

А.С. Федорів, Б.Л. Литвин, Р.М. Вишневський, І.Р. Соляник*
 Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
 *ЗАТ ТОС "Барва"

ОДЕРЖАННЯ КАТІОННИХ ПАР ВЗАЄМОДІЄЮ КУБОВОГО ЗАЛИШКУ ВИРОБНИЦТВА β -ОКСІЕТИЛЕТИЛЕНДІАМІНУ З ЖИРАМИ ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ ЇХ ПІД ЧАС ОБРОБКИ ПОВЕРХНІ ШКІРИ ТА ХУТРА

© Федорів А.С., Литвин Б.Л., Вишневський Р.М., Соляник І.Р., 2007

Під час роботи на основі рослинних жирів отримано нові іоногенні поверхнево-активні речовини. Підібрано оптимальні параметри синтезу, а саме: співвідношення ріпакової олії і кубового залишку, температуру реакції і час реакції. Досліджено фізико-хімічні властивості речовин катіонного характеру та доведено можливість їхнього використання як текстильно допоміжних реагентів під час обробки поверхні шкіри та хутра.

In the process of work it is got new ionogenic superficially active matters on the basis of vegetable fats. The optimum parameters of synthesis are neat, namely correlation of rape oil and cube remain, temperature of reaction and time of reaction. Physical and chemical properties of matters of cationic character are explored and possibility is proved of their use in quality textile auxiliary reagents at treatment of surface of skin and fur.

Постановка проблеми. На фірмі "БАРВА" під час виробництва β -оксіетилетилендіаміну (β -ОЕЕДА) є відходи від продукту – кубовий залишок, який має активний азот і може використовуватись під час синтезу катіонних поверхнево-активних речовин (ПАР), що можуть виступати як жируючі препарати. У цьому аспекті найбільшого розповсюдження у нас і за кордоном має метод отримання четвертинних амонієвих солей (ЧАС) із природними або синтетичними кислотами. У шкіряній промисловості для жирування шкіри використовують імпорتنі препарати, вітчизняних порівняно мало.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Жирування є важливим процесом виробництва шкір і хутра, який впливає на їхні фізико-механічні властивості. Суть жирування полягає в введенні в напівфабрикат жируючих речовин, які адсорбуючись на поверхні волокон, розділяють їх, роблячи шкіру м'якою. Жируючі речовини роблять шкіру гідрофобною і маловодопроникною, а також змашують поверхню волокон, підвищують пластичність шкіри.

У шкіряній промисловості як жируючі речовини використовують продукти модифікації природних жирів і масел, продукти переробки нафти і синтетичні жири.

Найчастіше використовують такі природні жири і масла:

- а) жири тваринні;
- б) жири морських тварин і риб;
- в) рослинні жири та продукти їх переробки (ріпакова, кокосова олії, вищі жирні кислоти – (ВЖК) тощо.

Із синтетичних жирів найбільше використовуються в шкіряній промисловості продукти переробки нафти, а саме: індустриальне масло 20, парафін, синтетичні жирні кислоти, синтетичні жирні спирти і їх ефіри. Порівняно з натуральними жирами вони не піддаються окисленню і стабільніші за хімічним складом і фізичними властивостями, що є дуже важливо.

Крім природних і синтетичних жирів у виробництві шкір використовують емульгуючі, змочувальні і мийні речовини, а саме: алкілсульфати, алкілсульфонати, катіонні емульгатори.

Економічна роль катіонних ПАР, незважаючи на малий обсяг їх виробництва, перевищує економічну значимість аніонних ПАР. Це зумовлено універсальністю дії катіонних ПАР, як

правило, меншою концентрацією ефективної дії, можливість отримання на базі одного класу сполук більшого асортименту ПАР із заданими властивостями і діапазоном дії. Але найголовніше – це можливість застосування катіонних ПАР для технічних цілей. КПАР набули промислового значення починаючи з 1935 р., коли були відкриті їх бактерицидні властивості. У теперішній час їх застосовують ще і як антистатики, пом'якшувачі текстилю, запобіжники від корозії, піногасники, флотореагенти, присадки тощо [1].

Вихідною сировиною для синтезу КПАР є первинні, вторинні і третинні аміни. Основний процес синтезу четвертинних солей амонієвих основ – кватернізація третинних алкіламінів. Симетричні аміни мало застосовуються і не отримали промислового розвитку. Більше значення мають несиметричні аміни. Для виробництва КПАР типу солей четвертинних амонієвих основ першорядне значення мають процеси отримання несиметричних третинних жирних амінів.

