

Реакційну масу переносять в ділільну лійку, промивають водою (4 рази по 50 мл). Нижній дихлоретановий шар переносять в перегонну колбу і відганяють дихлоретан при залишковому тиску 50 мм рт.ст. і температурі водяної бані 30...35 °С. Залишок сушать при залишковому тиску 1...2 мм рт.ст. Одержані олігоестери представляють собою жовті смолоподібні речовини. Їх виходи та характеристика наведені в табл.1, 2.

Методи аналізу:

Активний кисень в пероксидах визначали йодометричним методом за стандартною методикою, а кислотне число – титруванням ацетонового розчину олігоестеру 0,1 Н розчином КОН. ІЧ-спектри записували на спектрофотометрі М-80. Молекулярно-масовий розподіл визначали методом гель-проникючої хроматографії на хроматографі “Waters Co”.

1. Tokarev V., Voronov S., Serebyuk V., Kozar M., Bednarska O. // *Absorbtion Sci. Technol.* 1996. 14. (4). С.239. 2. Wagenknecht U., Tokarev V., Kretzschman B., Voronov S. // *EUROFILLERS '97. Manchester.* 1997. С.207. 3. Федорова В.А., Дончак В.А., Гаргаї К.И. и др. Синтез и поверхностно-активные свойства пероксидных стабилизаторов на основе полиэтиленгликолей // *Вестн. Львов. политехн. ин-та.* 1989. № 231. С.54-55. 4. Федорова В.А., Дончак В.А., Тимофеевич Н.Т. и др. Синтез и свойства олигоэфиров с пероксидными группами // *Пласт. массы.* 1990. № 4. С.15-17. 5. Федорова В.А., Дончак В.А., Мартынюк-Лотоцкая А.Н. Синтез эфиров пиромеллитовой кислоты // *Вестн. Львов. политехн. ин-та.* 1980. № 139. С.31-33. 6. Федорова В.А., Дончак В.А., Пучин В.А. и др. Синтез азотсодержащих пероксидных соединений // *Изв. вузов СССР. Химия и хим. Технология.* 1988. Т.31. № 11. С.28-31

УДК 547.538

Гургула Л.Г., Волошинець В.А., Собечко І.
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ФКХ

РОЗПОДІЛ МАЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ ЕФІРІВ МІЖ БЕНЗОЛОМ ТА ВОДОЮ

© Гургула Л.Г., Волошинець В.А., Собечко І., 2000

Досліджено розподіл малеїнової кислоти та її монобутилового та дибутилового ефірів між бензолом та водою. Розраховано коефіцієнт розподілу монобутилмалеїнату та оптимізовано процес очистки дибутилмалеїнату, отриманого реакцією етерифікації.

Investigated distribution maleic acid, monobutylester and dibutylester maleic acid between benzene and water. It were calculated koefficient distribution monobutylester maleic acid and optimized process clear dibutylester maleic acid.

Малеїнова кислота (МК) та її ефіри використовуються для модифікації полімерних матеріалів [1]. Тому синтез та дослідження властивостей вказаних речовин мають наукове та практичне значення.

У даній роботі отримували дибутиловий ефір малеїнової кислоти (ДБМ) етерифікацією МК бутиловим спиртом. Синтез проводили в тригорлій колбі з насадкою Діна-Старка в розчині бензолу. Каталізатор – сірчана кислота. Встановлено, що кінцева реакційна суміш завжди містила певну кількість монобутилового ефіру малеїнової кислоти (МБМ). Оскільки розчин бензолу після етерифікації для очистки ДБМ промивали водою, то для оптимізації процесу очистки необхідно дослідити розподіл МК, ДБМ та МБМ між водою та вказаним органічним розчинником.

Для дослідження використовували МК (ГОСТ 9803-61), ДБМ проаналізований хроматографічно та кріоскопічно, суміш МБМ та ДБМ, отриману в процесі етерифікації та проаналізовану хроматографічно та кріоскопічно.

Для вивчення розподілу в мірній колбі готували 25 мл вихідного розчину ДБМ конц. 1,5 моль/л. Поступовим розведенням вихідного розчину отримували розчини досліджуваної речовини різної концентрації (табл.1).

Таблиця 1

Розчини досліджуваної речовини різної концентрації

№ розчину	1	2	3	4	5
Концентрація ДБМ, моль/л	1,5	0,75	0,375	0,183	0,09

Розподіл ДБМ досліджували так. З кожного розчину відбирали проби по 10 мл та переносили в конічні колби об'ємом 50 мл, доливали до них по 10 мл дистильованої води, після чого їх струшували 15-20 хв та чекали на розшарування двох фаз. Далі проводили хроматографічний аналіз вихідного бензольного шару та бензольного шару після розподілу на вміст ДБМ на хроматографі ЛХМ-8МД. Умови хроматографічного аналізу:

Колонка, мм.	2000
Температура колонки для ДБМ, °С	222
Температура випарника для ДБМ, °С	275
Швидкість діаграмної стрічки, мм/хв	1800
Об'єм проби, мкл.	5

Встановлено, що весь ДБМ знаходиться в органічному шарі, тобто концентрація ефіру в бензольному шарі після розподілу не змінилася.

