

Рябов В.Г., Туманян Б.П. и др. // *Химия и технология топлив и масел.* – 2001. – №3. – С. 16–17. 7. Хакимуллин Ю.Н., Кимельблат В.И., Чеботарева И.Г. и др. // *Мех. композит. матер.* – 2000. – 36. – №5. – С. 691-700. 8. Криницький В.В., Гринишин О.Б., Братичак М.М. // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”.* – №553. – 2006. – С.318–320. 9. Гринишин О.Б., Братичак М.М. Криницький В.В. // *Нафтова і газова промисловість.* – 2007. – №1. – С. 46–47.

УДК 678.643

Т.І. Червінський, М.М. Братичак

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

ОДЕРЖАННЯ ПЕРОКСИДНОЇ ПОХІДНОЇ ДІАНОВОЇ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ ЕД-20 У СЕРЕДОВИЩІ ТОЛУЕНУ

© Червінський Т.І., Братичак М.М., 2007

Показано можливість одержання пероксидної похідної на основі діанової епоксидної смоли ЕД-20 та гідропероксиду трет-бутилу в середовищі толуену у присутності каталітичної суміші, що складається з 18-краун-6 та хлориду цинку. Вивчено вплив температури й тривалості процесу на основні показники одержаного продукту.

The obtaining of peroxy derivative based on ED-20 dianic epoxy resin and tert-butyl hydroperoxide in the medium of toluene in the presence of catalytic system consisting of 18-Crown-6 and zinc chloride has been fulfilled. The effect of temperature and process time on the main characteristics of synthesized product has been examined.

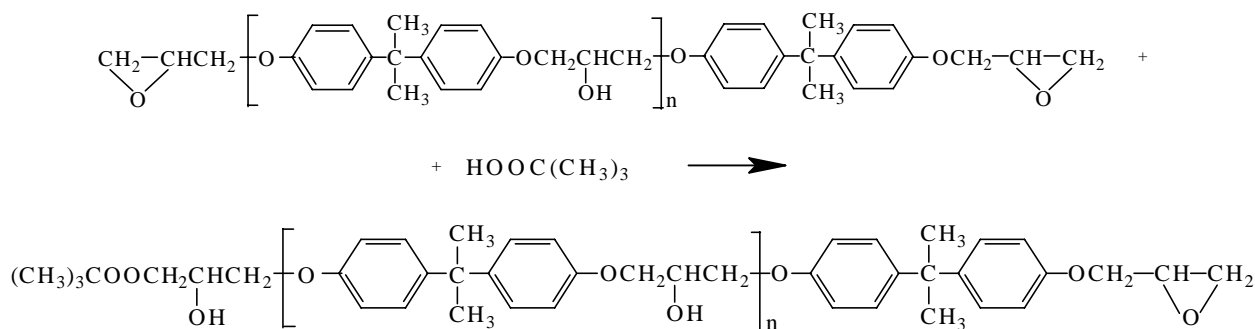
Постановка проблеми. Розширення сфери застосування полімерних матеріалів у різних галузях народного господарства, а також підвищення вимог, які ставляться до експлуатаційних характеристик виробів на їх основі, вимагає створення нових полімерів, а також покращання властивостей вже існуючих. Тому важливим є одержання полімерів, які б за певних температурних умов давали можливість створювати різні продукти із задовільними експлуатаційними характеристиками. Цього можна досягнути у разі поєднання властивостей різних за природою полімерів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Раніше було показано [1–3], що хімічну модифікацію епоксидних смол гідропероксидами можна проводити в присутності неорганічної основи [1, 2], кислот Льюїса [3], четвертинних солей амонію [4] та краун-етерів [5]. Синтез пероксидних олігомерів у присутності луку потребує, по-перше, значної кількості самого луку [1, 2], а по-друге, у такому разі не відбувається повна заміна епоксидних груп на -О-О- зв'язки. Крім цього, здійснюючи хімічну модифікацію епоксидних смол при 323 К і вище в присутності неорганічних основ, можна спостерігати розклад пероксидних груп, що призводить до їх зменшення у цільовому продукті. Використання кислот Льюїса [3] для процесу модифікації епоксидних смол гідропероксидами призводить до повної заміни епоксидних груп на пероксидні. Водночас при цьому можуть виникати побічні реакції, переважно – полімеризація смол за епоксидними групами [3]. Синтез пероксидних похідних епоксидних смол у присутності четвертинних солей амонію є тривалим (16–24 год.) [4] й при цьому також не спостерігається повної заміни епоксидних груп на -О-О- зв'язки. Однак, використання краун-етерів у поєднанні з неорганічними солями в середовищі органічних розчинників (2-пропанол, 1,4-діоксан, ацетон) дає можливість регулювання процесу заміни епоксидних груп на пероксидні [5]. Незважаючи на позитивне процесу, проведення реакції у середовищі розчинного у воді розчинника, яким є 2-пропанол, 1,4-діоксан та ацетон, такий процес має низку недоліків. Головним недоліком є трудність виділення цільового продукту з реакційного

середовища внаслідок відмивання водою каталітичної системи. Такий недолік можна усунути внаслідок проведення реакції у середовищі розчинника, який не розчинний у воді, наприклад, толуен.

