

Одержано за удосконаленою методикою епоксид ріпакової олії, що виключає стадію використання токсичного розчинника, досліджено його хімічні показники та термічну стабільність. Показано, що даний епоксид є термічно стабільним в межах температур необхідних для процесу модифікації, також були проведені дослідження для підтвердження отриманих результатів стабільності епоксиду ріпакової олії

Ключові слова: епоксид, ріпакова олія, епоксидування, термічна стабільність, бітум, модифіковані бітуми

Получен эпоксид рапсового масла по усовершенствованной методике, исключающей стадию использования токсичного растворителя, исследованы его химические показатели и термическая стабильность. Показано, что данный эпоксид является термически стабильным в пределах температур, необходимых для процесса модификации, также были проведены исследования для подтверждения полученных результатов стабильности эпоксидового масла

Ключевые слова: эпоксид, рапсовое масло, эпоксидирование, термическая стабильность, битум, модифицированные битумы

УДК 665.636

ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЕПОКСИДУ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ ЯК МОДИФІКАТОРА ДЛЯ ДОРОЖНІХ БІТУМІВ

Ю. М. Гринчук
Аспірант*

E-mail: yura_gym@ukr.net

В. Л. Старчевський
Професор*

E-mail: vstarch@polynet.lviv.ua

М. В. Никипанчук
Професор

В. М. Гринчук

Кафедра хімічної технології переробки пластмас**

E-mail: lexus-ua@ukr.net

*Кафедра загальної хімії

**Національний університет "Львівська політехніка"
вул. Степана Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ

Оскільки нафтові бітуми, які використовуються для створення асфальтних покриттів не завжди відповідають високим стандартам якості, їх модифікують різноманітними модифікаторами, зокрема сіркою, полімерами, каучуками тощо. Вищезгадані модифікатори часто є дорогими (особливо каучуки, латекси і деякі полімери) і до того ж не випускаються промисловістю України. Ефективним способом підвищення якості дорожніх покриттів вважається застосування бітумів, модифікованих епоксидними сполуками [1], особливо на основі відновлювальної сировини, наприклад рослинних олій. Нами було встановлено, що модифікація дорожніх бітумів епоксидними сполуками вищих олефінів на основі відновлюваної сировини дозволяє покращити експлуатаційні характеристики дорожніх покриттів, причому в залежності від вмісту добавки і способу його введення можна отримати бітуми з різними властивостями [2]. Епоксидовані олії є ефективним і незамінним стабілізатором-пластифікатором ПВХ-матеріалів нетоксичного застосування, що отримали широке визнання і поширення в різних галузях промисловості - харчовій, медичній, будівельній, автомобільній та ін. [3]. Актуальним питанням є одержання епоксиду ріпакової олії як основної добавки при модифікації дорожніх бітумів.

2. Основна частина

2.1. Одержання епоксидованої ріпакової олії.

Найбільш поширеним способом отримання епоксидованих рослинних олій є їх епоксидування в середовищі мурашиної кислоти та перексиду водню [4]. Процес ведуть при температурі 60-80 °С в присутності толуолу. Основними недоліками способу є використання розчинника, що погіршує екологічні та технологічні характеристики процесу. Також до причин, що перешкоджають досягненню необхідного технічного результату, відноситься те, що потрібні великі кількості таких реагентів, як перексид водню та мурашина кислота.

Нами була удосконалена методика епоксидування ріпакової олії (ЕРО) [5], шляхом спрощення стадій процесу, а також виключенням із процесу використання розчинника [6].

Запропонований спосіб дозволяє інтенсифікувати процес (скоротити час процесу); забезпечує отримання епоксидованого продукту високої якості, а також скорочує кількість стадій, виключивши вакуумну відгонку та регенерацію толуолу. При цьому такі фізико-хімічні показники, як епоксидне число, йодне та бромне число залишаються без змін.

2.2. Дослідження термічної стійкості епоксиду.