Розподіл МК досліджували аналогічно при тих самих концентраціях, що і ДБМ (табл.1) титруванням водного шару ($V=1$ мл) до розподілу та після розподілу 0,08N розчином КОН в присутності фенолфталеїну. Встановлено, що МК у всій області досліджуваних концентрацій розподіляється виключно у водну фазу.

Розподіл МБМ досліджували так. Хроматографічно та кріоскопічно встановлено, що суміш, отримана в результаті етерифікації МК бутиловим спиртом при вихідному мольному їх співвідношенні 1:1, містила 60 % МБМ та 40% ДБМ. Як показано вище, ДБМ не розподіляється у водну фазу. Тому для дослідження розподілу МБМ використовували суміш мономерів, отриману в результаті етерифікації. У мірній колбі об'ємом 25 мл готували розчин МБМ у бензолі, використовуючи суміш мономерів. Початкова концентрація моноєфіру становила 1,076 моль/л.

Поступовим розведенням вихідного розчину отримували нові розчини МБМ з такими концентраціями (табл.2).

Таблиця 2

Нові розчини МБМ з такими концентраціями

№ розчину	1	2	3	4	5
Концентрація МБМ, моль/л	1,076	0,538	0,269	0,134	0,067

Розподіл проводили за тією ж методикою, що і ДБМ та МК. Аналізували водний шар, відбираючи 1 мл останнього і титруючи розчином КОН з концентрацією 0,08 моль/л в присутності фенолфталеїну. За даними титрування визначали концентрацію МБМ, що перейшов у водний шар, тобто C_1 , моль/л. Крім того, хроматографічно аналізували бензольний шар на вміст МБМ, також відбираючи пробу об'ємом 1 мл.

Умови хроматографічного аналізу аналогічні умовам аналізу ДБМ, тільки температура колонки – 190 °С, випарника – 250 °С. На основі отриманих результатів визначили концентрацію МБМ, що залишився у бензольному шарі, C_2 , моль/л (табл.3).

Таблиця 3

Концентрація МБМ, що залишився у бензольному шарі, C_2 , моль/л

№ розчинів	C_0 (МБМ), моль/л	$V_{\text{КОН}}$, мл	C_0 (МБМ), моль/л	C_1 , моль/л (у воді)	C_2 , моль/л (в бензолі)	$\ln C_2$	$\ln C_1$	K	N
1	1,076	0,9	0,694	0,072	0,622	-0,475	-2,63	2,02	0,70
2	0,538	0,4	0,347	0,032	0,315	-1,16	-3,44		
3	0,269	0,3	0,174	0,024	0,150	-1,89	-3,73		
4	0,134	0,2	0,086	0,016	0,070	-2,66	-4,14		
5	0,067	0,1	0,043	0,008	0,035	-3,35	-4,83		

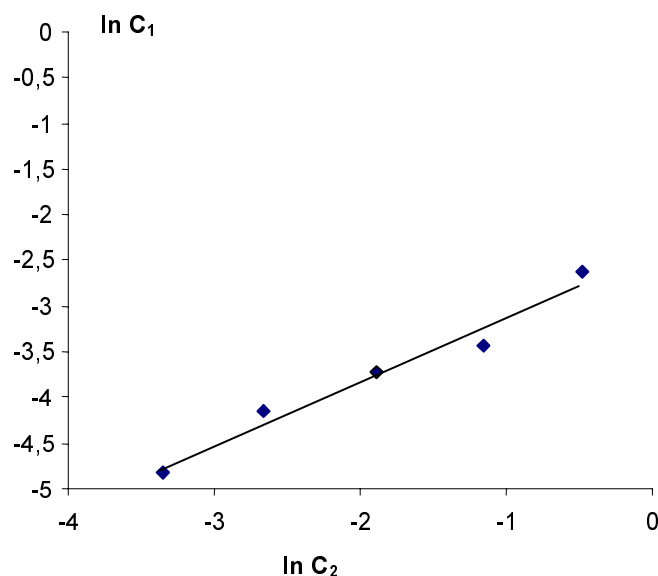


Рис.1. Визначення коефіцієнта розподілу МБМ між водою та бензолом.

За даними таблиці за законом розподілу [1] графічно (рис.1) визначали коефіцієнт розподілу ($K=2,02$).

Закон розподілу монобутилмалеїнату між бензолом та водою записується так

$$2.02 = \frac{C_2^{0.7}}{C_1}$$

На основі одержаних даних розподілу МБМ, ДБМ та МК було проаналізовано процес очистки ДБД бензольного розчину, отриманого в процесі етерифікації промивкою водою. Оскільки основними домішками після проведення етерифікації є МК, МБД., а МК, як показано вище, розчинна тільки в воді, то кількість промивок розраховували по МБД. Кінцева чистота продукту – ДБМ повинна становити 99,9%. Для цього було проаналізовано два варіанти промивок.

Отриманий бензольний розчин після етерифікації (об'ємом 120 мл), промивали водою (об'ємом 120 мл).

