в желтую кристаллическую массу. Чистота продукта (по содержанию ванадия) — 99,5%.

Другим вновь полученным эфиром был октилванадат. В чистом состоянии его не удалось получить, так как он не перегоняется в 0,7 миллиметровом вакууме. При температуре 210° (0,7 мм) вещество разлагается без перегонки. Для исследования его каталитического действия применяли остаток, полученный после отгонки избыточного спирта, содержащий 82,2% эфира (по содержанию ванадия).

Для определения чистоты продуктов и дозировки ванадия к маслу как сиккатива нужно было установить содержание ванадия в летучих эфирах. Метод определения ванадия в летучих эфирах, еще не описан в литературе. Сообщения, занимающиеся определением содержания ванадия в органических веществах, рассматривают определение ванадия лишь в виде загрязнений.

В начале работы, когда проблема заключалась в определении содержания ванадия циклогексилванадата, мы выбрали метод сжигания циклогексанола, содержащего циклогексил ванадат, в железном тигле с последующим определением ванадия в остатке обыкновенным методом щелочной плавки. Установлено, что этот метод можно с успехом применять для определения ванадия в циклогексилванадате, так как этот эфир перед перегонкой термически разлагается.

Для более летучих эфиров ванадиевой кислоты этот метод был неприменим, поскольку потеря ванадия была большой. Для определения содержания ванадия в этих эфирах применяли вышеупомянутое свойство этих эфиров — их способность к гидролизу. В железном тигле к навеске эфира добавляли избыточное количество 20%-ного раствора NaOH, осторожно выпаривали досуха, затем известным методом [13] проводили анализ: расплавляли NaOH при темно-красном калении, после охлаждения расплав растворяли в воде, после фильтрования нейтрализовали серной кислотой и устанавливали кислотность раствора соответствующей кислотности 3-х нормальной серной кислоты. После добавки известного количества раствора Fe(II), избыток закисной соли железа титровали 0,1 н раствором $K_2Cr_2O_7$ в присутствии фосфорной кислоты и дифениламина.

Исследование сиккативирующего действия соединений ванадия

Действие, ускоряющее автоокисление льняного масла полученных растворимых в масле соединений ванадия, исследовали при 50° способами, описанными в предыдущем сообщении [14].

На рисунке 1 представлено поглощение кислорода льняным маслом, сиккативированным различными эфирами о-ванадиевой кислоты.

На рисунке бросается в глаза чрезвычайно большое количество поглощенного кислорода маслом, сиккативированным ванадатом трет. бутила (за 240 мин. 29,8%!).

С другими эфирами ванадиевой кислоты кривые поглощения кислорода такие же, как кривые с железом, церием или свинцом [14].

На рисунке не представлены кривые поглощения кислорода олиф, полученных с применением плавленного резината ванадия, а также с приме-

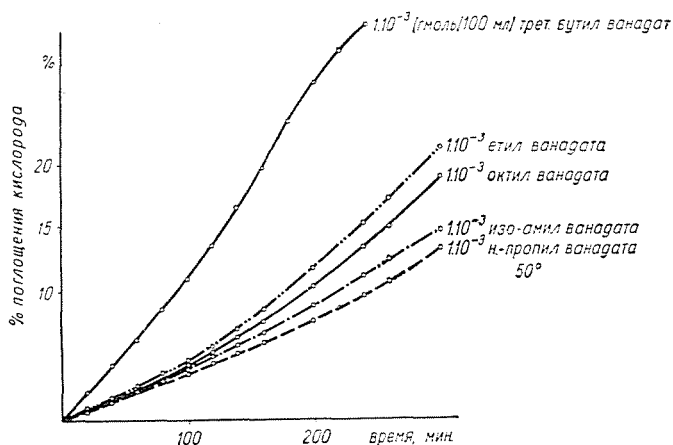


Рис. 1

нением изо-пропил ванадата, н-бутил ванадата и изо-бутил ванадата, так как эти кривые находятся между кривыми олиф с применением этил- и н-пропилванадатов.

На основе вышесказанного можно установить, что ванадий в форме аниона (ванадаты) ускоряет процесс автоокисления льняного масла с такой же эффективностью, как в форме катиона (резината ванадия).

Между эффективностью действия отдельных ванадатов, за исключением ванадата трет. бутила, большой разницы нет. Длина и разветвленность углеродной цепи спиртового остатка не влияет значительно на сиккативирующее действие эфира. Из обнаруженных небольших расхождений невозможно вывести никакой однозначной зависимости между структурой спиртового остатка и действием эфира, ускоряющим автоокисление льняного масла.

Чрезвычайно высокую эффективность ванадата трет. бутила удовлетворительно объяснить не удалось. На основе обнаруженных фактов можно предположить ускорение возникновения первичных радикалов и одновременно искать связь между стабильностью к гидролизу трет. бутилванадата и эффективностью ускорения автоокисления масла.

Выводы

1. Исследовано ускоряющее действие ванадиевых соединений на поглощение кислорода льняным маслом, нанесенным на алюминиевую фольгу при 50° волуметрическим методом.

2. Изготовлены плавленые резинаты тремя путями: из пентоксида ванадия, из ацетата ванадила и из цитрата ванадила.

3. Изготовлены различные эфиры ортованадиевой кислоты, среди которых нами впервые получены: изопропил ванадат и октил (этилгексил) ванадат.

4. Разработана методика определения содержания ванадия в летучих эфирах ванадиевой кислоты.

5. Установлено, что в автоокислении льняного масла эффективность действия эфиров ванадия, содержащих металл переменной валентности в анионной форме равна эффективности действия плавленных резинатов ванадия.

6. Установлено, что ускоряющее действие третичного бутилванадата на процесс автоокисления чрезвычайно высоко.

* * *

Часть экспериментальной работы была выполнена студентами дипломантами Сани Ш., Сантлер И., Вольфнер А. и Чанади М., за что с признательностью приношу им свою благодарность.

Литература

1. KARSTEN, E.: Farben, Lacke, Anstrichstoffe, **3**, 69 (1949).
2. ZETTMLOYER, A. C., R. R. MYERS: Ind. Eng. Chem., **46**, 2223 (1954).
3. EFRAIN: Das Vanadin und seine Verbindungen (1904).
4. USP. 2683140 (1954), C. A. 13273 (1954).
5. I. VERES: Kandidátusi disszertáció, 1955.
6. RHODES, F. H., K. S. CHEN: Ind. Eng. Chem., **14**, 222 (1922).
7. SKELLON, J. H.: J. Chem. Soc., 3414 (1954).
8. J. H. SKELLON, M. N. THRUSTON: J. Chem. Soc., 138 (1953).
9. H. HADERT: Rezeptbuch für die Farben u. Lackindustrie, Leipzig, 1940, I. 495.
10. SKELLON, J. H.: J. Soc. Chem. Ind. **67**, 365 (1948).
11. USP. 2220041 (1939).
12. PRANDTL, W., L. HESS: Z. anorg. Chem., **82**, 103 (1913).
13. I. VERES: M. Kém. Folyóirat, **57**, 299 (1951).
14. JUHÁSZ, K.: Per. Polytechn., Chem. Eng., **6**, 203 (1962).

К. ЮХАС; Будапешт, XI., Stoczek u. 2. Венгрия