Мета роботи. З метою переробки β-ОЕЕДА отримати катіонні поверхнево-активні речовини (аміни), а саме: взаємодією кубового залишку із ріпаковою (продукт – катіонний жир) і кокосовою (продукт – барвамід) оліями та з вищими жирними кислотами фракції C₁₀-C₁₃, або C₁₆-C₂₀ (барвамід К -10-13). Розробити оптимальні умови процесу синтезу.

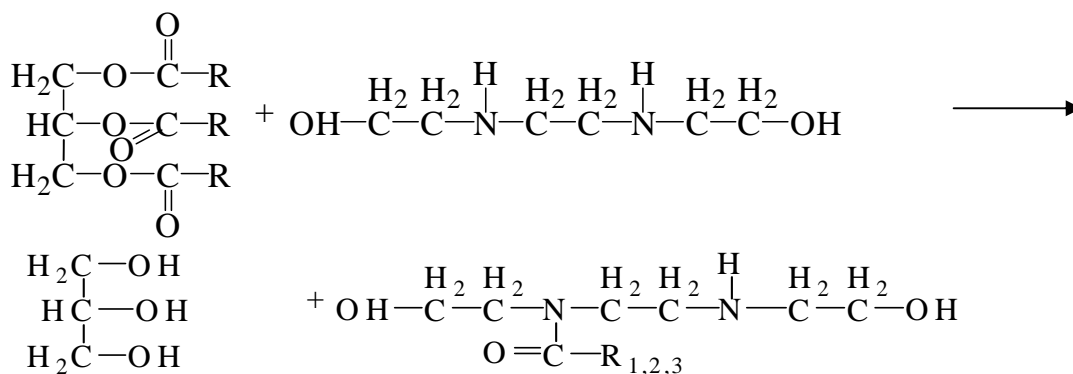
Ці продукти мали би застосовуватись як:

- основа для виготовлення водяних емульсій, зокрема змазувально-охолоджувальних рідин для обробки металів [2];
- емульсія для антикорозійного міжопераційного (тимчасового) захисту виробів металу [2];
- добавка до мінеральних мастил для захисту від корозії, наприклад сільськогосподарської техніки [2];
- як жируючий допоміжний препарат під час обробки шкіри та хутра [2, 3, 4].

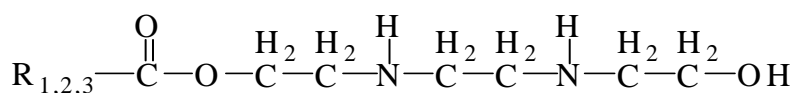
Опис методики експериментів

I. Одержання катіонного жиру. Катіонний жир – це продукт взаємодії ріпакової олії та кубового залишку β-оксіетилетилендіаміну, який в лабораторних умовах одержують за такою методикою. У тригорлу колбу, оснащену мішалкою, термометром, алотермовою банею завантажують розрахункову кількість ріпакової олії, кубовий залишок підігрітий до температури 60–70°C, вмикають нагрівання, мішалку. Реакційну масу нагрівають до температури 150–165°C і витримують протягом 6 год. Після закінчення витримки відбирають пробу на аналіз. У разі позитивного результату аналізу відмикають нагрівання, масу охолоджують до температури 40–50°C і вивантажують з колби. За негативного результату аналізу витримку продовжують.

Хімізм процесу



можливий також продукт



$$\text{де } \left. \begin{aligned} R_1 &= C_n H_{2n+1}, \\ R_2 &= C_n H_{2n-1}, \\ R_3 &= C_n H_{2n-3} \end{aligned} \right\} n=15-21$$

II. Одержання “Барвамиду” C_{10} - C_{13} (C_{16} - C_{20}). Цей продукт одержують під час взаємодії β -оксіетилетилендіаміну та вищих жирних кислот (ВЖК) фракції C_{10} - C_{13} або C_{16} - C_{20} з подальшою нейтралізацією оцтовою кислотою. Процес одержання продукту складається з двох стадій.