Мета роботи. Одержати пероксидну похідну на основі діанової епоксидної смоли ЕД-20 та гідропероксиду трет-бутилу у середовищі толуену в присутності каталітичної суміші, яка складається з 18-краун-6 та хлориду цинку.

Обговорення результатів. Хімічна модифікація діанової епоксидної смоли ЕД-20 гідропероксидом трет-бутилу (ГПТБ) у середовищі толуену в присутності 18-краун-6 та хлориду цинку відбувається за таким рівнянням:



У роботі використано промислову епоксидну смолу марки ЕД-20 з молекулярною масою (M_n) 350 та епоксидним числом (е.ч.) 20,4 %. Гідропероксид трет-бутилу був 89 % концентрації. Каталітичною системою слугувала суміш, що складається із 18-краун-6 + ZnCl_2 у молекулярному співвідношенні 1:3. 18-Краун-6 використовували у вигляді 25%-го водного розчину, ZnCl_2 – у вигляді 20%-го водного розчину. Кількість краун-етеру становила 6,67 % мольн. у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи смоли.

Кінетику процесу хімічної модифікації смоли ЕД-20 ГПТБ вивчали у термостатованому тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, зворотним холодильником та термометром. У реактор поміщали смолу, розчинник і ГПТБ, нагрівали з точністю $\pm 0,1^\circ \text{C}$ до певної температури (313, 323 або 333 К) та додавали водний розчин каталізатора. Після досягнення необхідної тривалості процесу відділяли каталітичну систему, а органічний шар висушували під вакуумом до постійної маси. У виділеному продукті визначали вміст епоксидних груп, активний кисень ($[\text{O}_{\text{акт}}]$) та молекулярну масу кріоскопічним методом у 1,4-діоксані. Результати із вивчення впливу температури й тривалості процесу на характеристику одержаних пероксидних олігомерів показані на рис. 1–3.

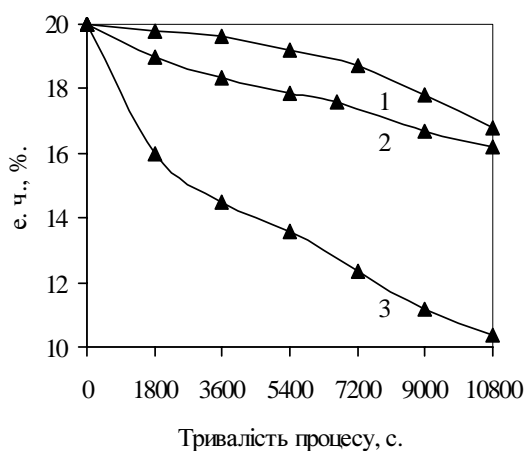


Рис. 1. Залежність вмісту епоксидних груп у синтезованому пероксидному олігомері від тривалості процесу при 1 – 313; 2 – 323; 3 – 333 К.

З рис. 1 видно, що зі збільшенням тривалості процесу вміст епоксидних груп у синтезованих олігомерах зменшується, що вказує на розкриття епоксидних груп смоли ЕД-20 та приєднання молекул ГПТБ. Водночас, при 333 К спостерігається найбільше зменшення епоксидних груп, тоді як при 313 К – найменше їх зменшення. Потрібно відзначити, що при 333 К існує перебіг побічних реакцій, про що свідчить потемніння реакційної маси.

З рис. 2 можемо помітити, що із підвищенням температури та тривалості процесу вміст пероксидних груп зростає, причому найбільше зростання -О-О- груп спостерігається при 333 К. Однак, беручи до уваги можливість розкладу при 333 К як ГПТБ, так і кінцевого продукту, оптимальною температурою процесу вибрано 323 К.