Важливою технічною характеристикою епоксидів є термічна стійкість – здатність епоксиду не зміню-

вати свої властивості при нагріванні. Оскільки нами вивчається проблема модифікації бітумів епоксидними сполуками, отриманими з природної сировини, а саме епоксиду ріпакової олії, то нам особливо важливо знати інтервал температур, при якому модифікатор не змінить свої властивостей і буде стабільним. Термічну стабільність епоксидну ріпакової олії вивчали методом комплексного термогравіметричного та диференційно-термічного аналізу [7].

2.3. Комплексний термогравіметричний та диференційно-термічний аналіз.

Термічна стійкість зразка ЕРО досліджувалась на дериватографі Q-1500D системи Paulik-ERDEY в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ в атмосфері аргону. Маса зразка – 100 мг, чутливість за шкалою ТГ (термогравіметрична крива) складала 50 мг, чутливість за шкалою ДТА складала 100 мкВ. Результати досліджень наведені на рис. 1.

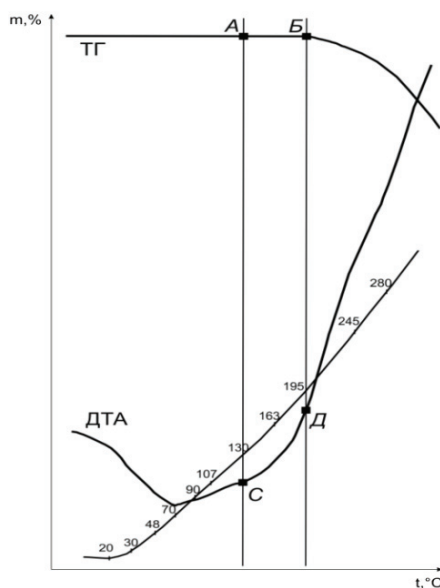


Рис. 1. Криві термогравіметричного та диференційно-термічного аналізу

В області температур $130\text{--}195\text{ }^\circ\text{C}$, (точки С і Д) за даними диференційно-термічного аналізу відбувались процеси, які супроводжувались виділенням тепла, що можливо пов'язане із розкладом епоксидних груп і частковою зшивкою ланцюгів в олігомери, що відповідає появі на кривій ДТА – екзотермічного ефекту (рис. 1). Цей процес не супроводжується виділенням легких продуктів розкладу і втратою маси на кривій ТГ (точки А і Б). При температурі вище $195\text{ }^\circ\text{C}$ на кривій ТГ спостерігається інтенсивна втрата маси, яка відповідає процесу інтенсивної термічної деструкції зразка, яка супроводжується появою яскравого екзотермічного ефекту на кривій ДТА.

Можна зробити висновок, що при нагріві ЕРО до $130\text{ }^\circ\text{C}$ він є термічно стабільним. Під час нагрівання вище $130\text{ }^\circ\text{C}$, проходить розклад епоксидних груп і частково зшивку ланцюгів в олігомери. Вище $195\text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається екзоефект із різкою втратою маси, що відповідає термодеструкції даного зразка.

Для підтвердження отриманих результатів стабільності ЕРО нами було досліджено ІЧ-спектри ріпакової олії та епоксиду ріпакової олії, при $20\text{ }^\circ\text{C}$ та $130\text{ }^\circ\text{C}$.

2.4. ІЧ-спектральний аналіз.

Інфрачервоні спектри отримані на спектрофотометрі SPECORD M-80, в діапазоні хвильових чисел $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, на тонких плівках.