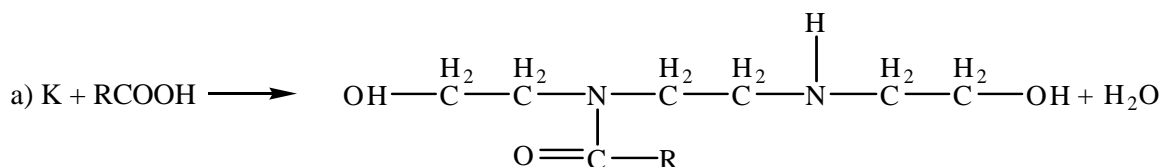
а) **одержання амідоаміну.** У чотиригорлу колбу завантажують кубовий залишок, підігрітий до 60—70°C ВЖК фракції C_{10} - C_{13} (C_{16} - C_{20}), вмикають нагрівання і мішалку. Під час постійного продування азотом і температурі реакційної маси 140°C починає відганятися вода, можливе спінювання реакційної маси. Реакційну масу нагрівають до 165°C і дають витримку протягом трьох годин під час продування азотом.

Після закінчення витримки відбирають пробу реакційної маси на аналіз. У разі позитивного результату аналізу вмикають нагрівання і масу охолоджують. У разі негативного результату аналізу витримку продовжують на 1 год.

б) **одержання оцтовокислої солі.** У тригорлу колбу завантажують з попередньої стадії амідоамін, вмикають розмішування і завантажують розрахункову кількість води.

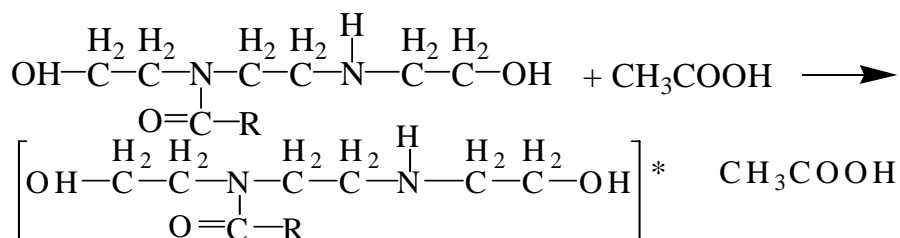
Розмішують реакційну масу протягом 10–15 хв. Оцтовою кислотою доводять рН реакційної маси до 7,5–8. Готовий продукт вивантажують і аналізують.

Хімізм процесу



де R = C_{10} - C_{13} , або C_{16} - C_{20} ; K- кубовий залишок при в-ві β -ОЕЕДА

б)



