

## СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

В последние 20–25 лет был накоплен огромный материал по эпексидированию продуктов растительного и животного происхождения, а также их производных. Объектом исследования, как правило, являются растительные масла (РМ), ненасыщенные жирные кислоты и их производные (алкиловые эфиры жирных кислот) [1, 2].

Надмуравьиная кислота – один из самых распространённых эпексидирующих агентов, который используется в промышленности. Она получается непосредственно в процессе эпексидирования в водных растворах муравьиной кислоты и пероксида водорода (*in situ*).

Процесс проводят в двухфазной водно-органической системе. Сначала в водной фазе происходит кислотнo-каталитическое образование надмуравьиной кислоты (НМК) из растворов муравьиной кислоты и пероксида водорода, как в присутствии катализатора [3, 4], так и без него. Далее НМК, в силу структурных особенностей, образует стабильную циклическую форму, переходит в органическую фазу, [5] где происходит электрофильная атака надкислоты на двойную связь органического соединения [6].

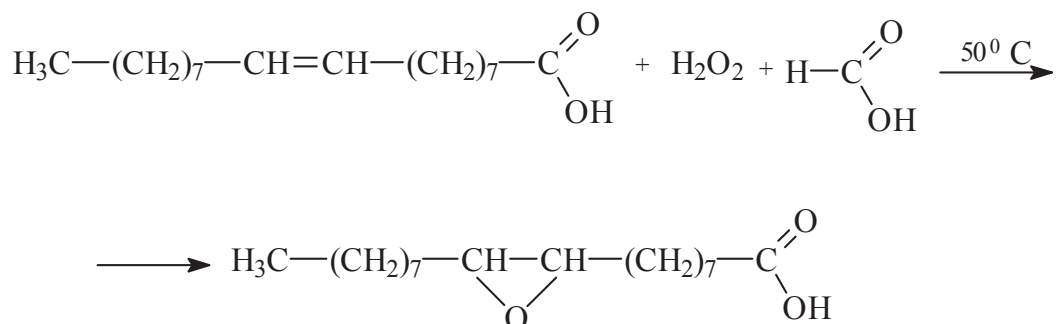
Широкое применение в шинной промышленности находят и продукты переработки РМ – жирные кислоты [7].

Синтез проводили, используя водные растворы муравьиной кислоты и пероксида водорода.

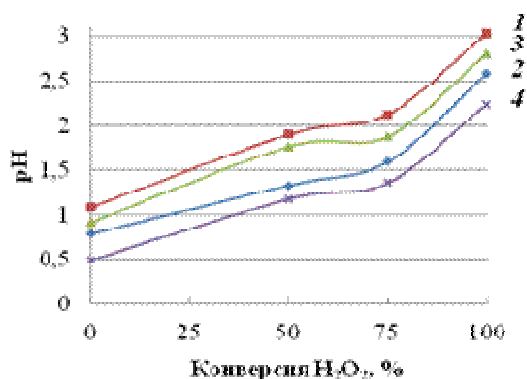
Реакцию проводили в трёхгорлом стеклянном цилиндрическом реакторе (250 мл), снабжённом обратным холодильником, термометром и пробоотборником. Необходимую температуру поддерживали с помощью водного термостата. Условия при эпексидировании:  $T=65^{\circ}\text{C}$ , мольные соотношения реагентов –  $[>\text{C}=\text{C}<] : [\text{H}_2\text{O}_2] = 1 : 1,2$ . Сначала в реактор загружали муравьиную кислоту (уксусную кислоту), затем при достижении определённой температуры добавляли раствор пероксида водорода. За начало реакции принимали момент ввода в реактор рассчитанного количества пероксида водорода. В данной работе в качестве объекта эпексидирования была использована коммерчески доступная техническая олеиновая кислота (ОК), содержащая ди- и триеновые жирные кислоты (олеиновая – 60,2%, линолевая – 21,2%, линоленовая – 7,0% масс.). О ходе реакции судили по изменению концентрации пероксида водорода

да в реакционной массе. Реакция велась до полной конверсии пероксида водорода.

Целевая реакция протекает в двухфазной системе и описывается следующей схемой:



Влияние температуры и конверсии пероксида водорода на pH водной фазы представлено на рисунке 1.



**Рисунок 1 - Влияние температуры и конверсии пероксида водорода на pH водной фазы:**  
 1 – 1:1,1, T=25°C; 2 – 1:1,2, T=65°C;  
 3 – 1:1,5, T=25°C; 4 – 1: 2,5 T=65°C.

Анализируя рис. 1 можно отметить, что по мере расходования пероксида водорода pH водной фазы постепенно растет, при этом большое влияние на кислотность среды оказывает температура.

**Таблица - Влияние соотношения [ $\text{>C=C<} \text{>}$ ] : [ $\text{H}_2\text{O}_2 \text{>}$ ] на показатели процесса и характеристики продукта**

Мольное соотношение [ $\text{>C=C<} \text{>}$ ]:[ $\text{H}_2\text{O}_2 \text{>}$ ]	Время реакции, часов	Конверсия ДС, %	СЭ, %	СГ, %	ЭЧ, %	ЙЧ, г I <sub>2</sub> /100 г
1:1,1	5,0	79,3	78,1	1,1	6,31	25,0
1:1,2	10,5	90,3	80,7	7,6	6,50	10,3
1:1,5	15,0	97,3	73,1	21,7	6,03	0,9

Продукт эпоксидирования технической олеиновой кислоты в этой рецептуре, в целом, проявил себя как эффективный активатор вулканизации, обеспечивающий хорошую кинетику вулканизации, при этом он оказывает положительное влияние на когезионную прочность резиновой смеси.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зелёная химия в России: сб. науч. тр. / Издательство Московского университета; под ред. В. В. Лунина, П. Тундо, Е. С. Локтевой. М.: Изд-во МГУ, 2004. 231 с.
2. Abdullah B. M., Salimon J. Epoxidation of vegetable oils and fatty acids: catalysts, methods and advantages // *Journal of Applied Sciences*. – 2010. – P. 1–10.
3. Turco R., Vitiello R., Russo V. et al. Selective epoxidation of soybean oil with performic acid catalyzed by acidic ionic exchange resins // *Green Process Synthesis*. –2013. – Vol. 2. – P. 427–434.
4. Bach R. D., Canera C., Winter J. E. et al. Mechanism of Acid-Catalyzed Epoxidation of Alkenes with Peroxy Acids // *The Journal of Organic Chemistry*. –1997. – Vol. 62. – P. 5191–5197.
5. Derawi D., Salimon J., Ahmed W. A. Preparation of Epoxidized Palm Olein as Renewable Material by Using Peroxy Acids // *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*. – 2014. – Vol. 18. – № 3. – P. 584–591.
6. Милославский Д.Г., Рахматуллина А.П., Ахмедьянова Р.А., Халяпов Р.М., Ликумович А.Г. Освоение опытно-промышленного производства эпоксидированного растительного масла // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. №5. С. 138-142.
7. Милославский Д.Г., Черезова Е.Н., Ахмедьянова Р.А., Ликумович А.Г. Эпоксидирование технической олеиновой кислоты пероксидом водорода на пероксофосфатовольфраматной каталитической системе, образующейся *in situ* // *Бутлеровские сообщения*. 2012. №3. Т.29. С. 72-78.