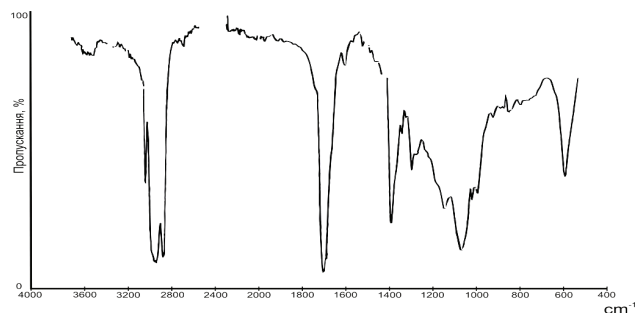


Рис. 2. ІЧ-спектр ріпакової олії при нормальних умовах

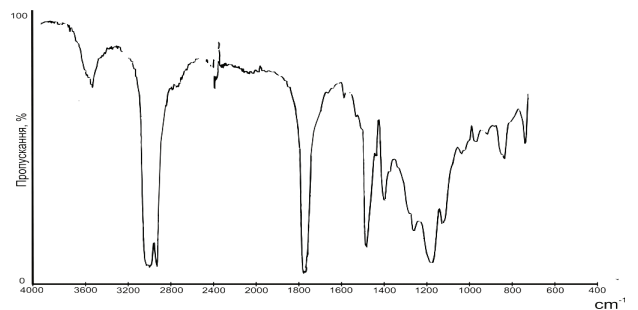


Рис. 3. ІЧ-спектр епоксиду ріпакової олії при $20\text{ }^\circ\text{C}$

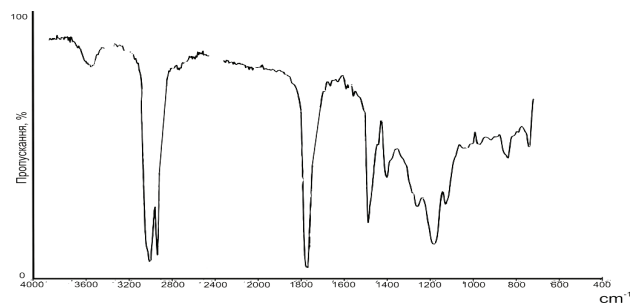


Рис. 4. ІЧ-спектр епоксиду ріпакової олії при $130\text{ }^\circ\text{C}$

Із наведених результатів дослідження ріпакової олії (рис. 2), спостерігається існування таких смуг поглинання ($-\text{CH}_3-$) груп при 2920 cm^{-1} , 2880 cm^{-1} та 1376 cm^{-1} , ($-\text{CH}_2-$) груп при 2856 cm^{-1} , 1236 cm^{-1} та 724 cm^{-1} , інтенсивні смуги на ділянці 2920 cm^{-1} , 2880 cm^{-1} , 2856 cm^{-1} , підтверджують наявність сильних внутрішньо молекулярних водневих зв'язків [8]. Смуга 1748 cm^{-1} сильної інтенсивності пов'язана з коливаннями ($\text{C}=\text{O}$) груп, смуга 1652 cm^{-1} відноситься до коливань ($-\text{C}=\text{C}-$), 1464 cm^{-1} – деформаційні коливання δ (CH_2) груп, 1164 cm^{-1} – відноситься до коливань $\nu_2 - \nu_2(\text{C}-\text{O}-\text{C})$; 1120 cm^{-1} відноситься до ($-\text{C}=\text{C}=\text{O}$), смуга 976 cm^{-1} вказує на коливання (OH) груп. Смуги поглинання валентних коливань $\text{C}=\text{C}$ ($\text{pC}=\text{C}$) при 1652 cm^{-1} слабкої інтенсивності і 976 cm^{-1} характерні для фрагмента $\text{RHC}=\text{CHR}$.

Для ЕРО при 20°C і 130°C (рис. 3, 4 відповідно), смуги 2856 см⁻¹, 1464 см⁻¹, 976 см⁻¹ для спектру ЕРО при 20°C співпадають з смугами для спектру РО. Спостерігаються піки 2928 см⁻¹ і 728 см⁻¹, які відповідають за (-CH₂-) групи, смуга 1560 см⁻¹, яка відповідає за СОО групи [9], якої не було на спектрі РО. Також можемо спостерігати смугу при 1740 см⁻¹ і смугу 1470 см⁻¹, які відповідають коливанням (C-O), (C=O) груп відповідно. Зник пік 1652 см⁻¹ який відповідає за (-C=C-) групи і 1120 см⁻¹ (-C=C=O). Смуги 1380 см⁻¹, 880 см⁻¹, можуть бути ідентифіковані як коливання C(CH₃)₃. Також можемо спостерігати появу смуги 824 см⁻¹, яка відповідає епоксидним групам, які відсутні в спектрі вихідної олії, і появились в результаті епоксидування олії [10].

