

УДК 664.3:547

А.П. МЕЛЬНИК, докт. техн. наук;

О.М. ГЕТМАНЦЕВ, аспірант, НТУ “ХПІ”, м. Харків

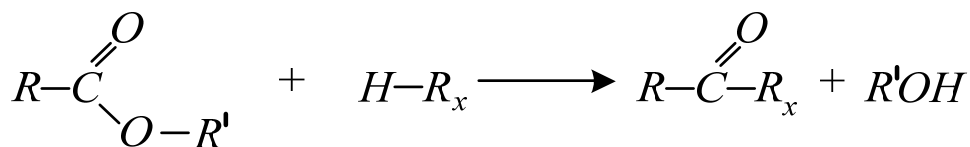
ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЇ АМІДУВАННЯ БДЖОЛИНОГО ВОСКУ

Досліджено характеристики бджолиного воску. Розглянута реакція взаємодії діетаноламіну з бджолиним воском при мольному відношенні реагентів 1:1 в інтервалі температур 473 – 513 К протягом двох годин. Визначено порядок реакції та основні термодинамічні параметри.

Composition of beeswax was investigated. Reaction of interaction of beeswax with diethanolamine with molar ratio 1:1 under temperature range 473-513K during two hours was examined. Order of reaction and basic thermodynamic parameters were determined. Adsorptive ability of obtained products of reaction was investigated.

Продукти на основі восків знаходять широке застосування в різних галузях виробництва як сировина, так і як допоміжні матеріали [1]. Вони мають велике значення у виробництві пакувальних матеріалів, друкарських фарб, фармації, парфумерній галузі та при одержанні змащувальних матеріалів [1,2]. Зокрема відомо,

що в косметичних засобах використовують суміші восків з жирними спиртами в складах губних помад, туші для вій і т.п. В Україні відсутні необхідні для цих виробництв жирні спирти і поверхнево-активні речовини. Разом з цим відомо [3,4], що при взаємодії ефірів гліцерину і жирних кислот з амінами утворюються азотовмісні поверхнево-активні речовини, але відсутні дані щодо взаємодії амінів з восками, які за своєю природою є високомолекулярними естерами. Амідування, наприклад діетаноламіном восків, можна відобразити наступною реакцією:



де R - $-C_{31}H_{63}$;
 R_x - $-N-(CH_2-CH_2-OH)_2$;
 R' - $-C_{16}H_{33}$.

Продуктами цієї реакції є поверхнево-активні діетаноламіді жирних кислот, жирні спирти, які знаходяться у присутності залишків восків. Тому дослідження такої реакції, яка дозволить отримувати суміші зразу трьох компонентів є актуальними.

В зв'язку з цим мета роботи полягає у вивченні кінетики реакції взаємодії діетаноламіну (ДЕА) з бджолиним воском, як моделі рослинних восків.

В дослідженні використано бджолиний віск з наступними характеристиками: вміст вологи – 0,54 %, молекулярна маса (М) – 701,3 г/моль, ефірне число – 81 мг КОН/г, кислотне число – 15,1 мг КОН/г, температура топлення – 72°C.

Реакцію досліджено за змінами концентрації аміну при температурі 473 – 513 К в реакторі ідеального змішування, який обладнано обігрівальним елементом, автоматичним підтриманням температури з похибкою $\pm 0,2^\circ\text{C}$, шляхом відбирання зразків реакційних мас через заданий проміжок часу. Поточні концентрації вихідного аміну визначено титруванням зразків реакційних мас 0,1 Н соляною кислотою [5]. Концентрації аміну, який вступив у реакцію перераховано у ступінь його перетворення в аміді.

Кінетичні залежності ступеня перетворення ДЕА в аміді при мольному відношенні реагентів 1:1 приведено на рис. 1.

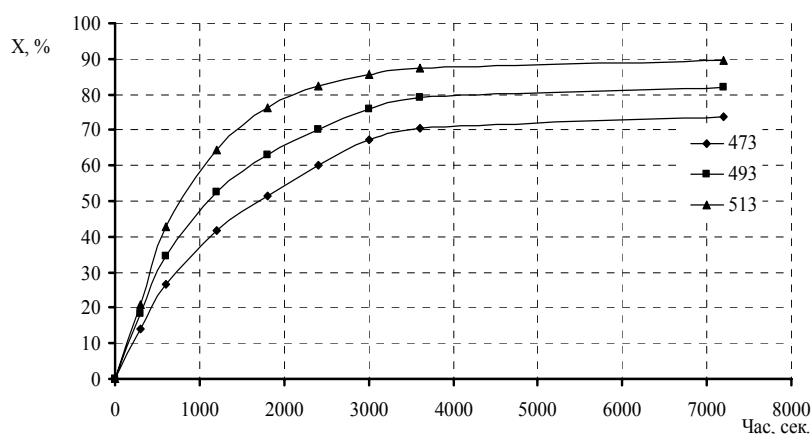


Рис. 1 – Залежності ступеня перетворення X діетаноламіну в аміді при мольному відношенні реагентів 1:1 від температури і часу реакції

З одержаних залежностей з'ясовано, що ступінь перетворення аміну плавно зростає впродовж ~1 години протікання реакції при всіх досліджених температурах. Подальше збільшення часу реакції до 2 годин приводить до зміни ступеня перетворення всього на 2 – 3 %. В той же час збільшення температури на 20°C зумовлює збільшення ступеня

перетворення на ~10 %. Досягнута в таких умовах ступінь перетворення становить ~90%.

