

ПІДВИЩЕННЯ СЕЛЕКТИВНОСТІ ПРОЦЕСУ ОКИСЛЯВАЛЬНОЇ
ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ РОСЛИННИХ ЖИРІВ В ГІДРОПЕРЕКИСНІ СПОЛУКИ

В.С.Антоник, канд. хім. наук,
Вінн. мед. ін-т,
А.С.Антоник, Т.В.Марчак, канд. хім. наук,
Г.В.Кравченко, асист.,
Вінн. держ. с.-г. ін-т

Окислювальна полімеризація лежить в основі багатьох процесів пилкоутворення різних лакофарбних матеріалів. Вона найбільш повно вивчена для одноатомних спиртів вищих жирних кислот і використовується як модель окислення рослинних жирів (Могилевич М.М., 1966; Могилевич Г.Е., 1975).

Доведено, що окислення протікає по ланциговому вільнорадикальному механізмові з утворенням гідроперекисних сполук (Могилевич Г.Е., 1976). Гідроперекисі, що утворяться в процесі окислення рослинних жирів, вступають в реакції співполімеризації з киснем, формуючи полімери по вільнорадикальному механізмові (Титинников Б.Н., 1959). Отже гідроперекисі відіграють велику роль в процесах окислювальної полімеризації рослинних жирів і впливають на якість пилкоутворюючих основ для різних лакофарбних матеріалів. Тому велике значення має підвищення селективності процесів окислювальної полімеризації рослинних жирів в гідроперекисі.

Промислові процеси одержання пилкоутворюючих основ шляхом окислення рослинних жирів існують до цього часу, а його проводять при високій температурі (150-180 С). В таких умовах селективність по гідроперекисних сполуках надзвичайно низька (0,01-0,04 моль/л), що погіршує якість лакофарбних матеріалів, а також має негативні екологічні наслідки. Нами були проведені експериментальні дослідження умов підвищення окислювальної полімеризації рослинних жирів в гідроперекисні сполуки. Експериментальні дані приведені в таблиці 1.

Аналіз даних, приведених в таблиці показує, що значного накопичення гідроперекисних сполук при окисленні рослинних жирів можна досягти:

а/ зменшуючи температуру до 60-100 С по ходу процесу поступово чи стрибкоподібно;

б/ примішуючи відповідні каталізатори.

Найбільш ефективним каталізатором в данному випадку виявляється хлорид заліза(III), а також сумісне використання хлориду заліза(III) з оксидом металів - алмінієм чи кремнієм.

1. Вплив температури, природи і концентрації катализатора на накопичення перекисних сполук при окисленні киснем (або повітрям) рослинних жирів.

Катализатор	Концентрація		Час на-копичення	Темпе-ратура, °С	Окислен-ня
	Імоль/л	Імоль/л			
	1	2	3	4	5
	1	2	3	4	5

Соняшкова олія

		-4			повітря
Хлорид заліза(III)	2. 10	0,65	240	60	- * -
		-5			
Хлорид заліза(III)	2. 10	0,53	180	80	- * -
- " -	- " -	0,48	180	90	- * -
- " -	- " -	0,34	180	100	- * -
Без катализатора		0,52	540	100	- * -
		-5			
Хлорид заліза(III)	2. 10	0,18	120	110	- * -
- " -	- " -	0,14	- " -	120	- * -
- " -	- " -	0,06	- " -	130	- * -
- " -	- " -	0,05	- " -	140	- * -
- " -	- " -	0,04	- " -	160	- * -
Без катализатора		0,03	- " -	160	- * -
		-5			
Хлорид заліза(III)	10	0,60	320	40-100	кисень
					далее 60
		-4			
Хлорид заліза(III)	10	0,58	300	50-100	- " -
					далее 60
		-4			
Хлорид заліза(III)	2. 10				

	1	2	3	4	5	6
		-4	0,62	120	100	- " -
Оксид алюмінію	2. 10					
		-4				
Хлорид заліза(III)	2. 10					
		-4	0,60	200	100	- " -
Оксид кремнію(IV)	2. 10					
		-4				
Ацетат марганцю(II)	2. 10	0,56	340	100	повітря	
Бавовняна олія						
Без каталізатора		0,52	550	100	кисень	
		-3				
Ацетат нікеля(II)	10	0,55	450	100	повітря	
		-4				
Ацетат кобальту(II)	10	0,48	360	- " -	- " -	
		-4				
Хлорид заліза(III)	2. 10					
		-4	0,65	70 ^g	- " -	кисень
Оксид сурьми(IV)	2. 10					
		-5				
Хлорид заліза(III)	2. 10					
		-5	0,62	180	100	кисень
Оксид сурьми(IV)	2. 10					
		-4				
Хлорид заліза(III)	2. 10					
		-4	0,45	80 ^g	100	- " -
Оксид магнію	2. 10					
		-4				
Хлорид заліза(III)	2. 10					
		-4	0,43	120	100	- " -
Оксид цинку	2. 10					

1	2	3	4	5	6
		-4			
Хлорид заліза(III)	2. 10	0,57	320	100	- " -
		-4			
Оксид заліза(III)	2. 10	0,40	180	100	повітря
		-4			
Хлорид заліза(III)	10	0,55	120	100	кисень
		-4			
- " -	2. 10	0,38	210	100	- " -
		-4			
- " -	2. 10	0,65	300	75	- " -
		-3			
- " -	10	0,35	360	60	- " -
		-5			
- " -	10	0,59	320	100	- " -

ЛІТЕРАТУРА

1. Могилевич М.М., Фролова Р.Д. Об ускорении пленкообразования масел и алкидов Лакокрасочные материалы и их применение. - 1966. - N 1. - С. 13-15.
2. Могилевич Г.Е. О превращении эфиров непредельных высших жирных кислот при термообработке Лакокрасочные материалы и их применение. - 1975. - N 1. - С. 75-78.
3. Могилевич Г.Е., Могилевич М.М. Окислительная полимеризация масел и алкидов при пленкообразовании Лакокрасочные материалы и их применение. - 1976. - N 3. - С. 36-38.
4. Авт. св. N 123648 (СССР). Способ цис-транс-изомеризации свободных радикалов ненасыщенных эфирных кислот или эфиров. Тютинников Б.Н., Богдан И.В. РЖХим. - 1959. - N 21. - С. 37.