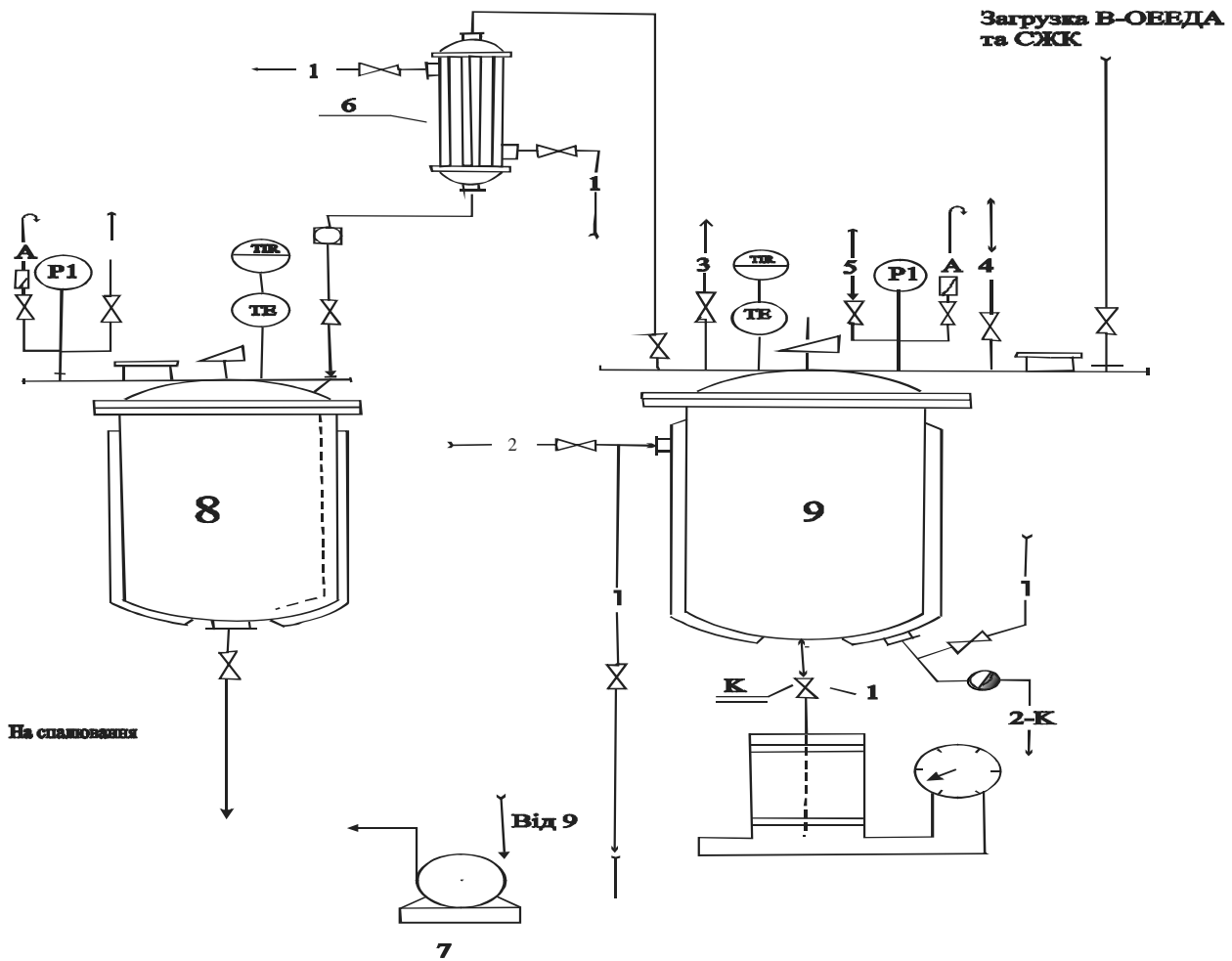
III. Одержання “Барвамиду”. Барвамід – це оцтовокисла сіль продукту взаємодії β -оксіетилетилендіаміну та кокосової олії. Одержується в лабораторних умовах у дві стадії.

а) **одержання амідоаміну.** У колбу завантажують розрахункові кількості кубового залишку та кокосової олії, попередньо підігрітих до 60–70°C. Вмикають мішалку і нагрівання. Створюють “азотну подушку” подачею азоту через капіляр поверх реакційної маси. Реакційну масу нагрівають до 135–140°C під час постійного розмішування та подачі азоту. При цій температурі можливий відгін вологи з вихідної сировини. Далі температуру збільшують до 160–165°C і дають витримку протягом 6 год. По закінченні витримки відбирають пробу реакційної маси на кінець реакції. Проба реакційної маси повинна розчинятися в 0,05N розчині соляної кислоти без сторонніх завислих включень. За негативного результату аналізу витримку продовжують на 2 год. У разі позитивного результату аналізу відмикають нагрівання і після самоохолодження реакційної маси до 40–50°C знімають "азотну подушку".

б) **одержання оцтовокислої солі.** До реакційної маси попередньої стадії, охолодженої до 40–50°C, завантажують розрахункову кількість води і розмішують протягом 20 хв. Потім додають 42,3 см³ оцтової кислоти, розмішують, доводять рН реакційної маси до 7,5–8,0 і продовжують розмішування протягом 1 год.

Хімізм процесу та продукт реакції аналогічний п. II.

У промисловості згадані вище продукти виготовляють на технологічній схемі, що зображена на рисунку.



Технологічна схема для виробництва катіонних ПАР:

- A – повітряник; К – кран пробковий; I – вода зворотна;
 2 – пара до 0,3 МПа (3кгс/см²); 3 – вакуум; 2-К – конденсат паровий;
 4 – азотне “дихання”; 5 – азот стиснутий до 0,3 МПа;
 6 – теплообмінник; 7 – вакуум-насос; 8 – збірник води; 9 – реактор*