Встановлено, що залежності (рис. 1) лінеаризуються згідно [6] в координатах реакцій другого порядку $Kt = f(\tau)$ (рис.2) з коефіцієнтами апроксимації (R^2) > 0,99.

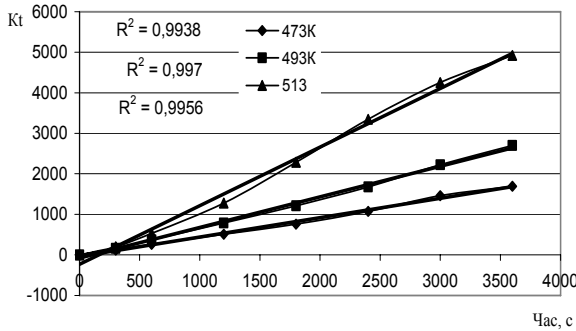


Рис. 2 – Залежність Kt від часу для реакції взаємодії восків з діетаноламіном

Тому можна стверджувати, що досліджувана реакція є реакцією другого порядку. За кутом нахилу прямих до осі τ визначено константи швидкості реакції. На основі знайдених констант швидкостей реакції розраховано термодинамічні параметри – енергію активації, ентальпію, ентропію, які наведено у табл. 1.

Одержані результати свідчать про те, що константи швидкості реакції взаємодії ДЕА і воску змінюються в межах $4,27 \cdot 10^{-2} - 14,45 \cdot 10^{-2}$, що свідчить про те, що ця реакція протікає повільніше, ніж реакція взаємодії ДЕА з триацилгліцеринами соняшникової олії [3,4].

Таблиця 1

Константи швидкості та термодинамічні параметри для реакції взаємодії воску з діетаноламіном

Температура (Т), К	Константи швидкості реакції, $k \cdot 10^{-2}, c^{-1}$	E_a , кДж/моль	H_a , кДж/моль	S_a , Дж/моль·К	k_0
473	4.77	40,91	-5,82	-205,66	1338,10
493	7.54				
513	14.45				

Продукти, які отримані за реакцією амідкування бджолиного воску при температурах 473 – 513 К досліджено як емульгатори у системі олія-вода при їх концентраціях 0,25; 0,5; 1 % у порівнянні з моноацилгліцеринами пальмової олії (МГД) з $t_{пл.} = 65$ С. (рис. 3)

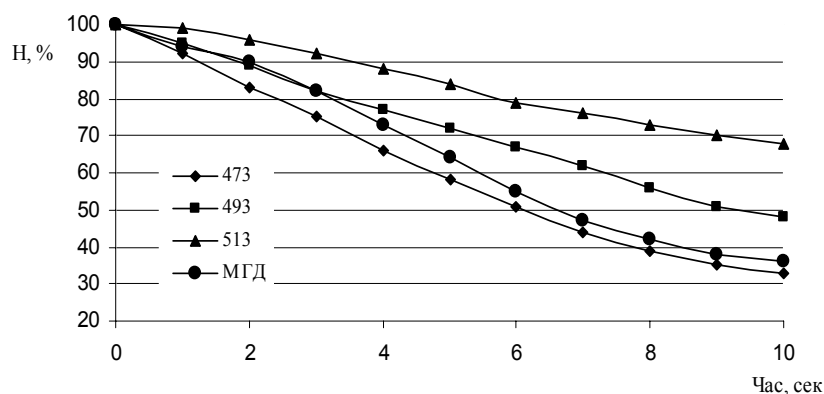


Рисунок 3 – Залежність висоти емульсії від часу для продуктів реакції у порівнянні з МГД пальмової олії.

З рис. 3 видно, що продукти реакції, які одержані при температурах 493 та 513 К є більш ефективними емульгаторами, ніж моноацилгліцерини пальмової олії, а продукти, які отримані при температурі 473 К не поступаються за емульгуючою здатністю моноацилгліцеринам пальмової олії. Тому отримані продукти амідкування бджолиних восків можуть бути використані як замітники воску у різних галузях.

Висновки:

1. Амідуванням бджолиного воску ДЕА отримано суміш компонентів – діетаноламідів жирних кислот, жирні спиртів і восків.
2. Дослідженням кінетики реакції амідування восків, встановлено, що максимальний ступінь перетворення спостерігається впродовж ~ 1 години.
3. Порівняння одержаних кінетичних і термодинамічних параметрів амідування восків з параметрами реакції взаємодії ДЕА з триацилгліцеридами свідчить про те, що реакція амідування восків протікає повільніше.
4. Емульгуюча здатність одержаних продуктів реакції вища ніж ніж моноацилгліцеринів.

Список літератури: 1. *Ивановский Л.В.* Энциклопедия восков. Воски и их важнейшие свойства. – Ленинград, 1956. – С. 17 – 35. 2. *Локтев С.М., Клименко В.Л., Камзолкин В.В. и др.* Высшие жирные спирт. – Москва, 1970. – С. 48 - 52. 3. *Мельник А.П., Матвеева Т.В.* Дослідження кінетики утворення похідних алкілкарбонамідів із жирів // Вісник ХДПУ. 1999. Вип. 33. С. 46-48. 4. *Мельник А.П., Матвеева Т.В.* До питання дослідження кінетики утворення похідних алкілкарбонамідів із жирів // Вісник ХДПУ. 1999. Вип. 90. С. 66-68. 5. *Мельник А.П., Папченко В.Ю., Гетманцев А.М.* Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2008. – № 10. С. 28 – 32. 6. *Піх З.Г.* Теорія хімічних процесів органічного синтезу: Навч. посіб. – Львів: НУ "Львівська політехніка", 2002. – С.214 - 234.

Поступила до редколегії 00.00.2009