Після нагрівання ЕРО до 130°C на ІЧ-спектрі (рис.4), у порівнянні зі спектром ЕРО при 130°C (рис.3) суттєвих змін не спостерігається. Смуга 824 см⁻¹, яка підтверджує наявність епоксидних груп, свідчить про термічну стабільність даного епоксиду на інтервалі температур 20-130°C.

3. Висновки

Аналізуючи отримані результати термогравіметричного та диференційнотермічного аналізів, а також ІЧ-спектроскопії, можна зробити висновки, що при нагріві ЕРО до 130°C він є термічно стабільним. При нагріванні вище 130 °C проходить розклад епоксидних груп і частково зшивка ланцюгів в олігомери. Вище 195°C спостерігається екзоэффект із різкою втратою маси, що відповідає термодеструкції даного зразка, що підтверджено ІЧ-спектроскопією і дає можливість використовувати ЕРО для модифікації дорожніх бітумів, так як модифікацію бітумів проводять при температурах 150-170 °C. Запропоновано спосіб епоксидування олії шляхом скорочення стадій процесу, а також виключенням із процесу використаня розчинника

Література

1. Гринчук, Ю.М. Епоксидні сполуки на основі ріпакової олії як модифікатори для дорожніх бітумів [Текст] / Гринчук Ю.М., Никипанчук М.В. // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. Львів 2011р. – №700. – С. 474-477.
2. Hrynchuk, Y.M. Modification road asphalt epoxide olefins higher based on renewable raw materials [Текст] / Hrynchuk Y.M., Nykurpanchuk M.V. // 15th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers Advances in Chemical and Mechanical Engineering. Poland, Gdansk-2012
3. Гринчук, Ю.М. Визначення епоксидного числа в бітумних композиціях [Текст] / Гринчук Ю.М., Чайківський О.В. // I Міжнародний молодіжний фестиваль наук "Хімія та хімічні технології". Матеріали I Міжнародної конференції молодих вчених (ССТ – 2010). Україна, Львів 2010. – С. 86.
4. Пиріг, О.Б. Епоксидування олій кислотою надоцтовою [Текст] / О.Б. Пиріг // Автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.04 Держ. університет "Львівська політехніка". – Львів, 2000. – 18 с.
5. Копач, Г.С. Вдосконалення технології отримання епоксидних пластифікаторів [Текст] / Копач Г. С. // дис. канд. техн. наук: 05.17.04 / Державний університет "Львівська політехніка". - Львів, 1996. - 124 с.
6. Гринчук, Ю.М. Удосконалення методики епоксидування ріпакової олії [Текст] / Гринчук Ю.М., Никипанчук М.В. // Матеріали десятої відкритої наукової конференції професорського-викладацького складу ІПМФН, Національний університет "Львівська політехніка", 2011.
7. Гринчук, Ю.М. Дослідження термічної стійкості епоксиду ріпакової олії [Текст] / Гринчук Ю.М., Гринчук В.М. // II Міжнародна конференція молодих вчених Chemistry and Chemical Technology-2011., 2011.
8. Dibbern, H.-W UV and IR Spectra Pharmaceutical Substances (UV and IR) and Cosmetic Excipients (IR) [Текст] / H.-W Dibbern, R.M. Muller, E. Wirbitzki // Editio Cantor Verlag Aulendorf, 2002.
9. Shagidullin, R. R. Atlas of IR spectra of organophosphorus compounds (Interpreted Spectrograms). [Текст] / Shagidullin R. R., Chernova A. V., Vinogradova V. S. and Mukhametov F. S. // Kluwer, Dordrecht, 1991. VII - 344 p.
10. Farhadyar, N. Synthesis and chracterization of inorganic-organic hybrid produced from tetraethoxysilane and epoxy-aromatic amine [Текст] / Farhadyar N., Rahimi A., and Ershad Langroudi A., // Macro 2004, IUPAC World Polymer Congress, Paris-France, 2004.