Конденсацію кубового залишку β - ОВЕДА з СЖК фракції $C_{10} - C_{13}$ ($C_{16} - C_{20}$, оліями) проводять у реакторі (9). Реактор – емальований вертикальний апарат, оснащений якірною мішалкою з частотою обертання $n = 480$ об/хв, нижнім пуском. Вакуум – насос (7) типу ВН, потужністю $Q = 50 \text{ дм}^3/\text{с}$. Реактор промивають водою, продувають азотом, створюють вакуум із залишковим тиском не більше 3,33 кПа (25 мм.рт.ст) вакуум-насосом (7). Попередньо підігрітий в плавильній камері до 60–70°C кубовий залишок за допомогою вакууму завантажують в реактор (9). СЖК фракції $C_{10} - C_{13}$ (або $C_{16} - C_{20}$, або олії) також завантажують вакуумом протягом 20 хв. Після закінчення завантаження зупиняють вакуум-насос, подачею азоту в апарат знімають вакуум у реакторі. Вмикають мішалку. Під шар реакційної маси тиском азоту 250–300 мм. вод. ст. (0,002 – 0,003МПа) дають азотне “дихання” поз. (4). Реакційну масу в реакторі нагрівають подачею в “сорочку” апарата пари 10 кгс/см² до 140°C при ввімкненому прямому холодильнику (6), який охолоджується оборотною водою (1). Під час відгонки води з реактора можливе спінування реакційної маси. Відгін води надсилають в приймач (8). Кінець відгонки визначають закінченням відгону по оглядовому ліхтарю за незмінної температури реакційної маси. Далі піднімають температуру реакційної маси до 165°C і дають витримку протягом трьох годин. Після закінчення витримки

відбирають пробу на кінець реакції. У разі позитивного результату аналізу вимикають нагрівання, реакційну масу охолоджують до $40\pm 5^{\circ}\text{C}$, знімають азотне “дихання”. У разі негативного результату аналізу витримку продовжують ще одну годину. У разі отримання оцтовокислих солей продукту в реактор при температурі 40°C вакуумом завантажують воду, перемішують 15хв, потім вакуумом завантажують оцтову кислоту, перемішують, доводять рН реакційної маси до 7,5–8 і вивантажують.

Результати досліджень та їх обговорення Лабораторними випробуваннями підтверджено, що одержаний амідоамін (опис див. п. I) може виступати як катіоноактивний жир. Під час роботи проведено досліди для підбору оптимальних параметрів синтезу, а саме: співвідношення ріпакової олії і кубового залишку, температуру реакції і час реакції. Результати досліджень наведено у таблиці.

Зведена таблиця характеристик продукту

Назва параметрів	Дослід 1	Дослід 2	Дослід 3	Дослід 4	Дослід 5	Дослід 6	Дослід 7	Дослід 8
Співвідношення ріпакової олії: кубового залишку (мольне)	1:1	1:1	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3
Температура реакції, $^{\circ}\text{C}$	120-130	150-165	150-165	150-165	120-130	120-130	150-165	150-165
Час реакції, год	6	6	6	3-4	3-4	6	6	6
Стійкість 5% водяної емульсії	добра	добра	добра	слабка	слабка	слабка	добра	добра
Практичні випробування	незадов.	незадов.	задов.	задов.	задов.	задов.	задов.	задов.

Отриманий за оптимальних параметрів катіонний жир являє собою в'язку рідину темно-коричневого кольору із специфічним запахом. Розчинний у воді, спирті, ацетоні, не розчинний у бензолі, толуолі.

Катіонний жир належить до класу катіоноактивних речовин. Цей продукт можна застосовувати як жируючу допоміжну речовину під час виробки шкіри і хутра.

Катіонний жир в нормальних умовах не деструктується, не полімеризується, не окислюється, не гідролізується. У разі спалювання на повітрі не утворює токсичних речовин. Піддається гідролізу під час попадання на нього великої кількості водного розчину лугу з утворенням солей жирних кислот і оксіетильованих етилендіамінів. Жир катіоноактивний, малонебезпечна, горюча речовина, відповідає четвертому класу небезпеки за ГОСТ 12.1.007.

Продукт не спричиняє клінічної картини отруєння. Викликає розвиток стану гострої інтоксикації. Володіє незначною подразнювальною дією на шкіру та різко вираженою подразнювальною дією на слизові оболонки очей. Прогнозується слабка кумулятивна активність. Можлива сенсibilізація організму. Жир катіоноактивний, нелетка сполука, попадання його в атмосферу повітря і повітря робочої зони практично неможливе.