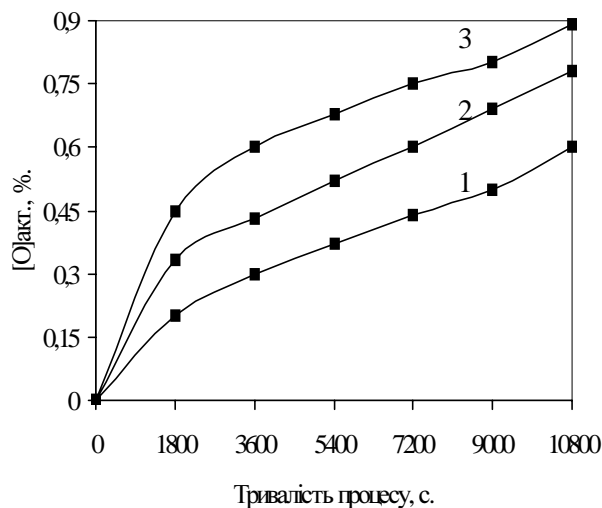


Рис. 2. Залежність вмісту активного кисню у синтезованому пероксидному олігомері від тривалості процесу при 1 – 313; 2 – 323; 3 – 333 К

З рис. 3 видно, що молекулярна маса синтезованих пероксидних олігомерів практично не залежить від температури реакції, а лише від тривалості процесу.

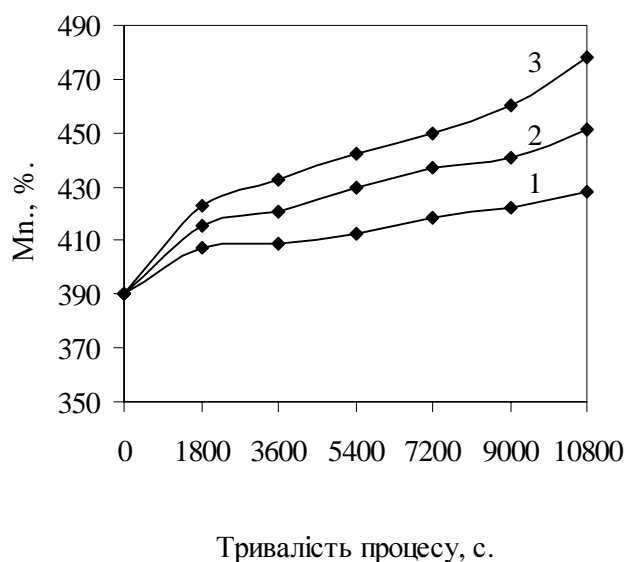


Рис. 3. Залежність величини молекулярної маси синтезованого пероксидного олігомеру від тривалості процесу при 1 – 313; 2 – 323; 3 – 333 К

З попередньої роботи відомо [6], що для успішного використання пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-20 у композиційних системах на основі епоксидних смол необхідно, щоб у модифікованому продукті тільки половину епоксидних груп було замінено на пероксидні. Для цього за методикою роботи [5] було проведено модифікацію епоксидної смоли ЕД-20 ГПТБ у середовищі толуену. Концентрацію епоксидних груп у реакційному середовищі визначали за формулою

$$[C] = \frac{V_x - (V_p - V_k) \cdot N}{V_n},$$

де [C] – концентрація епоксидних груп, моль/л; V_x – об'єм лугу, що був витрачений на титрування робочого розчину, мл; V_p – об'єм лугу, що був витрачений на титрування відібраної проби з реакційного середовища, мл; V_k – об'єм лугу, що був витрачений на титрування каталізатора відібраної проби з реакційного середовища, мл; N – нормальність розчину лугу; V_n – об'єм відібраної проби, мл.

Отримані результати зображені на рис. 4.

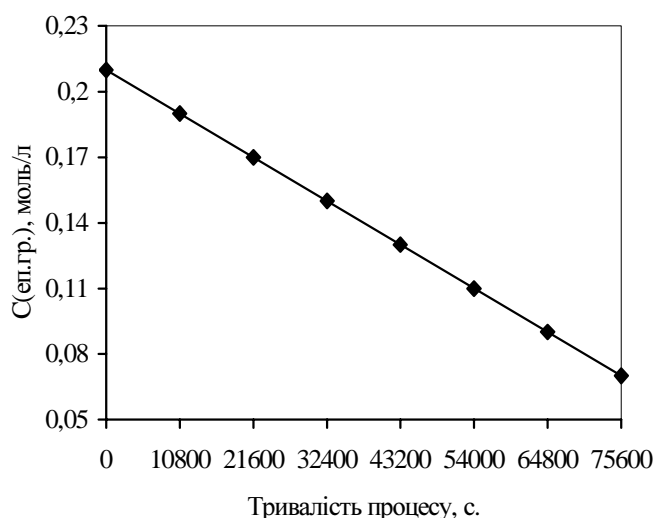


Рис. 4. Залежність концентрації епоксидних груп від тривалості процесу при 323 К

Із рис. 4 видно, що зменшення концентрації епоксидних груп наполовину у модифікованому продукті може бути досягнуто за 14 год.