За формулою:

$$K = \frac{(g_0 - g_n) \cdot V_{H_2O}}{g_n \cdot V_b} \quad (1)$$

(де K – коефіцієнт розподілу МБМ ($K=2,02$); g_0 – початкова маса МБМ в складі одержаного ефіру, г; g_n – кінцева маса МБМ в складі одержаного ефіру, г; V_{H_2O} – об'єм води, що йде на відмивку МБМ, мл; V_b – об'єм бензолу) розраховували масу МБМ за умови, що кінцева концентрація ДБМ після екстракції повинна становити 99,9 %. На основі проведених розрахунків побудовано криву екстракції (рис.2) та встановлено, що для очистки ДБМ до вказаного ступеня чистоти необхідно провести 12 промивок бензольного шару, що отримується в результаті реакції, водою.

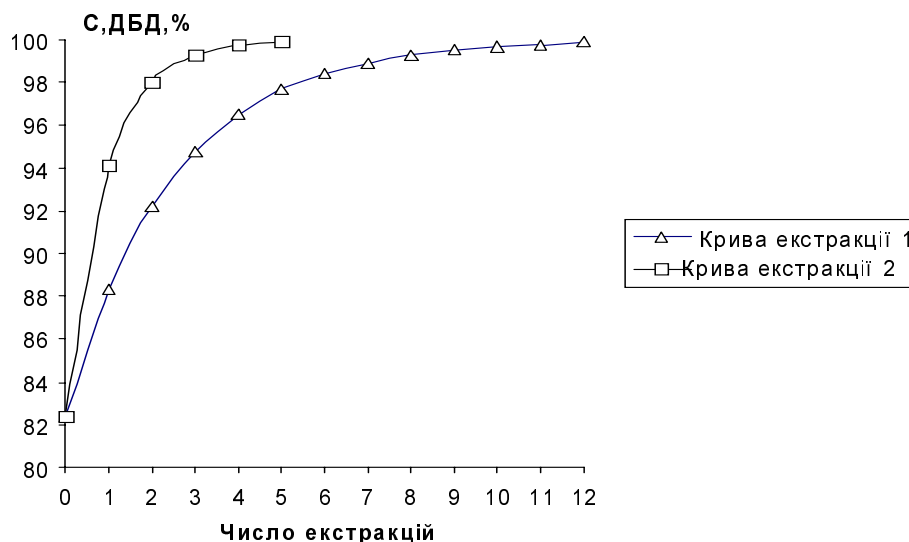


Рис.2. Залежність концентрації ДБД в суміші мономерів від кількості екстракцій МБМ водою.

Для зменшення кількості промивок з отриманої реакційної маси відганяли половину бензолу, отриманий розчин (60 мл) промивали 240 мл води. Користуючись тією ж формулою (1), проведено аналогічні розрахунки, побудовано криву екстракції 2 (рис.2) і встановлено, що для отримання 99,9 %-го ДБМ необхідно провести 5 екстракцій.

Отже, за другим варіантом кількість промивок реакційної маси для очистки дибутилмалеїнату зменшується з 12 до 5, відповідно при цьому зменшуються технологічні витрати та кількість промивних вод. Тобто проведені дослідження розподілу малеїнової кислоти та її бутилових ефірів між водною та бензольною фазами дозволяють оптимізувати процес синтезу дибутилмалеїнату.

1. Берлин А.А. Синтез и некоторые свойства полиэфиракрилатов // Химическая промышленность. 1960. № 2. С.102-109. 2. Стромберг А.Г, Семченко Д.П. Физическая химия. М., 1988.

УДК 541.183; 648.746

Токарев В.С., Шафранська О.Т., Беднарська О.Р.,
Воронов С.А., Вагенкнехт У.*, Грундке К.*
ДУ "Львівська політехніка", кафедра ОХ
*Інститут полімерних досліджень, м. Дрезден, Німеччина

ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ ДИСПЕРСНОГО ОКСИДУ КРЕМНІЮ МОДИФІКОВАНОЇ ОРГАНІЧНИМИ ПОЛІМЕРНИМИ СПОЛУКАМИ

© Токарев В.С., Шафранська О.Т., Беднарська О.Р., Воронов С.А.,
Вагенкнехт У.*, Грундке К.*, 2000

У роботі показано, що модифікація поверхні оксиду кремнію шляхом адсорбції поліфункціонального пероксидного олігомера з подальшим прищепленням полібутилакрилату призводить до дезагрегації частинок та гідрофобізації їх поверхні.

It was shown in the present work that modification of the silica surface via adsorption of polyfunctional peroxidic oligomer with successive grafting of poly(butyl acrylate) causes deaggregation of silica particles and their surface hydrophobization.

Полімерні композиційні матеріали набувають все ширшого використання і вважаються матеріалами майбутнього. Однак властивості композиційних матеріалів реалізуються не повною мірою через різницю у поверхневих енергіях дисперсної та неперервної фаз [1, 2], яка обумовлює агрегацію частинок наповнювача у полімерній матриці. Всебічне вивчення явища змочування на межі розділу фаз дозволяє науково обґрунтувати шляхи управління процесами міжфазної взаємодії, цілеспрямовано модифікувати дисперсню