Одержані оцтовокислі солі продуктів взаємодії кубового залишку β -оксіетилетилендіаміну та ВЖК фракції $\text{C}_{10} - \text{C}_{13}$ ($\text{C}_{16}-\text{C}_{20}$) (див. п. II) та кокосової олії (див. п. III) проявляють поверхневу активність. Ці продукти можна зарахувати до ПАР слабо-катіонного характеру.

За фізичними властивостями кожен продукт являє собою в'язку рідину темно-коричневого кольору зі специфічним запахом. Розчиняється у воді, спирті, ацетоні, не розчинний у бензолі, толуолі. Продукт не піддається полімеризації, не окисляється, не піддається деструкції та гідролізу при нормальних умовах. У разі потрапляння в продукт великих кількостей їдких лугів можливий гідроліз з утворенням солей жирних кислот та оксіетильованого етилендіаміну при цьому газоподібні токсичні продукти не утворюються. Вміст води в продуктах реакції не більше 50%.

За фізико-хімічними показниками кожен продукт відповідає таким нормам:

№	Назва показників	Норма
1	Зовнішній вигляд розчину в 0,05н. НСІ	Розчин однорідний без сторонніх завислих включень
2	Вміст основної речовини, в межах, %	не менше 50
3	Показник концентрації водневих іонів (рН) 1% розчину	7,5-8

Оцтовокисла сіль продуктів взаємодії кубового залишку β -оксіетилетилендіаміну та ВЖК фракції $C_{10} - C_{13}$ ($C_{16}-C_{20}$) – негорюча, нелетка речовина. Продукти рекомендується використовувати під час фарбування шкіри і хутра як допоміжні речовини.

Висновки. Отже, на основі досліджень встановлено можливість одержання поверхнево-активних речовин із жирів та відходів виробництва β -ОЕЕДА. Одержані продукти проявляють катіонні властивості та характеризуються хорошою стабільністю. Ці матеріали можна використовувати як жируючі препарати в текстильній промисловості.

1. Литвин Б.Л., Шийчук О.В. *Хімія і технологія поверхнево-активних речовин.* – Івано-Франківськ: Прикарпатський нац. ун-т ім. Василя Стефаника, 1999. – 59 с. 2. Барвямід К-10-13. Технічні умови. ТУУ00205601-55-93, дійсні від 3.12.1993 до 5.12.1996р. 3. Барвямід 2К. Технічні умови. ТУ У 24.1-32257423-118-2005. Надано чинності 02.2005. 4. Жир катіоноактивний Р-1. Технічні умови. ТУ У 24.6-00205601.093-2001. Введено в дію 13.07.2001р.

УДК 541.128.13

О.Е. Барановська

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

АЛКОГОЛІЗ ДИХЛОРАНГІДРИДУ ІЗОФТАЛЕВОЇ КИСЛОТИ АЛІЛОВИМ СПИРТОМ

© Барановська О.Е., 2007

Досліджено алкоголіз дихлорангїдриду ізофталевої кислоти аліловим спиртом у середовищі розчинника петролейного етеру. Встановлено оптимальні умови здійснення процесу з отриманням якнайбільших виходів діалілового естеру ізофталевої кислоти .

Alcoholysis of dichloranhydride of isophthalic acid by allyl alcohol in the medium of petroleum ether has been investigated. Optimum conditions of carrying out the process to obtain maximum yields of diallyl ester of isophthalic acid have been determined.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Діалілові естери ароматичних дикарбонових кислот фталевої й ізофталевої використовуються як мономерні матеріали для одержання полімерів, надаючи їм низку цінних властивостей. Полідіалілфталати – це тверда, безбарвна, прозора склоподібна маса, що нагадує поліметилметакрилат, вони практично не взаємодіють з розчинниками, не змінюються під час нагрівання до 200° С і внаслідок цих особливостей дуже широко застосовуються у найрізноманітніших галузях промисловості і народного господарства. Виготовлення вказаних естерів та полімерів на їх основі посідає важливе місце у хімічній промисловості розвинених країн світу.

Діаліловий естер ізофталевої кислоти (діалілізофталат) застосовується для виробництва склопластиків, слоїстих матеріалів, стійких до дії розчинників, термо-, ударостійких матеріалів, заливних і просочувальних компаундів і покриттів.

Як сировину для одержання цього естеру використовують ізофталеву кислоту і аліловий спирт, а синтез можна здійснювати різними шляхами: перетворенням ізофталевої кислоти дією