Пероксидну похідну на основі епоксидної смоли ЕД-20 та ГПТБ синтезували у тригорлому реакторі, обладнаному зворотним холодильником, механічним перемішуванням й термометром. У реактор завантажували 100 г епоксидної смоли та 500 мл розчинника (толуену). Розчин термостатували при 323 К і при неперервному перемішуванні додавали 60,6 г ГПТБ, 8,2 г 18-краун-6 і 12,7 г $ZnCl_2$. Тривалість синтезу становила 14 год. Після закінчення процесу реакційну масу переносили у ділільну воронку, відділяли водяний шар каталізатора, а органічний – промивали водою до нейтральної реакції. Пероксидний олігомер відділяли внаслідок його переосадження із толуену петролейним етером. Після висушування олігомеру під вакуумом до постійної маси отримували 153 г продукту, світло-жовтого кольору з M_n 480, $[O]_{акт}$ 2,5 % та е.ч. 9,6 %. Синтезований продукт розчинний в ацетоні, 1,4-діоксані, бензені та толуені та може бути використаний як активний додаток до епокси-полімерних сумішей з метою одержання захисних лакових покриттів.

Висновки. У середовищі толуену на основі діанової епоксидної смоли ЕД-20 та гідро-пероксиду трет-бутилу у присутності каталітичної суміші, що складається з 18-краун-6 й хлориду

цинку, одержаний пероксидний олігомер, що містить, з одного боку, молекули пероксидні, а з іншого, епоксидні групи. Наявність функціональних груп (пероксидних і епоксидних) у синтезованому олігомері підтверджено хімічними методами аналізу. Вивчено вплив температури й тривалості процесу на вміст епоксидних груп, активного кисню та молекулярної маси у модифікованому продукті.

1. А.С. 455979 СССР МКИ С 08Д30/04. Способ получения модифицированных эпоксидных смол / В.А. Пучин, М.Н. Братычак, Г.И. Елагин / опубл. 05.01.1975. Бюл. №1. – С. 56. 2. Братычак М.Н., Медведевских Ю.Г., Кучер Р.В. Химическое модифицирование эпоксидных смол трет-бутилгидропероксидом // Укр. хим. журн. – 1983. – т.47 – №8. – С. 878–882. 3. Братычак М.Н., Медведевских Ю.Г., Бычков В.А., Пучин В.А. Химическое модифицирование эпоксидной смолы ЭД-20 трет-бутилгидропероксидом в присутствии эфирата трехфтористого бора // Укр. хим. журн. – 1988. – Т.54 – №2. – С.211–215. 4. Базиляк Л.И., Медведевских Ю.Г., Братычак М.Н. Химическая модификация диановой эпоксидной смолы ЭД-22 гидропероксидами в присутствии четвертичных аммониевых солей. // Укр. хим. журн. – 2001. – Т. 67. – №11. – С. 58–63. 5. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б., Гевусь О.І., Кінаш Н.І. Хімічна модифікація епоксидних смол гідропероксидами в присутності каталітичної системи 18-краун-6+ZnCl₂// Укр. хім. журн. – 2005. – № 5. – Т. 71. – С. 50–54. 6. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б., Намеснік Я., Кронідовська А. Структурування епокси-олігоестерних сумішей в присутності пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-20 // Укр. хім. журн. – 2006. – № 7. – Т. 72. – С. 58–63.

УДК 543062:661.185.1

М. Пачуський*, О.Б. Гринишин**, А. Стипупковський*,
Т. Вішнєвський*, М. Щавінський*

* Варшавська політехніка, Інститут хімії, Плоцьк, Польща

**Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

СОЛЮБІЛІЗАЦІЯ ВОДИ У ВУГЛЕВОДНЯХ.

II. ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН У БЕНЗИНАХ

© Пачуський М., Гринишин О.Б., Стипупковський А., Вішнєвський Т., Щавінський М., 2007

Наведено результати експериментальних досліджень щодо впливу введення поверхнево-активних речовин до різних типів автомобільних бензинів з метою запобігання виділення з них води або льоду. Запропоновано варіанти використання обводнених бензинів та бензинів, що містять біоетанол.

The work deals with the experimental results concerning effect of surface-active compounds introduction into different sorts of automobile fuels with the aim of water or ice removing. Different applications of anhydrous gasoline and gasoline containing bioethanol have been suggested.

Постановка проблеми. Вміст води в товарних автомобільних бензинах, що переважає розчинну здатність, спричиняє помутніння палива, а взимку – випадання кристалів льоду. Вода спричиняє корозію металів та створює загрозу розмноження мікроорганізмів у паливі. У біопаливах, що містять етанол, вода може виділятися у вигляді окремої фази. Зв'язування вільної (диспергованої) води введенням у бензини додатків знижує їх мутність, запобігає корозії, кристалізації води та розмноженню мікроорганізмів у бензині. У бензинах, що містять етанол, стабілізатор знижує температуру розділення фаз. Отже, солубілізація води в бензинах є одним з методів забезпечення їхньої високої якості.